BOLETIM DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO

86

ISSN 1679-0456
Novembro, 2020

Método Analítico Multirresíduo para Determinação de Agrotóxicos e seus Produtos de Degradação em Águas Superficiais

Embrapa

ISSN 1679-0456
Novembro, 2020

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Agropecuária Oeste
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

BOLETIM DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO 86

Método Analítico Multirresíduo para Determinação de Agrotóxicos e seus Produtos de Degradação em Águas Superficiais

Rômulo Penna Scorza Júnior
Rhaísa Bárbara da Silva Paz

Embrapa Agropecuária Oeste
Dourados, MS
2020

Embrapa Agropecuária Oeste
BR 163, km 253,6
Trecho Dourados-Caarapó
79804-970 Dourados, MS
Caixa Postal 449
Fone: (67) 3416-9700
www.embrapa.br/
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

Comitê Local de Publicações
da Unidade

Presidente
Walder Antonio Gomes de Albuquerque Nunes

Secretária-Executiva
Silvia Mara Belloni

Membros
Alexandre Dinnys Roese, Claudio Lazzarotto, Danilton Luiz Flumignan, Guilherme Lafourcade Asmus, Marciana Retore, Maria Aparecida Viegas Martins, Oscar Fontão de Lima Filho e Tarcila Souza de Castro Silva

Supervisão editorial
Eliete do Nascimento Ferreira

Revisão de texto
Eliete do Nascimento Ferreira

Normalização bibliográfica
Silvia Mara Belloni

Projeto gráfico da coleção
Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Editoração eletrônica
Eliete do Nascimento Ferreira

Foto da capa
Food photo created by freepic.diller - www.freepik.com

1ª edição
E-book (2020)

Todos os direitos reservados.
A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Embrapa Agropecuária Oeste

Scorza Júnior, Rômulo Penna
Método analítico multirresíduo para determinação de agrotóxicos e seus produtos de degradação em águas superficiais / Rômulo Penna Scorza Júnior e Rhaísa Bárbara da Silva Paz. – Dourados, MS : Embrapa Agropecuária Oeste, 2020.
36 p. : il. color. ; 16 x 22 cm. ─ (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento / Embrapa Agropecuária Oeste, ISSN 1679-0456 ; 86).

1. Método analítico – Laboratório. 2. Método multirresíduo – Agrotóxicos. 3. Água – Análise. I. Paz, Rhaísa Bárbara da Silva. II. Embrapa Agropecuária Oeste. III. Título. IV. Série.

Silvia Mara Belloni (CRB1-1662)

© Embrapa, 2020

Sumário

Resumo 5

Abstract 6

Introdução.....7

Material e Métodos 9

Resultados e Discussão.....16

Conclusões 34

Agradecimentos.....34

Referências.....35

Método Analítico Multirresíduo para Determinação de Agrotóxicos e seus Produtos de Degradação em Águas Superficiais

Rômulo Penna Scorza Júnior[1]
Rhaísa Bárbara da Silva Paz[2]

Resumo – O desenvolvimento e a validação de métodos analíticos utilizados na rotina de laboratórios correspondem a uma importante etapa para assegurar os princípios das boas práticas de laboratório e sua gestão da qualidade. Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e a validação de um método multirresíduo com 46 agrotóxicos e/ou produtos em amostras de água superficial. Os seguintes parâmetros de desempenho para validação foram considerados: seletividade, linearidade, faixa de trabalho, faixa linear de trabalho, sensibilidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), recuperação e precisão. O método validado utiliza extração em fase sólida e, para identificação e quantificação, cromatografia líquida de ultraperformance acoplada à espectrometria de massas (UPLC-MS/MS). O método foi validado para identificação e quantificação de 44 diferentes agrotóxicos ou produtos de degradação e apenas identificação de dois agrotóxicos. Os LQ variaram de 0,002 µg L^{-1} a 0,02 µg L^{-1}, considerados baixos e satisfatórios para atender às legislações vigentes (nacionais e internacionais), que estabelecem os valores máximos permitidos de agrotóxicos e produtos de degradação em água superficial. Diante dos resultados satisfatórios de validação, o método foi incorporado na rotina do Laboratório de Análises Ambientais da Embrapa Agropecuária Oeste.

