

**RESÍDUOS DE PESTICIDAS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS DE ÁREA DE NASCENTE DO RIO SÃO LOURENÇO-MT: VALIDAÇÃO DE MÉTODO POR EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA E CROMATOGRAFIA LÍQUIDA****Anna Carolina Araújo Ribeiro\*** e **Eliana Freire Gaspar de Carvalho Soares**

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Mato Grosso, Av. Fernando Corrêa da Costa, 2367, 78060-900 Cuiabá – MT, Brasil

**Ricardo Santos Silva Amorim**

Departamento de Solos e Engenharia Rural, Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade Federal de Mato Grosso, Av. Fernando Corrêa da Costa, 2367, 78060-900 Cuiabá – MT, Brasil

**Carolina Lourencetti**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Rua José Bonifácio, 1176, 15990-040 Matão – SP, Brasil

Recebido em 13/7/12; aceito em 11/9/12; publicado na web em 24/1/13

PESTICIDE RESIDUES IN SURFACE WATERS AT THE HEADWATERS OF SÃO LOURENÇO RIVER-MT, BRAZIL: VALIDATION OF A METHOD USING SOLID-PHASE EXTRACTION AND LIQUID CHROMATOGRAPHY. A multiresidue method using HPLC/DAD for the determination of fourteen pesticides in water based on SPE, using SDVB (styrene divinylbenzene copolymer) as adsorbent was validated. Recoveries from 61 to 120%, relative standard deviation between 2 and 15% and detection limits from 0.07 to 0.75  $\mu\text{g L}^{-1}$  were obtained. It was applied to 66 surface water samples collected in a degraded area at the headwaters of São Lourenço river, Mato Grosso, Brazil. Eight pesticides were detected in concentrations ranging from 0.15 to 35.25  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Considering ecotoxicological data, carbendazim and carbofuran may represent a risk to aquatic organisms. These results draw attention to the contamination of this vulnerable degraded area.

Keywords: pesticides; water resources; chromatography.

**INTRODUÇÃO**

A atual intensificação do uso das terras para fins agrícolas tem despertado grande preocupação devido, principalmente, aos impactos que vem causando ao ambiente, sobretudo no que diz respeito à contaminação dos recursos hídricos por insumos agrícolas, como nutrientes e pesticidas. Pesquisas direcionadas ao entendimento do destino ambiental dessas substâncias e dos efeitos adversos causados a organismos não alvos, como seres humanos, animais e meio ambiente em geral, têm sido intensificadas. Diversos estudos têm evidenciado a ocorrência de resíduos de pesticidas em produtos alimentícios<sup>1-9</sup> e no meio ambiente,<sup>10-18</sup> especialmente na água.

Considerando as dimensões do território brasileiro e o elevado consumo de pesticidas, o número de publicações apresentando resultados indicativos da presença destes compostos em água superficial<sup>19-37</sup> e subterrânea,<sup>22,26,31,32,34,36,38-43</sup> ainda é pouco expressivo.

Diante desse fato e do grande número de princípios ativos utilizados atualmente no Brasil, e considerando ainda sua toxicidade aos seres humanos e outros organismos vivos, torna-se necessária a intensificação de estudos que promovam um monitoramento ambiental eficiente no país. O desenvolvimento de métodos analíticos exatos, precisos e de baixo custo que permitam a determinação simultânea do maior número possível de compostos é de suma importância para a obtenção de resultados confiáveis, que contribuam para a avaliação de riscos ambientais, e fundamentais para o estabelecimento de estratégias que visem a redução destes riscos.

A vegetação ciliar nas zonas ripárias ocupa as áreas mais sensíveis de uma bacia hidrográfica por localizar-se às margens da rede hidrográfica e ao redor de nascentes, desempenhando influência direta sobre a hidrologia da bacia. Essas áreas têm sido alvo de pressões antrópicas, justamente pela proximidade com o curso d'água e por

se localizarem no fundo de vales onde, comumente, ocorrem os solos mais férteis e úmidos.<sup>44,45</sup> Por este motivo, as matas ciliares são propensas a derrubadas, dando lugar às atividades agrícolas e à ausência de vegetação ao longo dos cursos d'água.<sup>46</sup>

A área de nascente do Rio São Lourenço no município de Campo Verde, MT, é um exemplo deste tipo de ocupação onde a vegetação ripária foi extraída em diversos pontos próximos às nascentes deste importante rio. O desenvolvimento de agricultura intensiva em seu entorno propicia uma fonte importante de contaminação, uma vez que o escoamento superficial das águas de chuva não encontra barreiras em seu percurso, indo desaguar diretamente no corpo d'água podendo carrear os pesticidas aplicados na área agrícola.

Deste modo, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a contaminação por pesticidas em amostras de água superficial coletadas em área de nascente degradada do Rio São Lourenço. Para tal, utilizou-se o método analítico multirresíduo<sup>43</sup> para determinação de pesticidas em água, que foi desenvolvido para análise de 12 pesticidas (acetamipride, aldicarbe, carbendazim, carbofurano, diurom, imidaclopride, metomil, teflubenzurom, lufenuro, clorfluazurom, tiaclopride e tiametoxam), sendo a maioria destes utilizados na área de estudo. Entretanto, outros 4 novos ingredientes ativos, também intensamente utilizados nesta área, não estavam contemplados no referido método. Portanto, objetivou-se também a validação desse método para os pesticidas tebuconazol, clomazona, epoxiconazol e piraclostrobim, sendo posteriormente realizada a coleta e análise de amostras de água superficial durante um ano hidrológico compreendido entre agosto de 2010 a junho de 2011.

