

AVALIAÇÃO DE MULTIRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS E QUALIDADE DAS ÁGUAS EM MUNICÍPIOS DO RIO GRANDE DO SUL

**Jaqueline Kin
Ramiro Pereira Bisognin
Danni Maisa da Silva
Robson Evaldo Gehlen Bohrer
Liziara da Costa Cabrera
Endi Adriano Fures**

RESUMO

A aplicação excessiva de agrotóxicos tem ocasionado à contaminação de corpos d'água e problemas de saúde à população. Logo, objetivou-se avaliar a presença de multiresíduos de agrotóxicos e a qualidade das águas utilizadas para abastecimento público em dois municípios do Estado do Rio Grande do Sul. Realizado em Santo Ângelo e Cândido Godói, foram coletadas amostras de água na nascente, no ponto de captação e após o tratamento de ambos os municípios para avaliação da presença de 23 ingredientes ativos de agrotóxicos, por meio de CLAE-EM, bem como a qualidade da água a partir de parâmetros físico-químicos e microbiológico. Quanto aos agrotóxicos, detectou-se a presença de atrazina e ciproconazol na nascente, no ponto de captação e na água de abastecimento público do município de Santo Ângelo, além de penoxsulam no ponto de captação e na água de abastecimento do mesmo município. A atrazina também foi detectada no ponto de captação e na água de abastecimento de Cândido Godói, enquanto que o ciproconazol foi detectado somente na água de abastecimento. Em relação aos parâmetros físico-químicos e microbiológico, os resultados estão de acordo com as legislações CONAMA Nº 357/05 para águas superficiais e Portaria GM/MS Nº. 888/2021 para águas de abastecimento humano, após tratamento convencional. Assim, evidencia-se a importância do monitoramento das águas na região, em virtude da vocação agrícola e utilização de agrotóxicos.

Palavras-chave: Agroquímicos. Poluentes emergentes. Nascentes. Água para consumo humano.

EVALUATION OF MULTIRESIDUES OF AGROTOXICS AND WATER QUALITY IN MUNICIPALITIES OF RIO GRANDE DO SUL

ABSTRACT

The excessive application of pesticides has caused the contamination of water bodies and health problems for the population. Therefore, the objective was to evaluate the presence of multi-residues of pesticides and the quality of water used for public supply in two municipalities in the State of Rio Grande do Sul. Conducted in Santo Ângelo and Cândido Godói, water samples were collected at the source, at the catchment point and after treatment in both municipalities to assess the presence of 23 active ingredients of pesticides, through HPLC-EM, as well as the quality of water from physical-chemical and microbiological parameters. As for pesticides, the presence of atrazine and cyproconazole was detected in the source, at the collection point and in the public water supply of the municipality of Santo

Ângelo, in addition to penoxsulam at the collection point and in the supply water of the same municipality. Atrazine was also detected at the catchment point and in the supply water of Cândido Godói, while cyproconazole was detected only in the supply water. Regarding the physical-chemical and microbiological parameters, the results are in accordance with CONAMA legislation N° 357/05 for surface waters and Ordinance GM/MS N°. 888/2021 for human supply water, after conventional treatment. Thus, the importance of monitoring the waters in the region is evident, due to the agricultural vocation and use of pesticides.

Keywords: Agrochemicals. Emerging pollutants. Springs. Water for human consumption.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil ocupa a quarta posição na produção mundial de grãos, como arroz, cevada, milho, soja e trigo, atrás de Estados Unidos, China e Índia, apesar de ser considerado o maior produtor e exportador de soja, com 50% do comércio mundial (FAO, 2021). Para a safra de 2023/2024, a produção nacional de grãos é estimada em 312,3 milhões de toneladas (CONAB, 2024). Diante desta aptidão agrícola, o país também se destaca pelo uso de agrotóxicos para o controle de pragas, doenças e plantas invasoras nas áreas agricultáveis (FAO, 2020), uma vez que o método químico de controle de pragas tem efeito expedito quando comparado com os demais (ZAREI-CHOGHAN et al., 2022).

Esses compostos são amplamente utilizados de acordo com a praga que controlam, sendo mais empregados os inseticidas, herbicidas e fungicidas (PARANÁ, 2018). Dentre os inseticidas, destaca-se o grupo químico dos organofosforados (OPs), comumente utilizado em commodities agrícolas para controlar insetos.

Embora o desenvolvimento agrícola seja necessário para alcançar altos rendimentos na

produção de alimentos, existem consequências não intencionais e indesejáveis para a vida humana e para o meio ambiente. Uma das consequências ambientais da utilização excessiva de agroquímicos é a poluição de recursos hídricos superficiais e subterrâneos, que pode ser desencadeada, principalmente, pela deriva de pesticidas, lixiviação e carreamento de compostos por escoamento superficial durante as chuvas, erosão de solos contaminados e descarte inadequado de embalagens no ambiente (EL-NAHAL; EL-NAHAL, 2021; ZAREI-CHOGHAN et al., 2022). Uma vez expostos a resíduos de inseticidas organofosforados, os organismos costumam apresentar resposta tóxica aguda, podendo sofrer com efeitos neurotóxicos, complicações cardíacas, insuficiência respiratória e até morte (LIM, BOLSTAD, 2019; LOCKRIDGE; SCHOPFER, 2020; EL-NAHAL; EL-NAHAL, 2021; DARA, DRABOVICH, 2023).

Face ao crescente conhecimento dos efeitos tóxicos de inúmeras substâncias químicas, e dos riscos potenciais da exposição a tais substâncias via ingestão de água, a preocupação com sua qualidade tem aumentado, e apesar de existirem estações de tratamento de água (ETAs) para torna-las adequadas ao consumo humano

com menor risco à saúde pública, a eficiência de remoção de agrotóxicos nos processos convencionais de tratamento não é suficiente (MEKONEN et al., 2016; DING et al., 2019; ZHANG et al., 2019).