Termos para indexação: resíduos de agrotóxicos; cromatografia líquida, espectrometria de massas; monitoramento; validação de método.

[1] Engenheiro-agrônomo, doutor em Ciências Ambientais, pesquisador da Embrapa Agropecuária Oeste, Dourados, MS.

[2] Engenheira-ambiental, Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais, UEMS, Dourados, MS.

Multiresidue Analytical Method for Determination of Pesticides and Their Degradation Products in Surface Water

Abstract – The development and validation of analytical methods used in the routine of laboratories correspond to an important stage to ensure the principles of good laboratory practices and their quality management. This work aimed to develop and validate a multiresidue method with 46 pesticides and/or degradation products in surface water samples. The following performance parameters for validation were considered: selectivity, linearity, working range, linear working range, sensitivity, Limit of Detection (LD), Limit of Quantification (LQ), recovery and precision. The validated method uses solid phase extraction of the samples and, for identification and quantification, ultra-performance liquid chromatography coupled with mass spectrometry (UPLC–MS/MS). The method was validated for the identification and quantification of 44 different pesticides or degradation products and only the identification of two pesticides. The LQs ranged from 0.002 µg L^{-1} to 0.02 µg L^{-1}, considered low and satisfactory to meet the current legislation (national and international) that establish the maximum permitted values of pesticides and degradation products in surface water. In view of the satisfactory validation results, the method was incorporated into the routine of the Laboratório de Análises Ambientais at Embrapa Agropecuária Oeste

Index terms: pesticide residues; liquid chromatography; mass spectrometry; monitoring; method validation.

Introdução

Os agrotóxicos têm sido utilizados na agricultura como insumo importante para diminuir perdas de produtividade devido aos danos e estresses bióticos causados por pragas, doenças e plantas daninhas. No entanto, após sua aplicação no campo, os agrotóxicos podem ser transportados para os corpos hídricos superficiais (rios, córregos, lagos, etc) juntamente com a água de escoamento superficial no solo ou proveniente de deriva das pulverizações aéreas ou terrestres. Desses dois tipos de transporte, a principal rota para entrada de agrotóxicos nos corpos hídricos superficiais é o escoamento superficial, ou seja, quando o agrotóxico é transportado juntamente com a água de enxurrada (Zhang et al., 2018). Diante do risco de contaminação dos corpos hídricos superficiais por causa do uso dos agrotóxicos, é de fundamental importância o seu monitoramento, com o objetivo de avaliar e quantificar o nível de exposição dos ambientes aquáticos não alvo ou até mesmo de fontes de captação de água para consumo humano. A presença de resíduos de agrotóxicos em corpos hídricos superficiais, dependendo de sua concentração, pode causar efeitos indesejáveis aos organismos aquáticos, bem como levar à perda da biodiversidade. Diversos estudos de monitoramento dos resíduos de agrotóxicos em corpos hídricos superficiais no Brasil (Milhome et al., 2015; Sousa et al., 2016; Lima et al., 2020) e no mundo (Gerónimo et al., 2014; Aguilar et al., 2017; Rousis et al., 2017; Glinski et al., 2018) têm detectado a presença desses compostos com concentrações e frequências diretamente influenciadas pelo tipo de cobertura do solo, relevo, clima e outros fatores relacionados às características físico-química dos agrotóxicos, bem como sua frequência de aplicação.

Uma das etapas fundamentais em estudos de monitoramento dos resíduos de agrotóxicos em corpos hídricos é o desenvolvimento de métodos analíticos confiáveis e que considerem, se possível, um grande número de agrotóxicos e seus produtos de degradação. Assim, métodos analíticos multirresíduos são desejáveis diante da diversidade de agrotóxicos utilizados na agricultura. Para demonstrar a confiabilidade dos métodos analíticos, esses precisam ser validados considerando-se, por exemplo, os parâmetros de validação de algumas normativas (INMETRO, 2020). A validação de um método analítico deve indicar, por meio de evidências documentadas e objetivas, que os requisitos específicos para um determinado uso pretendido do método são

atendidos, ou seja que levem a resultados e análises confiáveis e com qualidade pretendida.