**PARTE EXPERIMENTAL****Reagentes**Padrões analíticos de elevada pureza ( $\geq 97\%$ ) dos pesticidas

\*e-mail: annacarolina\_quimica@hotmail.com

acetamipride, aldicarbe, carbendazim, carbofurano, clomazona, diurom, epoxiconazol, imidaclopride, metomil, piraclostrobim, tebuconazol, teflubenzurom, lufenurum, clorfluazurom, tiaclopride, tiametoxam e do padrão interno terbutilazina foram adquiridos da Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany), Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH (Riedel-de-Haen) (Seelze, Germany) e Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Steinheim, Germany). Os solventes utilizados, metanol e acetona (Tedia, Germany) e acetonitrila (J. T. Baker, Germany) foram grau HPLC para análise de resíduos. O adsorvente utilizado, SDVB (estireno divinil benzeno), foi obtido da Supelco (Supelclean ENVI-Chrom P) e a água foi ultrapurificada (Milli-Q® a 18,0 MΩ cm<sup>-1</sup>).

### Preparo das soluções padrão

As soluções estoque dos pesticidas analisados (acetamipride, aldicarbe, carbendazim, carbofurano, clomazona, clorfluazurom, diurom, epoxiconazol, imidaclopride, lufenurum, metomil, piraclostrobim, tebuconazol, teflubenzurom, tiaclopride e tiametoxam) foram preparadas individualmente em acetonitrila. A partir da solução estoque de cada pesticida, foi preparada uma solução intermediária mista com concentração aproximada de 10 µg mL<sup>-1</sup>. As soluções de trabalho, utilizadas para construção das curvas analíticas, foram preparadas por meio de diluições sucessivas a partir da solução intermediária mista.

Como padrão interno, foi utilizada solução de terbutilazina com concentração aproximada de 100,0 µg mL<sup>-1</sup>.

### Equipamento e condições cromatográficas

A identificação e quantificação dos analitos estudados foram feitas utilizando um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), modelo Varian Pro Star 240, com injetor automático, modelo 410 *autosampler*, bomba quaternária, modelo 240 e detector de absorvância UV com arranjo de diodos (DAD), modelo 330. A coluna C18 Gemini, 150 mm × 4,6 mm d.i., 5 µm, e pré-coluna, 20 mm × 4,6 mm d.i. de mesma fase da coluna, foram da marca Phenomenex.

Para a separação adequada dos analitos no sistema CLAE/DAD, foi empregado volume de injeção de 20,0 µL, vazão constante de 1,0 mL min<sup>-1</sup> e modo de eluição por gradiente, com a seguinte programação: composição inicial H<sub>2</sub>O:ACN (85:15 v/v) atingindo a proporção H<sub>2</sub>O:ACN (50:50 v/v) aos 15 min. Em seguida, a proporção foi alterada para H<sub>2</sub>O:ACN (30:70 v/v) chegando à essa condição aos 20 min e à condição H<sub>2</sub>O:ACN (5:95 v/v) aos 29 min, sendo esta última mantida até os 34 min. A quantificação foi feita pelo método de padronização interna, empregando terbutilazina como padrão interno. Os analitos foram identificados por comparação do tempo de retenção e espectros de absorção na região do UV (Tabela 1S, material suplementar) e comprimentos de onda (λ) obtidos no intervalo de 200 a 400 nm. Os comprimentos de onda empregados na quantificação dos analitos foram 230 e 280 nm, permitindo a quantificação simultânea e satisfatória para todos os analitos estudados.

### Procedimento analítico multirresíduo

O método validado foi baseado no procedimento apresentado em trabalho anterior,<sup>43</sup> sendo incluídos 4 novos princípios ativos (clomazona, tebuconazol, epoxiconazol, piraclostrobim).

Para a extração dos pesticidas das amostras de água, volumes correspondentes a 500 mL de água foram filtrados em membrana de fibra de vidro de 0,45 µm de tamanho de poro após ajuste de pH entre 7,0-7,5 (NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>). Usando um sistema de extração a vácuo, os analitos foram pré-concentrados em cartuchos de extração

em fase sólida (EFS) contendo 200 mg de SDVB previamente condicionados com 5 mL de metanol e 5 mL de água deionizada. Em seguida, os cartuchos foram centrifugados por 5 min (rotação de 90 rpm para retirada do excesso de água) e os analitos foram eluídos com três porções de 5 mL da mistura de solventes metanol:acetonitrila (7:3 v/v). O eluato foi concentrado em evaporador rotatório (42 °C, rotação de 90 rpm e pressão de 300 mbar), retomado com alíquotas de acetonitrila em frasco autoamostrador contendo 50 µL do padrão interno terbutilazina (100 µg mL<sup>-1</sup>), armazenado em refrigerador até análise por CLAE/DAD.

### Crítérios utilizados na validação do método

A eficiência do método analítico foi avaliada a partir dos resultados de estudos de recuperação (n = 5) com amostras de água superficial coletadas em área não agrícola, fortificadas com a mistura dos pesticidas estudados. O presente método baseado em EFS e CLAE/DAD foi validado de acordo com as recomendações para análise de resíduos, descritas nas refs. 47 a 50. O desempenho do método foi avaliado com base nos resultados obtidos para as figuras analíticas de mérito: linearidade do equipamento, exatidão, precisão, limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) do instrumento e método.

A linearidade do equipamento foi avaliada por meio da construção de curvas analíticas com padrões contendo os analitos estudados, sendo a faixa linear definida como o intervalo entre os limites de quantificação superior e inferior da substância em exame.

Os LQI e LDI (limites instrumentais) foram estimados experimentalmente, conforme recomendações previamente descritas nas refs. 47 e 50, respectivamente. Os LQI foram atribuídos às menores concentrações dos analitos presentes nas soluções padrão, que puderam ser quantificados com coeficiente de variação percentual (CV) dos sinais medidos, inferiores a 20%.<sup>47</sup> Os LDI foram estimados utilizando no mínimo 3 curvas de calibração construídas contendo concentrações dos analitos próximas ao suposto limite de quantificação.<sup>50</sup>

A precisão instrumental foi avaliada em termos de repetibilidade dos tempos de retenção (t<sub>R</sub>) e das áreas relativas dos picos cromatográficos dos analitos, em suas respectivas faixas de trabalho.