Um estudo realizado na ETA da cidade de Behbahan, no Irã, revelou que 50% do total dos agrotóxicos removidos no processo de coagulação-floculação ficaram acumulados no lodo, o qual é, muitas vezes, lançado no meio ambiente sem nenhum tratamento e, com o tempo, retornam às águas superficiais (KALANTARY; BARZEGA; JORFIC, 2022). Destaca-se, ainda, a fragilidade dos sistemas, pois, geralmente, em países em desenvolvimento os micropoluentes não são investigados e quantificados nas ETAs. Embora haja evidências da presença de agrotóxicos nas águas de consumo humano de vários países, estudos sobre a detecção e quantificação destes são limitados (ZHANG et al., 2019; WIRSCHING et al., 2020; KALANTARY; BARZEGA; JORFIC, 2022), o que justifica a realização de pesquisas com essa finalidade em diferentes matrizes ambientais.

Nesse sentido, há uma grande diversidade de técnicas disponíveis para realizar a detecção e quantificação de micropoluentes em água. Um dos métodos modernos de determinação de agrotóxicos é a Extração em Fase Sólida, seguida da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas, que apresenta vantagens como rapidez, alta seletividade, sensibilidade e eficiência para a detecção de agrotóxicos (KHOSROWSHAHI et al., 2022; LUCCI et al., 2022; FU et al., 2022).

Aproximadamente 377.176 toneladas de agrotóxicos foram utilizadas no período de um ano (2019-2020) no Brasil para o controle de

pragas no setor agrícola, tornando-o segundo maior consumidor de agrotóxicos, atrás somente dos Estados Unidos (FAO, 2020). O destaque no cenário mundial sobre o uso dessas substâncias traz consigo inúmeras preocupações, dentre elas os riscos aos ecossistemas e à saúde humana, devido os efeitos adversos, tais como perturbação endócrina, teratogenicidade, genotoxicidade, problemas no sistema nervoso e sistema reprodutivo, incluindo má formação de fetos e cânceres (EL-NAHAL; EL-NAHAL, 2021; KALANTARY; BARZEGA; JORFIC, 2022).

Diante deste contexto de ampla utilização de agrotóxicos, possibilidade de contaminação de corpos d'água e ingestão de micropoluentes, bem como demais riscos aos ecossistemas aquáticos e à saúde pública, o presente estudo buscou avaliar a presença de multiresíduos de agrotóxicos e a qualidade das águas utilizadas para abastecimento público em dois municípios do estado do Rio Grande do Sul (RS).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Área de estudo

O estado do RS é composto por 497 municípios, distribuídos em sete mesorregiões, e nove regiões funcionais de planejamento, em que os municípios de estudo, Santo Ângelo e Cândido Godói, pertencem à mesorregião noroeste Rio-grandense e às regiões funcionais das missões e da fronteira noroeste, respectivamente (SECRETARIA DE PLANEJAMENTO, GOVERNANÇA E GESTÃO, 2021).

A definição dos municípios de estudo se deve a carência de pesquisas de detecção e quantificação de agrotóxicos, e por apresentarem características semelhantes, levando-se em consideração as commodities cultivadas, economia, geologia, proximidade e o abastecimento público realizado por fonte de água superficial com tratamento convencional. Ademais, a região noroeste do RS apresenta alto índice de incidência de câncer, tendo sido associada ao uso de agrotóxicos no estudo de Jobim et al. (2010). Tal associação está fundamentada na economia da região, que concentra a produção das monoculturas de soja, milho e trigo. Os autores verificaram maior prevalência de mortalidade por neoplasias na microrregião de Ijuí quando comparada com as demais registradas no Estado e no País, o que pode estar relacionado ao efeito bioacumulativo dos agrotóxicos.

O município de Santo Ângelo/RS possui população estimada de 76.917 habitantes em 2022, em uma área territorial de 679,34 Km² (IBGE, 2022a), sendo que 47.359 hectares correspondem a estabelecimentos agropecuários (IBGE, 2017). A região das Missões possui uma base econômica voltada à agropecuária, em que se destacam a pecuária, além do cultivo de grãos, como soja (27.585 hectares), seguido por trigo (9.244 hectares) e milho (4.335 hectares) (IBGE, 2017). Em relação ao abastecimento de água, este é realizado pela companhia estadual de saneamento, que opera duas ETAs, sob o processo convencional de tratamento de água superficial, composto por floculação, decantação, filtração, desinfecção e fluoretação. O Arroio Itaquarinchim é o principal manancial de captação de água para abastecimento humano no

município, e suas nascentes estão localizadas na zona rural, próximas a lavouras agrícolas.

O município de Cândido Godói possui população estimada de 6.294 habitantes em 2022 e uma área territorial de 247,047 Km² (IBGE, 2022b), dos quais 78,70% é destinada à agropecuária (IBGE, 2017), voltada a produção de grãos, com destaque para a soja (10.500 hectares), milho (7.800 hectares) e trigo (3.750 hectares) (IBGE, 2007). O abastecimento de água no perímetro urbano também é realizado pela companhia estadual de saneamento, por meio de uma ETA, onde é realizado o tratamento convencional da água bruta captada do Arroio Pessegueiro, cuja nascente se localiza na área rural do município (CÂNDIDO GODÓI, 2022). O município ainda utiliza a água de dois poços artesianos para complementar o abastecimento, após tratamento simplificado.

2.2 Coleta, preservação e amostragem das águas

As coletas de água foram realizadas no mês de setembro de 2022, durante o inverno. Em cada município foram coletadas amostras em três pontos, sendo o primeiro na principal nascente do curso hídrico utilizado para abastecimento da população, o segundo no ponto de captação de água da companhia de abastecimento e o terceiro logo após o tratamento, em torneiras de espaços públicos.