Este trabalho teve por objetivo desenvolver e validar um método analítico multirresíduo, considerando 46 diferentes agrotóxicos e produtos de degradação, para quantificação de seus resíduos em amostras de água superficial, utilizando-se extração em fase sólida e cromatografia líquida de ultraperformance acoplada à espectrometria de massas. Para validação, baseou-se nos parâmetros de validação estabelecidos pelo documento "Orientação sobre validação de métodos analíticos DOQ–CGCRE–008 INMETRO (2020). Esse método, após desenvolvimento e validação, foi implementado na rotina de análises de amostras de águas superficiais do Laboratório de Análises Ambientais da Embrapa Agropecuária Oeste.

Material e Métodos

Seleção dos agrotóxicos e produtos de degradação

A seleção dos agrotóxicos para desenvolvimento e validação do método analítico multirresíduo foi baseada em três critérios, a saber: 1) volume de comercialização no estado de Mato Grosso do Sul; 2) registro para utilização nas culturas de soja, milho e cana-de-açúcar (três culturas mais plantadas em Mato Grosso do Sul); 3) agrotóxicos listados nas legislações brasileiras de âmbito federal (Conama, 2005) e estadual (Conselho Estadual de Controle Ambiental, 2012) que possuem os Valores Máximos Permitidos (VMP) definidos. Após essa seleção, verificou-se a disponibilidade dos padrões analíticos presentes no Laboratório de Análises Ambientais. Após esse cruzamento de informações, um total de 46 diferentes agrotóxicos e/ou produtos de degradação com relevância ambiental foram considerados no método analítico multirresíduo. A Tabela 1 apresenta as principais propriedades físico-químicas desses 46 diferentes agrotóxicos e/ou produtos de degradação.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos e/ou produtos de degradação do método analítico multirresíduo.

Agrotóxico ou produto de degradação	Peso molecular (g mol^{-1})	Solubilidade em água (mg L^{-1})	pKa	K_{OC} (mL g^{-1})
2-hidroxiatrazina	197,2	5,9	-	-
Alacloro	269,8	240	0,6	335
Ametrina	227,3	200	10,1	316
Atrazina	215,7	35	1,7	100
Bentazona	240,3	7.112	3,5	55
Carbendazim	191,2	8	4,2	225
Carbofurano	221,5	322	-	87
Cianazina	240,7	171	12,9	190
Cletodim	359,9	5.450	4,5	23
Clomazona	239,7	1.212	-	300
Clorantraniliprole	483,1	0,88	10,9	362
Clorimurom-etílico	414,8	1.200	4,2	106
Clotianidina	249,7	340	11,1	123
DEA (deetilatrazina)	187,6	2.700	-	110
DIA (deisopropilatrazina)	173,6	980	-	130
Diurom	233,1	35,6	-	680
Epoxiconazole	329,8	7,1	-	1.073
Fipronil	437,1	3,78	-	727
Fipronil dessulfenil	389,1	0,95	-	.2010
Fipronil sulfeto	421,1	0,54	-	3.911
Fipronil sulfona	453,1	0,16	-	4.209
Fluazifope-P	327,3	40,5	3,1	205
Fluazifope-P-butílico	383,4	0,93	-	3.394
Flutriafol	301,3	95	2,3	205
Halossulfurom-metílico	434,8	10,2	3,4	109
Haloxifope-P	361,7	375	4,3	66
Haloxifope-P-metílico	375,7	7,9	-	-
Hexazinona	252,3	33.000	2,2	54
Imazaquim	311,3	102.000	3,5; 11	18
Imazetapir	289,3	1.400	2,1; 3,9	52
Imidacloprido	255,6	610	-	225
Mesotriona	339,3	1.500	3,1	122
Metomil	162,2	55.000	-	72
Metribuzim	214,3	10.700	1,3	38
Metsulfurom-metílico	381,4	2.790	3,8	12
Nicosulfurom	410,4	7.500	4,8; 7,6	30
Quincloraque	242,1	0,065	4,3	50
Quizalofope	344,7	0,31	-	540
Simazina	201,7	5	1,6	130
Sulfentrazona	387,2	780	6,6	43
Tebuconazole	307,8	36	5,0	769
Tebutiurom	228,3	2.500	-	80
Tiametoxam	291,7	4.100	-	56
Tiodicarbe	354,5	22,2	-	418
Tiram	240,4	18	8,2	9.629
Trifloxissulfurom sódico	459,3	25.700	4,8	306