A exatidão e precisão do método foram avaliadas fortificando as amostras de água com 7 diferentes níveis (aproximadamente 0,1; 0,2; 0,4; 1,0; 2,0; 10,0 e 20,0 µg L<sup>-1</sup>) com todos os analitos avaliados, sendo os resultados expressos em porcentagem de recuperação e CV, respectivamente. Ensaio com brancos e amostras controle (testemunhas) foram feitos visando identificar a presença de possíveis interferentes na matriz.

A seletividade do método foi estimada com o auxílio do detector de arranjo de diodos e por meio de comparação entre a matriz isenta da substância de interesse (testemunha) com a matriz contendo os analitos (padrões analíticos).

Os LD e LQ do método foram calculados conforme critérios estabelecidos para análise de resíduos de pesticidas,<sup>47</sup> que considera o menor nível de fortificação e as amostras testemunha.

### Avaliação da presença de pesticidas em amostras de água superficial coletada em área de nascente degradada

#### Área de estudo

A área de estudo localiza-se na área de nascente Rio São Lourenço, no município de Campo Verde - MT. Este rio banha os estados de Mato Grosso e Mato Grosso do Sul e deságua no Pantanal, sendo um dos principais afluentes da Bacia do Rio Paraguai.

A região de estudo tem sido intensamente ocupada pela agricultura, o que tem provocado a ocupação de áreas protegidas pela legislação ambiental, como as áreas de matas ciliares denominadas

de áreas de preservação permanentes. Devido a esse fato, a nascente do Rio São Lourenço está sendo recuperada, sendo sua vegetação nativa reconstituída.

#### Coleta e análise das amostras

Visando investigar e compreender a dinâmica dos pesticidas em água superficial na área de estudo, foram selecionados 6 pontos de coleta, sendo o primeiro ponto (P1) localizado a aproximadamente 150 m do ponto de afloramento da água na nascente do Rio São Lourenço.

A aproximadamente 350 m da nascente encontra-se um açude de 200 m de comprimento por 80 m de largura máxima. Neste, foram distribuídos 3 outros pontos de coleta (P2, P3 e P4), localizados na entrada, no meio e na saída do açude, respectivamente.

Os dois últimos pontos (P5 e P6) estão localizados a jusante do açude, sendo o ponto P5 em um vertedouro que percorre ao lado do córrego logo após o açude, 100 m à sua frente, e outro no córrego após a junção com o vertedouro lateral, a aproximadamente 670 m do açude.

A mata ciliar que antes acompanhava o vale do açude constituía-se de uma formação florestal com predomínio da comunidade arbustivo-arbórea, com espécies adaptadas às situações de elevado grau de umidade e encharcamento dos solos. Entretanto, a implantação de áreas cultivadas com soja, milho e algodão suprimiu quase que totalmente a cobertura vegetal original da região, ocasionando a total remoção da vegetação ciliar localizada às margens do açude.

A amostragem de água superficial consistiu na coleta direta das amostras em frascos de vidro âmbar de 1 L, imergindo-os até à profundidade de aproximadamente 40 cm da superfície do corpo d'água e aguardando o completo preenchimento dos mesmos. Foram coletadas 2 amostras por ponto de coleta, sendo que nenhum preservante foi adicionado às mesmas.

Posteriormente, as amostras foram transportadas até o laboratório em caixas térmicas com gelo e armazenadas sob refrigeração até a data das análises, que não excedeu o prazo máximo de 30 dias. As amostras foram coletadas mensalmente, no período compreendido entre agosto de 2010 e junho de 2011. As análises foram feitas em duplicata e os resultados apresentados como a média dos dois valores determinados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

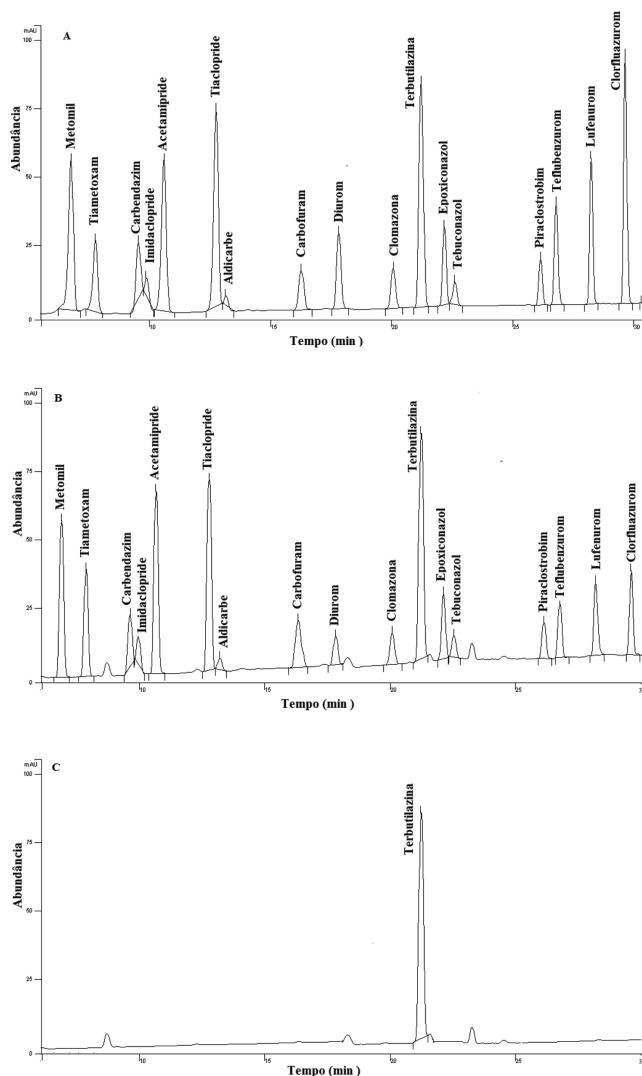
Considerando a importância de se utilizar métodos confiáveis e adequados para análise de resíduos de pesticidas, inicialmente será apresentado o resultado da validação do método de análise, sendo a seguir apresentados e discutidos os resultados da análise de resíduos de pesticidas em amostra ambiental de água superficial coletada em área de nascente degradada do Rio São Lourenço, na região do município de Campo Verde – MT.