Os procedimentos de coleta e preservação de amostras de água foram padronizados e realizados conforme Norma Técnica nº 9.898/1987 (ABNT NBR, 1987), bem como Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras elaborado pela Agência Nacional de Águas (ANA) e Companhia de Saneamento do

Estado de São Paulo (CETESB, 2011). As amostras de água bruta e tratada foram coletadas e armazenadas, sob refrigeração a 4 °C, em frascos de vidro âmbar devidamente higienizados e ambientalizados para análise dos parâmetros físico-químicos e coletadas em frascos de plástico esterilizados, para análise microbiológica.

2.3 Preparação, detecção e quantificação dos agrotóxicos

A preparação das amostras, detecção e separação cromatográfica foram realizadas no Laboratório de Química Instrumental da Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Cerro Largo/RS, buscando obter a melhor detectabilidade para cada composto analisado. Foi utilizado um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência, da marca Shimadzu LC-MS 2020 (São Paulo, Brasil), com fonte de ionização por Ionização por Electrospray (ESI), acoplado à Espectrometria de Massas (CLAE-EM) do tipo Quadrupolo, e sistema de aquisição de dados LabSolutions® (São Paulo, Brasil).

Visando evitar a presença de compostos que interferissem na análise e saturassem os cartuchos no momento da extração em fase sólida (SPE), foram filtrados 250 mL de cada amostra, de água bruta e tratada, utilizando membranas inertes. Após a filtração, as amostras foram acondicionadas em balões volumétricos de 250 mL e acidificadas a pH $3,0 \pm 0,1$, utilizando-se ácido fosfórico 50% padrão analítico (PA). O volume de 250 mL foi definido a partir de estudos prévios de volume de quebra.

Depois de filtradas, as amostras foram submetidas à técnica SPE para separação líquido-

sólido, remoção de compostos indesejados e concentração das amostras complexas, a partir da sorção por meio de uma fase sólida (MACIEL-SILVA et al., 2022). Deste modo, a fim de isolar os agrotóxicos da água em um sorvente, foram preparadas todas as alíquotas em balões volumétricos de 250 mL para iniciar a extração em cartuchos C18 (Supelclean ENVI-18 SPE, 500 mg). A ativação do sorvente foi realizada a partir da adição de duas soluções: 3 mL de metanol e 3 mL de água ultrapura acidificada a pH 3 com ácido fosfórico. As alíquotas de 250 mL foram percoladas pelo cartucho, com velocidade constante, controlada por bomba à vácuo no sistema *manifold* marca Phenomenex® (Torrance, Califórnia/EUA), conectado a um kitassato. Para a eficiência do sistema foi necessário que a passagem das amostras ocorresse em 10 mL min⁻¹, efetivando a melhor interação entre a amostra e o cartucho.

Após a percolação, os cartuchos foram envelopados com papel alumínio, identificados e acondicionados no refrigerador até o momento da eluição. Na sequência, foi adicionado 1 mL de metanol em cada cartucho e realizado a sua percolação com auxílio da bomba à vácuo. O mesmo processo foi repetido, para a coleta de 2 mL de amostra, desta maneira os analitos de interesse adsorvidos na coluna dos cartuchos foram removidos e passaram para o meio líquido. Posteriormente, este volume de 2 mL foi armazenado em *vials* para análise cromatográfica, juntamente com os brancos constituídos de metanol.

A operação do CLAE-EM ocorreu com o emprego de uma coluna analítica Agilent Poroshell EC-18 50 mm x 3 µm, com porosidade de 3 x 50 mm, 2,7 µm. A temperatura do forno

da coluna foi estabilizada em 30 °C e a fase móvel foi composta por uma mistura binária de água ultrapura (A) e metanol (B), ambos com ácido fórmico 0,1% e formiato de amônia 5 mmol L⁻¹. O modo de eluição seguiu um comportamento em gradiente a vazão de 02 mL min⁻¹, iniciando com 90% de A, cuja condição retorna e é mantida no último minuto de corrida, perfazendo um total de 13 minutos, como descrito por Frank (2019). Ao todo, foram analisados 23 princípios ativos de agrotóxicos nas amostras de água.

O método de operação foi validado com base no documento DOQ-CGCRE-008, do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO, 2018), a partir do qual foram analisados os parâmetros seletividade, linearidade e faixa de trabalho, precisão, exatidão, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), como realizado e descrito por Frank (2019), na validação do método. As características dos princípios ativos é apresentada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2019).

2.4 Análises físico-químicas e microbiológicas

Os seguintes parâmetros foram analisados em triplicata, conforme *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2005): Absorvância (λ - 254nm) (método 5910b), Coliformes totais (P/N ⁽²⁾) (método SM 9221 C), Condutividade elétrica (μ S m⁻¹) (método 2510 B), Cor aparente (uH) (método 2130), *Escherichia coli* (P/N ⁽²⁾) (método SM 9221 C), Nitrogênio amoniacal (mg L⁻¹) (método 4500-NH₃ C), Potencial Hidrogeniônico (método

4500), e Turbidez (uT) (método 2130), enquanto que Fósforo total (mg L⁻¹) foi realizado com base na Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 12772 (ABNT, 1992). Os resultados expressam os valores médios obtidos para cada parâmetro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente estão apresentados os dados de detecção e quantificação dos agrotóxicos em comparações com as legislações de potabilidade, classificação das águas superficiais no Brasil e com informações destacadas pela literatura. Na sequência são apresentados os resultados dos parâmetros de caracterização físico-química e microbiológica das águas.

3.1 Detecção e quantificação dos agrotóxicos nas águas

De 23 compostos analisados nas amostras, 20 não foram detectados, conforme resultados apresentados na Tabela 1. Os resultados foram divididos em termos de multiresíduos de agrotóxicos: detectados e não quantificados (<LOQ) e; detectados e quantificados (LOQ).