Nota: pKa = constante de equilíbrio de ionização do ácido; K_{OC} = coeficiente de partição entre o carbono orgânico e a solução do solo.

Fonte: University of Hertfordshire (2020).

Preparo das soluções estoque, de trabalho e curvas de calibração

As soluções estoques dos 46 diferentes agrotóxicos e/ou produtos de degradação foram preparadas, individualmente, por meio da pesagem de 10 mg de cada padrão analítico com posterior diluição em 10 mL de acetona grau HPLC, com concentração final de 1 mg mL^{-1} (1.000 µg mL^{-1}). Os padrões analíticos dos agrotóxicos e/ou produtos de degradação foram obtidos junto às empresas Sigma®, ChemService® e Fluka®, todos com pureza acima de 98%. A partir da solução estoque, uma solução de trabalho foi preparada para cada um dos 46 diferentes agrotóxicos e/ou produtos de degradação, em metanol grau LC-MS, na concentração de 100 µg mL^{-1}. Em seguida, foi preparada uma outra solução de trabalho, em metanol grau LC-MS, contendo a mistura de todos os agrotóxicos e/ou produtos de degradação, na concentração de 100 µg L^{-1}. Todas as soluções estoque e de trabalho foram mantidas em freezer a -20 °C. A partir dessa solução de trabalho contendo todos os agrotóxicos e/ou produtos de degradação foram preparadas as soluções para as curvas de calibração nas concentrações de 0,5 µg L^{-1}; 1 µg L^{-1}; 2 µg L^{-1}; 5 µg L^{-1}; 10 µg L^{-1}; 20 µg L^{-1}; 50 µg L^{-1} e 100 µg L^{-1}.

Instrumentação, condição cromatográfica e de aquisição

Os agrotóxicos e/ou produtos de degradação foram analisados utilizando-se um cromatógrafo líquido de ultra performance acoplado a um espectrômetro de massas (UPLC-MS/MS), ambos da Waters® (modelo H-Class e Xevo-TQD). O sistema operou em modo gradiente, com fase móvel água (A) (ácido fórmico 0,1% e formiato de amônio 5 mM) e metanol (B) (ácido fórmico 0,1% e formiato de amônio 5 mM), coluna BEH C_{18} 1,7 µm x 2,1 x 100 mm (Waters®) com temperatura em 45 °C, fluxo de 0,4 mL min^{-1} e volume de amostra injetado de 10 µL. O gradiente iniciou com 95% de A até 0,8 min. No intervalo de 0,8 min a 8,75 min, o gradiente foi modificado gradativamente até atingir 99% de B, permanecendo assim até 14 min. Em seguida, o gradiente retornou para 95% de A até 17 mim. Nessas condições, o tempo total de análise foi de 17 minutos. As seguintes condições do método de aquisição foram estabelecidas: capilar de 1 kV, extrator de 3 V, temperatura da fonte de 150 °C, temperatura de dessolvatação de 600 °C, fluxo do gás de dessolvatação igual a 1.000 L h^{-1} e do cone igual a 70 L h^{-1}. Para otimização dos

parâmetros do espectrômetro de massas para os agrotóxicos e produtos de degradação analisados foram feitas infusões dos padrões, individualmente, com concentração de 1 µg mL^{-1}. Para cada agrotóxico e produto de degradação, dois íons de transição foram monitorados (o mais intenso para quantificação e o outro para confirmação), utilizando-se as respectivas energias de colisão (Tabela 2). Utilizou-se o método MRM para monitoramento dos íons. Para confirmação de um agrotóxico ou produto de degradação, obedeceu-se aos três critérios simultaneamente: 1) correspondência com o tempo de retenção do padrão analítico, sendo este injetado no mesmo conjunto de injeções da amostra (variação máxima permitida de ± 2,5%); 2) presença do íon precursor ou molecular e dos dois íons fragmentos (quantificação e confirmação); 3) razão entre íons de quantificação e de confirmação na amostra não deve variar mais que 30% da razão desses íons observadas na injeção dos padrões analíticos.