Trabalhos análogos ao apresentado que visam o desenvolvimento de métodos analíticos adequados para a determinação simultânea de vários princípios ativos,<sup>51-54</sup> assim como sua posterior aplicação em amostras de água,<sup>51,52,54</sup> têm sido evidenciados com frequência na literatura.

#### Validação de método para análise de água por EFS e CLAE/DAD

##### Seletividade

A seletividade foi determinada observando-se a possível presença de picos cromatográficos nas amostras controle (testemunha) que apresentassem os mesmos tempos de retenção dos analitos estudados (padrão). Nenhum interferente foi observado na amostra controle (Figura 1).



**Figura 1.** Cromatogramas CLAE/DAD ( $\lambda = 230$  nm): (A) Solução padrão ( $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ ); (B) Amostra fortificada ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$  produzindo um extrato com concentração aproximada de  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ ); (C) Amostra controle (testemunha)

O emprego do detector de arranjo de diodos possibilitou boa sensibilidade e seletividade ao método, identificando individualmente os analitos através do tempo de retenção ( $t_R$ ), comprimentos de onda correspondentes ao pico de absorção máximo e espectros de absorção na região do UV (Figura 1S, material suplementar).

O comprimento de onda empregado na quantificação dos pesticidas acetamipride, Aldicarbe, Clomazona, Clorfluazurom, Diuron, Epoxiconazol, Lufenurom, Metomil, Tebuconazol, Teflubenzurom, Tiaclopride, Tiametoxam e do padrão interno terbutilazina foi de 230 nm, pois este permitiu a quantificação simultânea e satisfatória de todos os analitos. Contudo, para a quantificação dos pesticidas carbandazim, carbofurano, imidaclopride e piraclostrobim o comprimento de onda adotado foi de 280 nm, uma vez que, para estes analitos, a absorbância neste comprimento de onda era mais adequada para melhorar a sensibilidade.

##### Linearidade, limites de detecção e de quantificação instrumental

Foi obtida relação linear satisfatória para as curvas analíticas dos pesticidas estudados pelo CLAE/DAD ( $0,04\text{-}20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ), com valores de coeficiente de determinação para todos os analitos próximos a 1 ( $R^2 \geq 0,993$ ) (Tabela 1). Na Tabela 1 também são apresentados os valores de tempo de retenção, comprimento de onda utilizado na

quantificação, intervalo de trabalho e limites de detecção (LDI) e de quantificação (LQI) instrumental. Os LDI variaram entre 0,04 e 0,18  $\mu\text{g L}^{-1}$  e os LQI entre 0,04 e 0,70  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Embora as legislações vigentes no Brasil estipulem valores máximos permitidos para pesticidas em água, somente algumas substâncias com registro para o uso no país são contempladas. Contudo, a Resolução n. 357 de 2005<sup>55</sup> que regulamenta o controle da qualidade das águas superficiais no Brasil não estabelece limite para as moléculas analisadas neste estudo.

Deste modo, foram utilizadas como referência para estabelecimento da faixa de trabalho, durante o processo de validação do método analítico, as concentrações máximas encontradas em trabalhos anteriores sobre a contaminação dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos por pesticidas, realizados no estado de Mato Grosso e próximos à região pesquisada,<sup>27,32,43,56-58</sup> assim como os limites máximos permitidos em água destinada ao consumo humano estabelecidos pela Comunidade Europeia<sup>59</sup> para os pesticidas individualmente (0,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Sempre que possível se procurou trabalhar com o limite inferior da faixa de trabalho igual a pelo menos 0,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

#### Precisão instrumental

Os resultados obtidos para a precisão instrumental do CLAE/DAD foram considerados satisfatórios, com CV para a repetitividade ( $n = 4$ ) das áreas dos picos cromatográficos variando entre 0,2 e 17% (Tabelas 1S e 2S, material suplementar) e para os tempos de retenção não ultrapassando 1% (Tabelas 3S e 4S, material suplementar).<sup>47</sup>

#### Exatidão e precisão

O método proposto foi considerado eficiente para 14 dos 16 pesticidas analisados, considerando-se a exatidão com porcentagem de recuperação média entre 61 e 120% e a precisão com CV  $\leq 15\%$  (Tabela 2). Esses resultados são considerados satisfatórios para análise de resíduos de pesticidas.<sup>47-50</sup> Para os princípios ativos lufenurum e clorfluazurom os resultados não foram considerados satisfatórios, apresentando porcentagem de recuperação média variando entre 28 e 49% e CV variando entre 7 e 75%.