3.3.1 Multiresíduos de agrotóxicos detectados e não quantificados

Para o município de Santo Ângelo detectou-se, entre os agrotóxicos analisados, o penoxsulam na amostra de água bruta coletada no ponto de captação da companhia de abastecimento e também na água tratada, porém abaixo do Limite de Quantificação do Método

(<LOQ). Trata-se de um herbicida seletivo recomendado para o controle de plantas pré e pós-emergentes de algumas gramíneas, ciperáceas e ervas daninhas de folhas largas (IUPAC, 2022). A presença desse agrotóxico nas amostras, exceto na nascente, pode estar relacionada aos cultivos agrícolas nas áreas a montante do local de captação de água. Ressalta-se que o uso frequente do penoxsulam, além de afetar a qualidade do solo e dos recursos hídricos, representa riscos ecológicos para organismos não-alvo, como a fauna do solo, organismos aquáticos e seres humanos que utilizam o recurso hídrico para sobrevivência (LI et al., 2022). Ademais, a detecção na amostra de água tratada comprova que o processo de tratamento utilizado não é capaz de realizar a remoção deste composto.

Tanto a Resolução CONAMA Nº 357/05, quanto a Portaria GM/MS Nº 888/2021, não estabelecem valores orientadores para presença de penoxsulam em águas de corpos hídricos superficiais e de abastecimento público, respectivamente.

O estudo realizado por Patetsini et al. (2013) demonstrou que a aplicação de penoxsulam, em concentrações ambientais, causa efeitos adversos em mexilhões, dentre eles estresse oxidativo e anormalidades lisossômicas. Já experimentos de campo mostraram que a meia-vida do composto em diferentes solos varia de 3 a 28 dias, e o resíduo inicial no solo foi de 0,44 a 0,95 mg/kg quando aplicado a 0,5 e 1 mg/kg (LI et al. 2022).

Para as amostras coletadas no município de Cândido Godói, não houve a detecção de multiresíduos de agrotóxicos abaixo do LOQ.

Devido à dificuldade de encontrar estudos específicos dos riscos diretos aos seres humanos, realizou-se abordagem sobre o grupo químico dos princípios detectados. A exposição direta ou indireta aos organofosforados, pode causar efeitos agudos, dentre eles ataques de pânico, câibras, tonturas, problemas de visão, náuseas, dores de cabeça e erupções cutâneas, entre outros, enquanto os impactos decorrentes da exposição prolongada são caracterizados por efeitos reprodutivos, distúrbios sanguíneos e nervosos, alterações genéticas, e deficiências congênitas, entre outros (ORE et al., 2023).

3.1.2 Multiresíduos de agrotóxicos detectados e quantificados

Para as amostras dos municípios de Santo Ângelo e de Cândido de Godói, foram detectados os resíduos dos princípios ativos atrazina e ciproconazol.

A atrazina foi detectada e quantificada em todas as amostras coletadas no município de Santo Ângelo, o que indica a contaminação da água da nascente ao ponto de captação, incluindo a distribuída à população. Ressalta-se que a nascente analisada se localiza próximo a áreas de cultivo agrícola. Por sua vez, no município de Cândido Godói a atrazina não foi detectada apenas na amostra de água coletada na nascente, a qual possui vegetação preservada no seu entorno, sem a presença de lavouras próximas, o que indica que a contaminação ocorre a jusante, onde há atividades agrícolas próximas ao Arroio Pessegueiro.

Tabela 1 – Concentrações de agrotóxicos nas amostras de água de Santo Ângelo e Cândido Godói, RS, em 2022

Tabela 1 - Concentrações de agrotóxicos nas amostras de água de Santo Ângelo e Cândido Godói, RS, em 2022									
Agrotóxicos	Concentração (µg L ⁻¹)						LOQ	P. N° 888/2021	R. N° 357/2005
	Santo Ângelo			Cândido Godói					
	Nascente	Captação	Abastecimento	Nascente	Captação	Abastecimento			
2,4 D	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,00	30,00	4,00
Atrazina	0,01	0,01	0,01	ND	0,01	0,01	0,01	2,00	2,00
Azoxistrobina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	-	-
Bentazone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	-	-
Carbofurano	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	7,00	-
Ciproconazol	0,07	0,07	0,06	ND	ND	0,06	0,04	30,00	-
Clomazone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	-	-
Difenoconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,10	30,00	-
Epoxiconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	60,00	-
Imazapique	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	-	-
Imazetapir	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	-	-
Malationa	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,20	60,00	0,10
Metsulfuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,10	-	-
Penoxsulam	ND	<LOQ	<LOQ	ND	ND	ND	0,04	-	-
Piraclostrobina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,20	-	-
Pirazossulfuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	-	-
Pirimicarbe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,08	-	-
Profenofós	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,20	0,30	-
Propiconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	-	-
Simazina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	2,00	2,00
Tebuconazol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,10	180,00	-
Tiametoxam	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,20	36,00	-
Trifloxistrobina	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,20	-	-

Nota: LOQ (*Level of Quantitation*): Limite de Quantificação do Método em µg L⁻¹; P. N° 888/2021: Portaria do Ministério da Saúde GM/MS N° 888/2021; R. N° 357/2005: Resolução CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA) N°. 357/2005; < LOQ: Inferior ao Limite de Quantificação do Método; ND: Não detectado.

Fonte: Autores, 2023.

O princípio ativo ciproconazol foi quantificado em todas as amostras coletadas no município de Santo Ângelo e na amostra de água potável de Cândido Godói. Estudos conduzidos por cientistas do Escritório de Pesquisa e Desenvolvimento (ORD) da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) em Cincinnati, indicam que o tratamento convencional geralmente não é eficaz na remoção de certos pesticidas da água bruta (MILTNER et al., 1989), como verificado neste estudo.

Dos dois compostos quantificados, a atrazina é indicada para a cultura de milho, e posiciona-se como o segundo mais utilizado no mundo, no entanto, devido à sua persistência e ao seu alto poder lesivo às células e tecidos está banida na União Europeia. Além de ser utilizada para a cultura de milho, se observa que este composto é também utilizado em culturas não recomendadas pela ANVISA, como a soja e o trigo, principais culturas produzidas na região em estudo, com potencial para contaminar ambientes aquáticos devido a lixiviação de áreas agrícolas (ANVISA, 2019; DESTRO et al., 2021).