Preparo das amostras e extração por SPE

Para validação utilizando amostras ambientais, coletou-se amostras de 1 L de água superficial do Rio Dourados, MS (22°18'10"S; 55°03'12"O), que foram fortificadas com concentrações equivalentes a 0,002 µg L^{-1}; 0,004 µg L^{-1}; 0,008 µg L^{-1} e 0,02 µg L^{-1} e, posteriormente, filtradas em papel de filtro qualitativo com gramatura de 80 g cm^{-2} (Figura 1). O procedimento de extração e purificação das amostras foi realizado utilizando-se extração em fase sólida (*Solid Phase Extraction* – SPE) com cartucho Oasis HLB 500 mg (Waters®), que foi ativado com 3 mL de metanol grau LC-MS e 3 mL de água ultrapura. Após ativação, uma alíquota de 500 mL da amostra foi percolada no cartucho com auxílio de um sistema a vácuo do tipo manifold com 20 posições (Figura 2), que em seguida foi seco sob vácuo por 30 min. Para eluição dos compostos no cartucho, utilizou-se 6 mL de metanol grau LC-MS, que foram coletados em um tubo de centrífuga de 15 mL. Em seguida, o eluado foi evaporado até atingir volume total de 1 mL, que foi completado com metanol grau LC-MS para volume final de 2 mL (50:50 água: metanol v/v). Para injeção, as amostras foram filtradas em filtro de seringa de celulose regenerada de 0,22 µm.

Tabela 2. Parâmetros de aquisição do espectrômetro de massas para os agrotóxicos e produtos de degradação do método multirresíduo.