#### Limites de detecção e de quantificação do método

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método proposto foram determinados, sendo o LD calculado com base nos resultados obtidos para o menor nível de fortificação e o LQ igual ao menor nível de fortificação que resultou em boas exatidão e precisão.<sup>47</sup> Os valores de LD e LQ reportados na Tabela 3 foram considerados satisfatórios para análise de resíduos de pesticidas em amostras de água, atendendo aos níveis estipulados pela legislação brasileira vigente para valores máximos permissíveis em água para alguns pesticidas. Os valores de LD variaram entre 0,07 e 0,75  $\mu\text{g L}^{-1}$  e os de LQ entre 0,19 e 0,99  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

#### Agrotóxicos em água superficial na região de nascente do Rio São Lourenço

Durante o período de estudo, os analitos quantificados nas amostras de água superficial foram acetamipride, carbofurano, carbendazim, epoxiconazol, piraclostrobim e tiaclopride. A distribuição da concentração desses analitos e a precipitação durante agosto de 2010 e junho de 2011 estão apresentadas na Figura 2.

O inseticida carbofurano foi detectado em elevadas concentrações durante os meses de outubro de 2010 (35,25  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e fevereiro de 2011 (10,91  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), fato que pode ser justificado por sua elevada solubilidade em água (3,2 x 10<sup>3</sup> mg L<sup>-1</sup>) e baixo  $K_{oc}$  (23,3 mL g<sup>-1</sup>), assim como pelo índice pluviométrico ocorrido na região durante tais meses (240 e 251 mm, respectivamente).

Embora o acetamipride apresente elevada solubilidade em água (2,9 x 10<sup>3</sup> mg L<sup>-1</sup>), não apresentou nenhuma relação direta com o índice pluviométrico ocorrido na região durante o período de monitoramento, sendo detectado apenas no mês de outubro de 2010 (23,61  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

A presença dos fungicidas epoxiconazol e piraclostrobim em apenas 1 mês de coleta (novembro de 2010) pode ser atribuída aos seus altos valores de  $K_{oc}$  (1,1 x 10<sup>3</sup> e 1,1 x 10<sup>5</sup> mL g<sup>-1</sup>, respectivamente) e baixa solubilidade em água (7,1 e 1,9 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente), que reduz o transporte via escoamento superficial dissolvido em água e

**Tabela 1.** Tempo de retenção, linearidade, comprimento de onda utilizados na quantificação, intervalo de trabalho e limites de detecção e quantificação do equipamento CLAE/DAD

Pesticidas	$t_r$ (min)	$\lambda$ (nm)	Curva analítica		Intervalo de trabalho ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	LDI ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQI ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
			Curva analítica	R <sup>2</sup>			
Metomil	6,84	230	$y = 8,2306x + 0,0081$	0,996	0,04-20,0	0,04	0,04
Tiametoxam	7,82	230	$y = 0,4319x + 0,0019$	0,997	0,06-20,0	0,04	0,06
Carbendazim	9,63	280	$y = 65,39x + 0,0137$	0,998	0,10-19,98	0,08	0,10
Imidaclopride	9,93	280	$y = 77,325x + 0,0023$	0,998	0,10-19,98	0,06	0,10
Acetamipride	10,65	230	$y = 12,806x + 0,0046$	0,999	0,10-19,98	0,08	0,10
Tiaclopride	12,79	230	$y = 12,806x + 0,0046$	0,999	0,06-19,98	0,04	0,06
Aldicarbe	13,18	230	$y = 5,2093x + 0,0007$	0,999	0,70-19,98	0,14	0,70
Carbofurano	16,32	280	$y = 150,31x + 0,2861$	0,993	0,20-19,98	0,10	0,20
Diurom	17,84	230	$y = 4,7391x + 0,002$	0,998	0,30-19,98	0,08	0,30
Clomazona*	20,11	230	$y = 2,4979x + 0,0007$	0,997	0,20-19,98	0,14	0,20
Tebuconazol *	22,22	230	$y = 4,0602x + 0,0008$	0,998	0,20-19,98	0,18	0,20
Epoxiconazol *	22,62	230	$y = 1,1215x + 0,0026$	0,998	0,20-19,98	0,15	0,20
Piraclostrobim *	26,19	280	$y = 150,31x + 0,2861$	0,993	0,04-20,0	0,04	0,04
Teflubenzurom	26,83	230	$y = 3,8184x + 0,0053$	0,993	0,20-20,0	0,08	0,20
Lufenurum	28,33	230	$y = 9,96x + 0,0044$	0,999	0,06-19,98	0,04	0,06
Clorfluazurom	29,71	230	$y = 10,564x + 0,0024$	0,998	0,06-20,0	0,05	0,06

$t_r$  (min.): Tempo de retenção em min.  $\lambda$  (nm): Comprimento de onda em nanômetros. \*: Princípios ativos adicionados ao método. <sup>a</sup>: Intervalo de concentração das soluções padrão utilizadas na obtenção nas curvas analíticas. LDI: ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ). LQI: ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