O ciproconazol é indicado às culturas de soja, trigo e milho (ANVISA, 2019), e possui moderada solubilidade em água (93 mg L^{-1} a 20°C), com tempo de meia vida no solo de 142 dias, sendo caracterizado como persistente (IUPAC, 2023). Assim, a presença dos agrotóxicos em água pode estar relacionada com as culturas agrícolas comumente cultivadas na região, e a ineficiência dos sistemas de tratamento na remoção de micropoluentes.

De acordo com a Resolução CONAMA Nº 357/2005, as concentrações de atrazina determinadas nas amostras estão abaixo do limite

máximo permitido pela legislação ($2,00 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), a qual não possui valores orientadores de limite máximo para a presença de ciproconazol. Ao analisar os resultados com a Portaria GM/MS Nº 888/2021, os agrotóxicos atrazina e ciproconazol também se encontram abaixo do limite permitido, que é de $2,00 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $30,00 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (BRASIL, 2021).

De acordo com a Diretiva 98/1983 da Comunidade Econômica Europeia (EEC), as concentrações de agrotóxicos individuais em águas destinadas ao abastecimento público não devem ultrapassar $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que a quantidade máxima de todos os compostos em uma amostra não pode ser superior a $0,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Nesse sentido, observa-se que as duas amostras destinadas para abastecimento público se encontram em conformidade com os padrões de consumo humano.

A relação entre atrazina e doenças tem sido estudada devido à sua atividade e toxicidade em baixas concentrações (WAN; CO; ELNEZAMI, 2022). A exposição cumulativa a atrazina apresenta riscos reprodutivos e de desenvolvimento para os seres humanos, principalmente em crianças (CHANG et al., 2022; WANG et al., 2020), enquanto que a longo prazo aumentou o risco de câncer de mama (KASS; GOMEZ; ALTAMIRANO, 2020). Além disso, uma vez que a atrazina entra em diferentes ambientes - solo, sedimentos e água - pode persistir e se acumular ao longo do tempo.

Até o momento, as pesquisas sobre os efeitos do ciproconazol se concentraram principalmente em animais, neste sentido não foram encontrados estudos sobre os riscos diretos aos seres humanos.

3.2 Características físico-químicas das águas

Os resultados dos parâmetros físico-químicos e microbiológico das amostras de água coletadas estão apresentados na Tabela 2.

A absorvância está relacionada a presença de matéria orgânica nos corpos d'água, mas também vem sendo utilizada como possível substituta para medições de matéria orgânica

dissolvida (MOD), que ocorre naturalmente em águas naturais, sendo capaz de transportar contaminantes tóxicos e ainda contribuir para a formação de biofilmes na rede de distribuição de água, cuja presença promove cor, sabor e odor (SHI et al., 2020; FENG et al., 2021), que são parâmetros diretamente relacionados a rejeição para consumo humano.

Tabela 2 – Qualidade dos parâmetros físico-químicos e microbiológico das águas coletadas em Santo Ângelo e Cândido Godói, RS, 2022

Parâmetros	Santo Ângelo			Cândido Godói		
	Nascente	Captação	Abastecimento	Nascente	Captação	Abastecimento
Absorvância (λ - 254 nm)	0,079	0,187	0,078	0,101	0,127	0,077
Condutividade Elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	47,92	55,28	62,00	76,35	100,90	198,80
Cor aparente (uH)	9,37	53,73	5,23	26,63	32,10	7,10
Turbidez (uT)	1,81	18,16	0,59	5,68	8,49	1,42
Fósforo Total (mg L ⁻¹)	0,08	0,12	0,05	0,06	0,10	0,04
Nitrogênio Amoniacal (mg L ⁻¹)	0,86	1,30	0,42	0,49	0,93	0,29
pH	6,67	7,38	6,81	7,81	7,80	7,52
Coliformes totais (em 100 mL) ¹	Positivo	Positivo	Negativo	Positivo	Positivo	Negativo
<i>Escherichia coli</i> (em 100 mL) ¹	Positivo	Positivo	Negativo	Positivo	Positivo	Negativo

Nota: (pH) Potencial Hidrogeniônico. (1) Positivo/Negativo em 100 mL de amostra.

Fonte: Autores, 2023.

Ao analisar a legislação, não é possível estabelecer relação entre a absorvância (λ - 254 nm) com a Resolução CONAMA N° 357/2005 (BRASIL, 2005) e Portaria GM/MS N° 888/2021 (BRASIL, 2021), pois não apresentam valor máximo permitido (VMP) para o parâmetro em análise. Contudo, os valores são condizentes com os resultados apresentados por Kerkhoff (2020), ao estudar cinco pontos de amostragem de um curso hídrico, tendo obtido na estação do inverno absorvância de 0,11 à 0,18 (λ -254 nm).

Quanto a condutividade elétrica (CE), é possível observar que os três pontos amostrados

de Cândido Godói apresentaram valores superiores em comparação com os resultados do município de Santo Ângelo. O aumento na CE da nascente ao ponto de captação, em ambos os municípios, pode estar associado ao incremento de cargas poluidoras ao longo dos cursos hídricos, enquanto que a elevação dos valores de CE das águas de abastecimento se justifica pela utilização de sais inorgânicos como agentes de coalescência de coloides.

A Resolução CONAMA N° 357/2005, bem como a Portaria GM/MS N° 888/2021 não apresentam VMP para CE. Entretanto, conforme a CETESB (2016), a CE pode indicar uma

medida indireta da concentração de poluentes. Em geral, valores superiores a $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ são indicativos de ambientes impactados, como observado na captação em Cândido Godói, enquanto que as águas naturais apresentam valores inferiores a $100 \mu\text{S cm}^{-1}$. Ademais, em locais poluídos por esgotos domésticos e industriais os valores podem chegar a $1.000 \mu\text{S cm}^{-1}$, devido ao incremento de íons com reflexo na CE (BRASIL 2005; FUNASA, 2014; BRASIL, 2021).