Agrotóxico ou produto de degradação	Modo ESI	TR[1] (min)	Íon molecular (*m/z*)	Cone (V)	Íons fragmentos (*m/z*)	
					Quantificação	Confirmação
2-hidroxiatrazina	+	4,60	198,10	40	156 (18)[2]	86 (23)[2]
Alacloro	+	8,15	272,30	25	240 (10)	162 (20)
Ametrina	+	7,19	228,20	40	186 (20)	96 (28)
Atrazina	+	7,01	216,20	40	174 (17)	104 (28)
Bentazona	-	6,09	239,20	43	132 (28)	197 (20)
Carbendazim	+	4,03	192,20	30	160 (15)	132 (30)
Carbofurano	+	6,38	222,30	25	165 (12)	123 (20)
Cianazina	+	5,82	241,30	35	214 (15)	174 (20)
Cletodim	+	8,92	360,30	30	164 (20)	268 (12)
Clomazona	+	7,42	240,20	30	125 (20)	89 (45)
Clorantraniliprole	+	7,34	484,00	30	453 (20)	286 (15)
Clorimurom etílico	+	7,74	415,20	30	186 (17)	121 (40)
Clotianidina	+	4,62	250,20	20	169 (12)	132 (15)
DEA (deetilatrazina)	+	5,32	188,20	30	146 (18)	104 (25)
DIA (deisopropilatrazina)	+	4,33	174,00	35	96 (22)	104 (18)
Diurom	+	7,13	233,20	30	72 (20)	160 (25)
Epoxiconazole	+	8,12	330,20	32	121 (20)	101 (50)
Fipronil	-	8,28	435,10	30	330 (15)	250 (25)
Fipronil dessulfenil	-	8,17	389,00	25	351 (15)	331 (27)
Fipronil sulfeto	-	8,37	419,00	30	262 (28)	383 (13)
Fipronil sulfona	-	8,49	451,00	30	415 (17)	282 (27)
Fluazifope-P	+	7,63	328,20	46	282 (20)	254 (25)
Fluazifope-P-butílico	+	9,05	384,30	35	282 (20)	328 (15)
Flutriafol	+	7,03	302,30	35	123 (30)	95 (50)
Halossulfurom metílico	+	7,88	435,20	35	182 (20)	83 (50)
Haloxifope-P	+	8,39	362,20	36	91 (28)	316 (18)
Haloxifope-P-metílico	+	8,82	376,30	36	316 (16)	91 (30)
Hexazinona	+	6,39	253,30	30	171 (15)	71 (30)
Imazaquim	+	6,36	312,20	45	86 (28)	267 (20)
Imazetapir	+	6,01	290,30	46	245 (20)	86 (28)
Imidacloprido	+	4,64	256,00	20	209 (13)	175 (22)
Mesotriona	+	5,41	340,20	35	228 (18)[2]	104 (32)[2]
Metomil	+	3,88	163,10	15	88 (10)	106 (10)
Metribuzim	+	6,24	215,20	40	187 (18)	84 (20)
Metsulfurom metílico	+	6,33	382,30	30	199 (22)	167 (15)
Nicossulfurom	+	6,24	411,30	28	182 (18)	106 (37)
Quincloraque	+	5,60	242,10	25	224 (15)	161 (35)
Quizalofope	+	8,25	345,20	40	299 (18)	163 (37)
Simazina	+	6,30	202,20	40	124 (18)	96 (23)
Sulfentrazona	-	6,58	385,00	50	307 (25)	199 (35)
Tebuconazole	+	8,47	308,30	38	70 (21)	125 (37)
Tebutiurom	+	6,49	229,20	32	172 (18)	116 (28)
Tiametoxam	+	4,05	292,20	20	211 (12)	181 (24)
Tiodicarbe	+	6,75	355,20	20	88 (15)	108 (15)
Tiram	+	6,09	241,10	15	88 (10)	120 (15)
Trifloxissulfurom sódico	+	7,00	438,20	35	182 (20)	139 (45)

[1] Tempo de retenção. [2] O valor entre parêntesis se refere à energia de colisão (eV).

Foto: Rômulo Penna Scorza Júnior

Figura 1. Filtração da amostra em papel de filtro.

Foto: Rômulo Penna Scorza Júnior

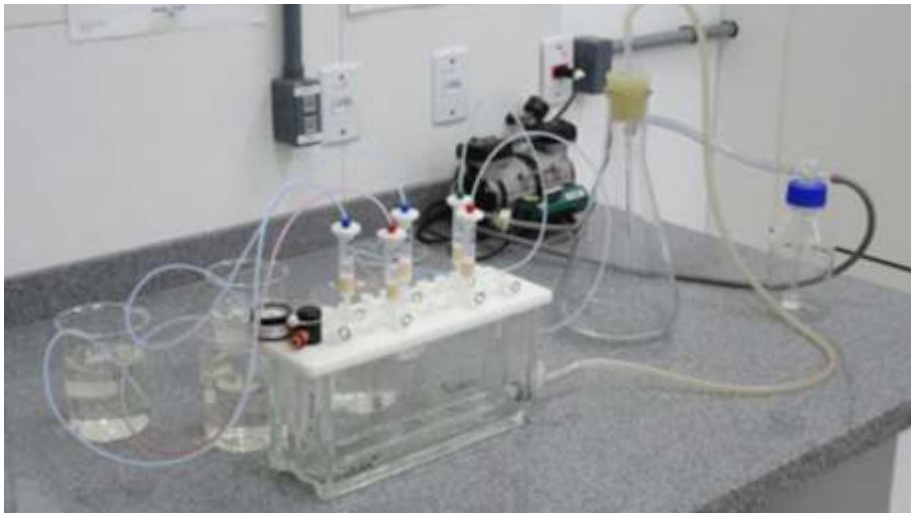

Figura 2. Sistema a vácuo do tipo manifold para extração das amostras nos cartuchos de extração em fase sólida (SPE).