**Tabela 2.** Exatidão (% recuperação) e precisão (% CV) (n = 5) do método analítico EFS e CLAE/DAD

Analitos	Nível ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação <sup>a</sup> (%)	CV (%)	Analitos	Nível ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação <sup>a</sup> (%)	CV (%)
Metomil	0,2	95 (78-108)	13	Aldicarbe	0,19	-	-
	0,4	76 (65-86)	11		0,39	-	-
	1,00	120 (106-140)	11		0,99	97 (80-112)	14
	1,99	108 (88-131)	15		1,99	97 (93-103)	5
	9,99	114 (111-119)	3		9,99	71 (66-82)	10
	19,99	109 (95-122)	10		19,99	94 (82-110)	10
Imidaclopride	0,19	109 (98-117)	6	Carbofurano	0,2	64 (53-74)	15
	0,39	84 (71-101)	13		0,4	75 (64-82)	9
	0,99	80 (70-93)	11		1,00	64 (61-71)	7
	1,99	81 (70-92)	13		1,99	76 (72-80)	5
	9,99	79 (74-81)	3		9,99	76 (72-81)	6
	19,99	99 (78-111)	15		19,99	72 (68-78)	7
Acetamipride	0,19	61 (54-70)	13	Diurom	0,19	-	-
	0,39	93 (74-106)	15		0,39	84 (75-94)	11
	0,99	85 (81-89)	4		0,99	64 (57-76)	13
	1,99	78 (69-88)	12		1,99	96 (87-111)	11
	9,99	91 (89-93)	2		9,99	102 (89-112)	10
	19,99	95 (89-100)	4		19,99	90 (78-99)	8
Tiaclopride	0,19	88 (77-99)	8	Clomazona	0,2	-	-
	0,39	92 (69-102)	14		0,4	119 (102-136)	12
	0,99	80 (77-83)	3		0,99	94 (74-101)	12
	1,99	73 (65-87)	12		1,99	84 (78-92)	7
	9,99	88 (86-93)	4		9,99	77 (70-80)	6
	19,99	94 (89-100)	4		19,99	83 (74-86)	7
Carbendazim	0,2	-	-	Epoconazol*	0,19	-	-
	0,4	-	-		0,39	100 (88-110)	8
	0,99	77 (66-93)	15		0,99	106 (89-120)	12
	1,99	78 (60-88)	14		1,99	98 (88-112)	11
	9,99	73 (68-78)	5		9,99	92 (88-96)	4
	19,98	91 (80-100)	9		19,99	94 (83-113)	11
Teflubenzurom	0,2	-	-	Tebuconazol*	0,19	-	-
	0,4	70 (65-77)	7		0,39	75 (67-84)	12
	1,00	63 (61-67)	5		0,99	109 (93-128)	13
	1,99	73 (63-85)	13		1,99	93 (85-102)	7
	9,99	79 (72-89)	9		9,99	80 (71-90)	11
	19,98	71 (61-83)	15		19,99	87 (74-95)	10
Tiametoxam	0,2	106 (86-119)	13	Piraclostrobim*	0,2	100 (87-111)	12
	0,4	100 (90-122)	14		0,4	96 (86-102)	6
	1,00	91 (80-102)	10		1,00	94 (76-100)	11
	2,08	100 (96-105)	6		1,99	75 (66-88)	12
	9,99	76 (73-79)	5		9,99	83 (79-88)	4
	20,8	106 (104-107)	2		19,99	76 (67-90)	12

\*: Princípios ativos adicionados ao método. -: Não houve recuperação aceitável. <sup>a</sup> Valores apresentados como média e intervalo de recuperação

os torna mais susceptíveis ao transporte associado às partículas em suspensão.

Apesar de apresentar propriedades físicas e químicas ( $K_{oc} = 2,2 \times 10^2 \text{ mL g}^{-1}$  e  $S = 8,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) que atribuem ao fungicida carbendazim maiores possibilidades de ser encontrado em matrizes de sedimento, foram evidenciadas altas concentrações nas amostras de água superficial nos meses de outubro e dezembro de 2010. Essas detecções podem ser atribuídas ao seu elevado tempo de meia-vida na água ( $3,5 \times 10^2$  dias) o que o torna susceptível a ser transportado pela ação da força da água da chuva ou irrigação, via escoamento superficial no solo.

O inseticida tiaclopride apresentou relação direta com o volume de chuva, exibindo concentrações mais expressivas em março de

2011, cujo índice pluviométrico alcançou 431 mm.

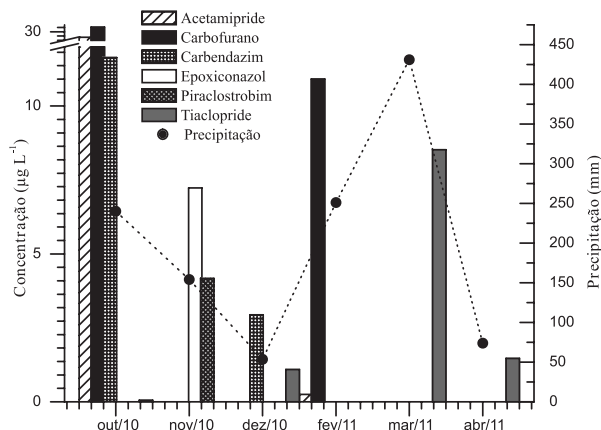
Foram utilizadas como referência para avaliação do potencial de impacto dos resultados encontrados as concentrações de efeito não observável (NOEC) (crônica de 21 dias para organismos aquáticos).<sup>60</sup> Para os 6 pesticidas detectados durante o monitoramento, os valores de NOEC para peixes e invertebrados aquáticos, respectivamente, foram: carbendazim ( $3,2$  e  $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ), carbofurano ( $2,2$  e  $8,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ), acetamipride ( $1,92 \times 10^4$  e  $5 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$ ), epoconazol ( $10,0$  e  $6,3 \times 10^2 \mu\text{g L}^{-1}$ ), piraclostrobim ( $5,0$  e  $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e tiaclopride ( $5,80 \times 10^2 \mu\text{g L}^{-1}$ , apenas para invertebrados).

Deste modo, observando os dados apresentados na Figura 2 é possível inferir que apenas as concentrações encontradas para os pesticidas carbendazim ( $12 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e carbofurano ( $35 \mu\text{g L}^{-1}$ ) se encontram

**Tabela 3.** Limites de detecção e quantificação do método para os pesticidas analisados por CLAE/DAD

Análitos	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Análitos	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Acetamipride	0,14	0,19	Metomil	0,11	0,20
Aldicarbe	0,10	0,99	Piraclostrobim*	0,09	0,20
Carbendazim	0,75	0,99	Tebuconazol*	0,19	0,39
Carbofurano	0,13	0,20	Teflubenzurom	0,25	0,40
Clomazona*	0,29	0,40	Tiaclopride	0,07	0,19
Diurom	0,27	0,39	Tiametoxam	0,10	0,20
Epoxiconazol*	0,17	0,39	Imidaclopride	0,12	0,19

\*: Princípios ativos adicionados ao método



**Figura 2.** Concentrações dos pesticidas nas amostras de água superficial na área de nascente do Rio São Lourenço – MT

acima da NOEC para os organismos aquáticos mencionados. Estes dados demonstram a vulnerabilidade da área de cabeceira de drenagem do Rio São Lourenço à contaminação, destacam a importância da recuperação da vegetação ciliar na referida área no que diz respeito à contaminação por pesticidas e geram uma preocupação por este corpo hídrico ser tributário de um rio de grande importância, como o Rio São Lourenço.