Referente a cor aparente, o comportamento foi similar em ambos os municípios, com acréscimo nos valores nos pontos de captação em relação as nascentes e redução após o tratamento. A cor aparente em águas superficiais pode ser resultado da decomposição da matéria orgânica, proveniente de despejos de efluentes e, portanto, deve ser investigada, pois pode indicar contaminação, principalmente quando ultrapassa 200 uH. De acordo com a Portaria N° 888/2021, o VMP para potabilidade da água é de 15 uH, logo, a água de consumo humano nos dois municípios apresenta-se em conformidade com a legislação.

A turbidez, por sua vez, é ocasionada pela presença de partículas inorgânicas em suspensão, tais como silte e argila, e detritos orgânicos, como algas, bactérias e plânctons (FUNASA, 2014; CETESB, 2017), que interferem na passagem de luz através do líquido. Os dois municípios apresentaram resultados de turbidez abaixo do VMP de 40 uT para águas superficiais, segundo a Resolução CONAMA N°. 357/2005, e de acordo com a faixa divulgada pela Fundação Nacional de Saúde, de 3 a 500 uT, para águas naturais (FUNASA, 2014). Outrossim, após o tratamento convencional, as

águas de abastecimento tiveram os valores de turbidez reduzidos abaixo do VMP de 5,0 uT, como preconiza a Portaria GM/MS N° 888/2021.

Na análise de fósforo total, verificou-se que a concentração esteve abaixo ou muito próxima do VMP de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para ambientes lóticos (BRASIL, 2005), tendo ultrapassado esse valor ($0,12 \text{ mg L}^{-1}$) somente no ponto de captação de água em Santo Ângelo, onde os demais parâmetros, inclusive de agrotóxicos, já haviam indicado a presença de maior carga poluidora. O excesso de fósforo em águas superficiais é um problema globalmente reconhecido, interferindo no crescimento de algas e plânctons ao ponto de ocasionar a eutrofização nos corpos hídricos (ROSS et al., 2022; ZHOU et al, 2022). Esta preocupação se dá sobre os cursos hídricos *in natura*, uma vez que a Portaria GM/MS N° 888/2021 não apresenta VMP para consumo humano (BRASIL, 2021).

Quanto ao nitrogênio amoniacal total, os valores das amostras de Santo Ângelo foram superiores aos observados em Cândido Godói, o que pode ter influência do lançamento de esgotos domésticos, tendo em vista que o curso hídrico que abastece parte da cidade, passa na zona urbana. Esse parâmetro indica contaminação recente, além de ser considerado um dos primeiros produtos da decomposição da matéria orgânica (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2022). Ainda assim, os valores máximos observados nos pontos de captação dos dois municípios, de $1,30 \text{ mg L}^{-1}$ em Santo Ângelo e $0,93 \text{ mg L}^{-1}$ em Cândido Godói, estão abaixo do VMP de $3,70 \text{ mg L}^{-1}$, para águas doces superficiais Classe 1 (BRASIL, 2005).

Quanto aos valores de pH, após o tratamento verificou-se leve acidificação nas

águas de abastecimento de ambos os municípios, possivelmente devido a utilização de agente coagulante com pH ácido. Apesar das oscilações, em todos os pontos dos dois municípios o pH esteve de acordo com a faixa de valores recomendada tanto para águas doces superficiais (BRASIL, 2005), quanto para consumo humano, que é de 6,0 a 9,0 (BRASIL, 2021).

Quanto as análises microbiológicas, foi detectada a presença, tanto de coliformes totais quanto de *Escherichia coli*, em todos os pontos amostrados de água bruta (sem tratamento), nos dois municípios. A presença de coliformes totais e *E. coli* na nascente analisada em Cândido Godói pode estar relacionado aos dejetos de animais, enquanto que a presença no ponto de captação pode estar relacionado aos despejos domésticos que se somam aos dejetos de animais, tendo em vista que o manancial se localiza em área rural. Agora, o resultado positivo na nascente analisada em Santo Ângelo pode estar relacionado ao uso do solo e proximidade com áreas de cultivo agrícola, enquanto que os despejos domésticos podem ter acarretado a presença no ponto de captação, já que o local está inserido na área urbana do município.

Os coliformes totais são encontrados no solo e nos vegetais, possuindo a capacidade de se multiplicarem na água com relativa facilidade. Por sua vez, o grupo das bactérias *E. coli* não se multiplicam facilmente no ambiente externo e são encontrados na flora intestinal de animais de sangue quente, e quando presentes na água constituem indicador de poluição fecal e de patógenos entéricos (RATNA, 2019; MORRIS et al., 2022; MAHMOUND et al, 2022).

Embora tenha-se constatado a presença de coliformes totais e termotolerantes nas

amostras de água *in natura*, estes foram inativados após o tratamento convencional em ambos os municípios. Desta forma, as águas analisadas para consumo humano estão em consonância com a Portaria GM/MS Nº 888/2021, a qual indica que deve ocorrer a ausência de coliformes totais e *E. coli*, em amostras de 100 mL (BRASIL, 2021).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram detectados três princípios ativos de agrotóxicos, dos 23 analisados, dentre eles atrazina e ciproconazol na nascente, no ponto de captação e na água de abastecimento público do município de Santo Ângelo, além de penoxsulam no ponto de captação e na água de abastecimento do mesmo município, porém abaixo do limite de quantificação do método. A atrazina também foi detectada no ponto de captação e na água de abastecimento público de Cândido Godói, enquanto que o ciproconazol foi detectado somente na água de abastecimento. Todos foram encontrados em baixas concentrações ($<0,07 \mu\text{g L}^{-1}$), mas ainda assim com efeitos adversos desconhecidos à biota aquática e ao ser humano.