Parâmetros de validação do método

O método analítico foi validado com base nos parâmetros e critérios estabelecidos pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia Inmetro), na publicação DOQ-CGCRE-008 revisão 09 de 06/2020 (Orientação sobre validação de métodos analíticos) (Inmetro, 2020) e pelo European Comission (2017). Os parâmetros de desempenho do método avaliados foram seletividade, efeito matriz, linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), recuperação e precisão. O LD foi estimado pela equação:

$$LD = 3{,}3 \cdot \frac{s}{b}$$

onde *s* é o desvio padrão da resposta do branco e *b* é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica de calibração. O LQ foi estimado pela equação:

$$LQ = 10 \cdot \frac{s}{b}$$

Importante salientar que os valores finais de LD e LQ são expressos considerando-se o fator de concentração da amostra igual a 250 vezes (500 mL da amostra usada na extração/2 mL do volume final do extrato). Com relação aos critérios para aceitação da recuperação e precisão, foi utilizado o intervalo de 40% a 140% para recuperação e coeficiente de variação menor que 20% para precisão.

Resultados e Discussão

O teste de seletividade para os 46 diferentes agrotóxicos e produtos de degradação do método mostrou ausência de picos interferentes menores que 30%, quando comparados aos sinais da menor concentração dos diferentes analitos, para a matriz analisada e nos tempos de retenção dos respectivos analitos. Assim, o método foi considerado seletivo e específico para identificar os 46 diferentes agrotóxicos e produtos de degradação na presença de outros analitos ou possíveis interferentes na matriz água superficial. A avaliação do efeito matriz foi realizada por meio da comparação das curvas de calibração preparadas no gradiente da fase móvel água:metanol (50:50) e na matriz (água superficial). Os resultados dessa comparação indicaram que o efeito matriz não foi maior que 20%, quando se comparou concentrações em ambas as curvas.

As curvas de calibração preparadas na fase móvel água:metanol (50:50), com seus respectivos valores dos coeficientes de determinação (R^2), são mostrados na Figura 3 (para alguns agrotóxicos) e Tabela 3. Todas as curvas foram construídas com base no íon de quantificação para cada agrotóxico ou produto de degradação. Observa-se que os valores de R^2 para todos os agrotóxicos e produtos de degradação foram superiores a 0,99, com exceção do fluazifope-P-butílico que apresentou valor superior a 0,98. Esses valores de R^2 confirmam a linearidade satisfatória do método, ou seja, as respostas do equipamento foram linearmente proporcionais à faixa de concentração avaliada.