## CONCLUSÃO

O método de análise multirresíduo baseado em EFS e CLAE/DAD apresentou resultados de seletividade, linearidade ( $R^2 \geq 0,993$ ), precisão ( $CV \leq 15\%$ ) e exatidão ( $61\% \leq \text{recuperação} \leq 120\%$ ) satisfatórios para todos os analitos avaliados, exceto para o lufenurum e clorfluazurum. Os valores de limite de quantificação do método avaliado permitem que seja atendido o limite estabelecido pelos órgãos competentes para análise de agrotóxicos em água.

Considerando os resultados das amostras de água superficial analisadas é possível notar uma ampla variedade de princípios ativos encontrados durante o estudo feito na área. Também foram evidenciadas elevadas concentrações para alguns compostos, o que é considerado preocupante, uma vez que o corpo hídrico em estudo é uma nascente e apresenta altos níveis de resíduos de poluentes. Destaca-se assim a importância da recuperação da vegetação ciliar na referida área, o que poderá contribuir para a redução dessa contaminação.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

No material suplementar, disponível em <http://quimicanova.sbg.org.br>, em arquivo pdf e com acesso livre, encontram-se os espectros de absorção na região do UV para os 16 pesticidas avaliados no

processo de validação do método analítico por CLAE/DAD (Figura 1S). Encontram-se também os resultados obtidos para a precisão instrumental do CLAE/DAD para todos os compostos avaliados (Tabelas 1S a 4S).

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro e pela bolsa de mestrado de A. C. A. Ribeiro e aos fazendeiros da área de estudo pela permissão ao acesso.

## REFERÊNCIAS

- Caldas, E. D.; De Souza, M. V.; Jardim, A. N. O.; *Food Addit. Contam., Part A* **2011**, *28*, 79.
- Ciscato, C. H. P.; Gebara, A. B.; Monteiro, S. H.; *Food Addit. Contam., Part B* **2009**, *2*, 145.
- Ferreira, S. M. R.; De Freitas, R. J. S.; Karkle, E. N. L.; De Quadros, D. A.; Tullio, L. T.; De Lima, J. J.; *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2010**, *30*, 230.
- Ciscato, C. H. P.; Gebara, A. B.; Spinosa, H. S.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2006**, *77*, 405.
- Klanovicz, J.; *Hist. Ciênc. Saúde – Manguinhos* **2010**, *17*, 85.
- Sabino, B. D.; Torracca, T. G.; Moura, C. M.; Rozenbaum, H. F.; De Castro Faria, M. V.; *J. Forensic Sci.* **2010**, *55*, 812.
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária; *Rev. Saúde Pública* **2006**, *40*, 361.
- Azereido, A.; Torres, J. P. M.; Fonseca, M. F.; Britto, J. L.; Bastos, W. R.; Silva, C. E. A.; *Chemosphere* **2008**, *73*, 251.
- Nero, L. A.; De Mattos, M. R.; Beloti, V.; Barros, M. A. F.; Pontes Netto, D.; Franco, B. D. G. D. M.; *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2007**, *27*, 204.
- Hanchenlaksh, C.; Povey, A.; O'Brien, S.; De Vocht, F.; *J. Occup. Environ. Med.* **2011**, *68*, 627.
- Jacomini, A. E.; De Camargo, P. B.; Avelar, W. E. P.; Bonato, P. S.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2011**, *60*, 461.
- Javedankherad, I.; Sari, A. E.; Bahramifar, N.; *J. Environ. Monit.* **2011**, *37*, 44.
- Mansour, S. A.; *Nato Sci. Peace Secur.* **2011**, *12*, 117.
- Salvagni, J.; Ternus, R. Z.; Fuentesria, A. M.; *Genet. Mol. Biol.* **2011**, *34*, 126.
- Vryzas, Z.; Alexoudis, C.; Vassiliou, G.; Galanis, K.; Papadopoulou-Mourkidou, E.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2011**, *74*, 181.
- Badawy, M. I.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1998**, *60*, 701.
- Barnhoorn, I. E. J.; Bornman, M. S.; Jansen van Rensburg, C.; Bouwman, H.; *Chemosphere* **2009**, *77*, 1241.
- Ramesh, A.; Vijayalakshmi, A.; *J. Environ. Monit.* **2001**, *3*, 193.
- Araujo, A. C. P.; Telles, D. L.; Gorni, R.; Lima, L. L. A.; *Environ. Technol.* **1998**, *19*, 113.
- De Armas, E. D.; Monteiro, R. T. R.; Antunes, P. M.; Dos Santos, M. A. P. F.; De Camargo, P. B.; Abakerli, R. B.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1127.