Com relação à caracterização da qualidade das águas superficiais, verificou-se que os parâmetros cor aparente, fósforo total, pH e turbidez estão em conformidade com legislação brasileira. A ocorrência de coliformes totais e *E. coli* foi constatada apenas nas amostras de água bruta (sem tratamento).

Por fim, sugere-se a continuação dos estudos de monitoramento dos parâmetros analisados para verificar a ocorrência de resíduos de agrotóxicos em período prolongado, em função dos cultivos agrícolas.

REFERÊNCIAS

IBGE. **Censo Agropecuário: Resultados Preliminares**. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/candido-godoi/pesquisa/24/76693>>. Acesso em: novembro de 2022.

IBGE. **Produção agrícola**. Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/candido-godoi/pesquisa/31/29644>>. Acesso em: novembro de 2022.

IBGE. **Sinopse do Censo Demográfico 2022: Rio Grande do Sul**. Rio de Janeiro, 2022a. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/santo-angelo/panorama>>. Acesso em: 17 abr. 2024.

IBGE. **Sinopse do Censo Demográfico 2022: Rio Grande do Sul**. Rio de Janeiro, 2022b. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/candido-godoi/panorama>>. Acesso em: novembro de 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Regularização de Produtos - Agrotóxicos**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/registros-eautorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos>>. Acesso em: setembro de 2022.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - WEF. **Standard methods for the examination of water e wastewater**. 21st. Washington, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 9.898: Prevenção e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores**. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 888, de 04 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF 2021.

CÂNDIDO GODÓI. **Plano Municipal de Saneamento Básico**. Disponível em:

<https://www.candidogodoi.rs.gov.br/Arquivos/1130/Leis/67563/PLANO%20DE%20SANEAMENTO%20BASICO_235C.pdf>. Acesso em: outubro de 2022.

CHANG, J. et al. Toxicological effects, environmental behaviors and remediation technologies of herbicide atrazine in soil and sediment: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 307, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136006.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Apêndice E - Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem**. 2016.

CETESB. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. Org. BRANDÃO, C. J. et al. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

CETESB. **Relatório de Qualidade das águas interiores do estado de São Paulo. Apêndice E – Significado ambiental das variáveis de qualidade**. 2017.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Produção de grãos na safra 2022/2023 deve atingir 312,3 milhões de toneladas influenciada por clima**. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/5313-producao-de-graos-na-safra-2023-24-deve-atingir-312-3-milhoes-de-toneladas-influenciada-por-clima#>>. Acesso em: 17 abr. de 2024.

DARA, D.; DRABOVICH, A. P. Assessment of risks, implications, and opportunities of waterborne neurotoxic pesticides. **J. Environ. Sci.**, v.125, p. 735-741. 2023. DOI: 10.1016/j.jes.2022.03.033.

DESTRO, A. L. F. et al. Effects of subchronic exposure to environmentally relevant concentrations of the herbicide atrazine in the Neotropical fish *Astyanax altiparanae*. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, v. 208, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111601>.

DING, X. et al. Water quality safety prediction model for drinking water source areas in Three Gorges Reservoir and its application, **Ecol. Indic.**, v. 101, p. 734-741, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.01.068>.

EL-NAHHAL, I.; EL-NAHHAL, Y. Pesticide residues in drinking water, their potential risk to human health and removal options. **J. Environ. Manage.**, v. 299, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113611>.

FENG, J. et al. An open-source dual-beam spectrophotometer for citizen-science-based water

quality monitoring. **HardwareX**, v. 10, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ohx.2021.e00241>.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **FAOSTAT**. Pesticides Use. 2020. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/RP/visualize>. Acesso em: janeiro de 2023.

_____. **FAO. FAOSTAT. Crops and livestock products**. 2021. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL>. Acesso em: 30 jan 2023.

FRANK, J. G. **Análise de multiresíduos de agrotóxicos e aspectos estruturais de poços de captação de águas subterrâneas utilizadas para o abastecimento público em comunidades rurais de municípios da Região das Missões/RS**. 2019. 135f. Monografia ((Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Universidade Federal da Fronteira Sul – Campus Cerro Largo, 2019.

FU, Y. et al. Combined toxicity of food-borne mycotoxins and heavy metals or pesticides. **Toxicon.**, v. 217, p. 148-154, 2022. DOI: 10.1016/j.toxicon.2022.08.012.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE (FUNASA). **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS**. Brasília: Fundação Nacional da Saúde, 2014. 112 p.

INMETRO. **Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos**. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?tOrganismo=Inspetores-BPL. Acesso em: setembro de 2022.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Censo Agropecuário: Resultados Preliminares**. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/santo-angelo/pesquisa/24/76693>. Acesso em: novembro de 2022.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **The PPDB. A to Z list of active ingredients**. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/atoz.htm>. Acesso em: dezembro de 2022.

JOBIM, P. F. C. et al. Existe uma associação entre mortalidade por câncer e uso de agrotóxicos? Uma contribuição ao debate. **Cien Saude Colet**, n. 15, p. 177-288, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-81232010000100033>.

KALANTARY, R. R.; BARZEGAR, G.; JORFI, S. Monitoring of pesticides in surface water, pesticides removal efficiency in drinking water treatment plant and potential health risk to consumers using Monte

Carlo simulation in Behbahan City, Iran. **Chemosphere**, v.286, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131667>.

KASS, L.; GOMEZ, A. L.; ALTAMIRANO, G. A. Relationship between agrochemical compounds and mammary gland development and breast cancer. **Mol. Cell. Endocrinol.**, v. 508, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mce.2020.110789>.

KERKHOFF, G. D. **Avaliação integrada de qualidade da água e de multiresíduos de agrotóxicos do Rio Ijuí no município de Cerro Largo/RS**. 2020. 87 f. Monografia (Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Universidade Federal da Fronteira Sul – Campus Cerro Largo, 2020.