21. De Souza, M. E.; Rubira, A. F.; Matsushita, M.; Tanamati, A.; *Braz. Arch. Biol. Technol.* **1988**, *31*, 594.
22. Menezes Filho, A.; Dos Santos, F. N.; Pereira, P. A. D. P.; *Microchem. J.* **2010**, *96*, 145.
23. Lanchote, V. L.; Bonato, P. S.; Cerdeira, A. L.; Santos, N. A. G.; Carvalho, D.; Gomes, M. A.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2000**, *118*, 337.
24. Caldas, E. D.; Coelho, R.; Souza, L. C. K. R.; Siba, S. C.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1999**, *62*, 206.
25. Parreira, F. V.; Paniago, E. B.; Carvalho, C. R.; Afonso, R. J. C. F.; *Pesticidas: R. Ecotox. Meio Ambiente* **2001**, *11*, 92.
26. Filizola, H. F.; Ferracini, V. L.; Sans, L. M. A.; Gomes, M. A. F.; Ferreira, C. J. A.; *Pesqui. Agropecu. Bras.* **2002**, *37*, 667.
27. Laabs, V.; Amelung, W.; Pinto, A. A.; Wantzen, M.; Da Silva, C. J.; Zech, W.; *J. Environ. Qual.* **2002**, *31*, 1648.
28. Marques, P. R. B. O.; Nunes, G. S.; Queiroz, M. E. R.; Orlanda, J. F. F.; Sousa, H. S.; Santos, T. C. R.; *Pesticidas: R. Ecotox. Meio Ambiente* **2002**, *12*, 30.
29. Azevedo, D. A.; Gerchon, E.; Reis, E. O.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *5*, 299.
30. Dos Santos, A. J. N.; Siqueira, M. E. P. B.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 750.
31. Primel, E. G.; Zanella, R.; Kurz, M. H. S.; Gonçalves, F. F.; Machado, S. O. M.; Marchezan, E.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 609.
32. Dores, E. F. G. C.; Navickiene, S.; Cunha, M. L. F.; Carbo, L.; Ribeiro, M. L.; De-Lamonica-Freire, E. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 873.
33. Rissato, S. R.; Libânio, M.; Giafferis, G. P.; Gerenutti, M.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 743.
34. Bortoluzzi, E.C.; Eimer, D. S. R.; Gonçalves, C. S.; Pellegrini, J. B. R.; Maroneze, A. M.; Kurz, M. H. S.; Bacar, N. M.; Zanella, R.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1876.
35. Silva, D. R. O.; Avila, L. A.; Agostinetto, D.; Magro, T. D.; Oliveira, E.; Zanella, R.; Noldin, J. A.; *Ciênc. Rural* **2009**, *39*, 2389.
36. Menezes, J. M.; Prado, R. B.; Da Silva, G. C. J.; Mansur, K. L.; Oliveira, E. S.; *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.* **2009**, *29*, 698.
37. Marchesan, E.; Sartori, G. M. S.; Avila, L. A. D.; Machado, S. L. D. O.; Zanella, R.; Primel, E. G.; Macedo, V. R. M.; Marchezan, M. G.; *Ciênc. Rural* **2010**, *40*, 1059.
38. Asmus, C. I. R. F.; Alonzo, H. G. A.; Palácios, M.; Silva, A. P.; Filhote, M. I. D. F.; Buosi, D.; *Cad. Saúde Pública* **2008**, *24*, 766.
39. Cerdeira, A. L.; Dos Santos, N. A. G.; Pessoa, M. C. P. Y.; Gomes, M. A. F.; Lanchote, V. L.; *J. Environ. Sci. Health, Part B* **2005**, *40*, 165.
40. Caldas, S. S.; Demoliner, A.; Costa, F. P.; D'oca, M. G. M.; Primel, E. G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 642.
41. Aquino, D. N.; Andrade, E. M.; Lopes, F. B.; Teixeira, A. S.; Crisóstomo, L. A.; *Rev. Ciênc. Agron.* **2008**, *39*, 232.
42. Gomes, M. A. F.; Spadotto, C. A.; Lanchote, V. L.; *Pesticidas: R. Ecotox. Meio Ambiente.* **2001**, *11*, 76.
43. Carbo, L.; Souza, V.; Dores, E. F. G. C.; Ribeiro, M. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 1111.
44. van den Berg, E.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Lavras, Brasil, 1995.
45. Zakia, M. J. B.; *Tese de Doutorado*, Centro Universitário Central Paulista, São Carlos, Brasil, 1998.
46. Botelho, S. A.; Davide, A. C.; *Simpósio Nacional sobre Recuperação de Áreas Degradadas*, Belo Horizonte, Brasil, 2002.
47. Thier, H. P.; Zeumer, H.; *Manual of pesticide residue analysis*, Verlag Chemie: New York, 1987.
48. Wood, R.; *TRAC-Trends Anal. Chem.* **1999**, *18*, 624.
49. Association of Official Analytical Chemistry; *Peer verified method program: Manual on policies and procedures*, AOAC: Arlington, 1993.
50. Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Mello, S. F. C.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 771.
51. Caldas, S. S.; Demoliner, A.; Primel, E. G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 125.
52. Demoliner, A.; Caldas, S. S.; Costa, F. P.; Gonçalves, F. F.; Clementin, R. M.; Milani, M. R.; Primel, E. G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 1424.
53. Milhome, M. A. L.; Souza, P. L. R.; Keukeleire, D.; Nascimento, R. F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 2048.
54. Silva Filho, C. F.; Emídio, E. S.; Dórea, H. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 1371.
55. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>, acessada em Agosto 2012.
56. Dores, E. F. G. D. C.; De-Lamonica-Freire, E. M.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 27.
57. Martins, E. L.; Weber, O. L. S.; Dores, E. F. G. C.; Spadotto, C. A.; *J. Environ. Sci. Health, Part B* **2007**, *42*, 877.
58. Dores, E. F. G. C.; Carbo, L.; Ribeiro, M. L.; De-Lamonica-Freire, E. M.; *J. Chromatogr. Sci.* **2008**, *46*, 585.
59. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:33:0:0032:0054:PT:PDF>, acessada em Agosto 2012.
60. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>, acessada em Agosto 2012.