KHOSROVSHAHI, E. M. et al. Experimental and density functional theoretical modeling of triazole pesticides extraction by Ti2C nanosheets as a sorbent in dispersive solid phase extraction method before HPLC-MS/MS analysis. **Microchem. J.**, v.178, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107331>.

LI, D. et al. Effects of ecotoxicity of penoxsulam single and co-exposure with AgNPs on *Eisenia fetida*. **Chemosphere**, v. 307, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136134.

LIM, L.; BOLSTAD, H. M. Organophosphate Insecticides: Neurodevelopmental Effects. **Encyclopedia of Environmental Health**, v. 2, p.785-791, 2019. DOI: 10.1016/B978-0-12-409548-9.10930-3.

LOCKRIDGE, O.; SCHOPFER, L. M. Chapter 59 - The cross-linking action of organophosphorus poisons; Implications for chronic neurotoxicity. **Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents**, 3ª Ed, p. 1027-1033, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819090-6.00059-3>

LUCCI, E. et al. Enantioselective high-performance liquid chromatographic separations to study occurrence and fate of chiral pesticides in soil, water, and agricultural products. **J. Chromatogr. A**, v. 1685, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463595>.

MACIEL-SILVA, F. W. et al. Pressurized liquid extraction coupled in-line with SPE and on-line with HPLC (PLE-SPExHPLC) for the recovery and purification of anthocyanins from SC-CO₂ semi-defatted Açaí (*Euterpe oleracea*). **Food Res. Int.**, v. 160, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111711>.

MAHMOUND, M. E. et al. Efficient and fast removal of total and fecal coliform, BOD, COD and ammonia from raw water by microwave heating technique. **Groundw. Sustain. Dev.**, v. 19, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2022.100847>.

MEKONEN, S. et al. Pesticide residues in drinking water and associated risk to consumers in Ethiopia. **Chemosphere**, v. 162, 252–260, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.096>.

MILTNER, R. J. et al. Treatment of seasonal pesticides in surface waters. **J. Am. Water Works Assoc.** 1981, p. 43–52.

MORRIS, C. L. et al. Understanding factors influencing total coliform and *E. coli* sampling outcomes in new private water wells in North Carolina, USA. **Groundw. Sustain. Dev.**, v. 17, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2022.100759>.

NIE, Y. et al. An evaluation of apparent color of seawater based on the in-situ and satellite-derived Forel-Ule color scale. **Estuar. Coast. Shelf Sci.**, v. 246, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2020.107032>.

OLIVEIRA, F. S.; OLIVERA, G. S. **Avaliação da remoção de nitrogênio amoniacal de águas destinadas ao consumo humano com o uso de vermiculita quimicamente ativada**. 2022. 73 f. Monografia (Bacharel em Química Industrial) – Instituto Federal do Espírito Santo, Vila Velha, 2022.

ORE, O. T. et al. Organophosphate pesticide residues in environmental and biological matrices: Occurrence, distribution and potential remedial approaches. **J. Environ. Chem. Ecotoxicol.**, v. 5, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2022.10.004>.

PATETSINI, E.; DIMITRIADIS, V. K.; KALOYIANNI, M. Biomarkers in marine mussels, *Mytilus galloprovincialis*, exposed to environmentally relevant levels of the pesticides, chlorpyrifos and penoxsulam. **Aquat. Toxicol.**, v. 126, p. 338-345. 2013. DOI: doi.org/10.1016/j.aquatox.2012.09.009

RATNA, R. V. Economic Analysis of Health Impacts in Developing Countries. **Encyclopedia of Environmental Health**, 2º Ed. P. 221-230, 2019.

ROSS, C. A. et al. Total and dissolved phosphorus losses from agricultural headwater streams during extreme runoff events. **Sci. Total Environ.**, v. 848, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157736>.

SECRETARIA DE PLANEJAMENTO, GOVERNANÇA E GESTÃO. **ATLAS SOCIOECONÔMICO DO RIO GRANDE DO SUL**. Disponível em: https://issuu.com/spggrs/docs/atlas_socioeconomico_do_rio_grande_do_sul. Acesso em: setembro de 2022.

SECRETARIA DE SAÚDE GOVERNO DO ESTADO DO PARANÁ. Intoxicações agudas por

agrotóxicos atendimento inicial do paciente intoxicado. Disponível em: https://www.saude.pr.gov.br/sites/default/arquivos_restritos/files/documento/2020-04/intoxicacoesagudasagrototoxicos2018.pdf. Acesso em: janeiro de 2023.

SHI, Z. et al. Alternative particle compensation techniques for online water quality monitoring using UV–Vis spectrophotometer. **Chemometr Intell Lab Syst.**, v. 204, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2020.104074>.

WAN, M. L. Y.; CO, V. A.; EL-NEZAMI, H. Endocrine disrupting chemicals and breast cancer: a systematic review of epidemiological studies. **Crit Rev Food Sci Nutr**, v. 62, p. 6549-6576, 2022. DOI: [10.1080/10408398.2021.1903382](https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1903382).

WANG, M. et al. TEX₈₆ as a potential proxy of lake water pH in the Tibetan Plateau. **Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.**, v. 538, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.109381>.

WIRSCHING, J. et al. Biodegradation of pesticides at the limit: kinetics and microbial substrate use at low concentrations. **Front. Microbiol.**, v. 11, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.02107>.

ZAREI-CHOGHAN, M. et al. Spatial distribution, ecological and health risk assessment of organophosphorus pesticides identified in the water of Naseri artificial wetland, Iran. **Mar. Pollut. Bull.**, v. 179, 2022. DOI: [10.1016/j.marpolbul.2022.113643](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113643).

ZHANG, H. et al. Occurrence and exposure assessment of bisphenol analogues in source water and drinking water in China. **Sci Total Environ.**, v. 655, p. 607-613, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.053>.

ZHOU, H. et al. Soft-sensing of effluent total phosphorus using adaptive recurrent fuzzy neural network with Gustafson-Kessel clustering. **Expert Syst. Appl.**, v. 203, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2022.117589>.