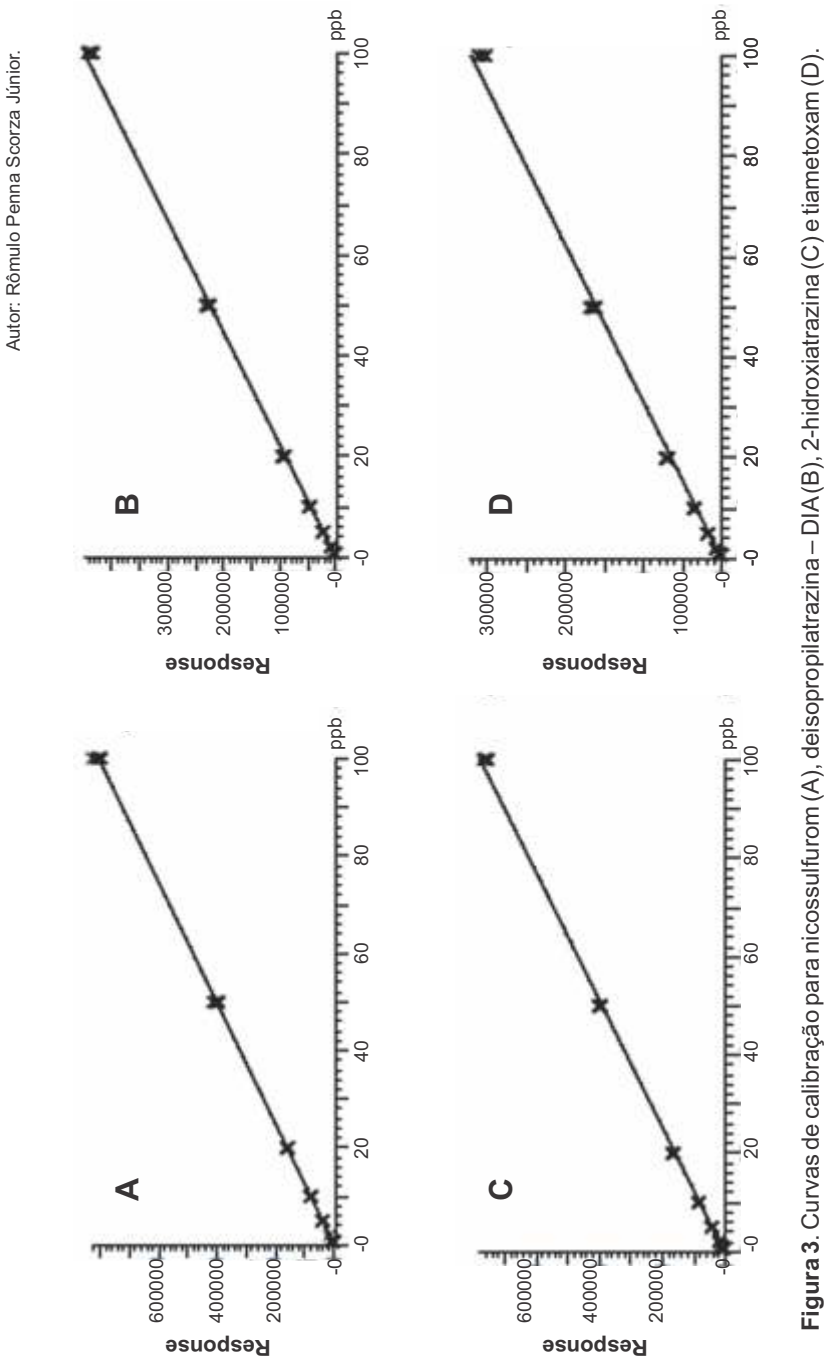

Figura 3. Curvas de calibração para nicossulfurom (A), deisopropilatrazina – DIA(B), 2-hidroxiatrazina (C) e tiametoxam (D).

Tabela 3. Parâmetros de desempenho para validação do método analítico multirresíduo.

Agrotóxico ou produto de degradação	R^2	LD (µg L^{-1})	LQ (µg L^{-1})	Faixa linear (µg L^{-1})
2-hidroxiatrazina	0,9990	0,002	0,006	0,006–0,4
Alacloro	0,9990	0,003	0,010	0,010–0,4
Ametrina	0,9961	0,001	0,003	0,003– 0,4
Atrazina	0,9965	0,001	0,003	0,003–0,4
Bentazona	0,9917	0,0005	0,002	0,002–0,04
Carbendazim	0,9982	0,003	0,010	0,010–0,4
Carbofurano	0,9958	0,0001	0,002	0,002–0,4
Cianazina	0,9994	0,00005	0,002	0,002 –0,4
Cletodim	0,9993	0,00005	0,002	0,002–0,4
Clomazona	0,9992	0,001	0,004	0,004–0,4
Clorantraniliprole	0,9974	0,0004	0,002	0,002–0,4
Clorimurom etílico	0,9901	0,0001	0,002	0,002–0,4
Clotianidina	0,9968	0,001	0,003	0,003–0,4
DEA (deetilatrazina)	0,9990	0,0006	0,002	0,002–0,4
DIA (deisopropilatrazina)	0,9971	0,001	0,003	0,003–0,4
Diurom	0,9983	0,005	0,016	0,016–0,4
Epoxiconazole	0,9900	0,0001	0,002	0,002–0,4
Fipronil	0,9914	0,001	0,008	0,008–0,4
Fipronil dessulfenil	0,9939	0,0007	0,002	0,002–0,4
Fipronil sulfeto	0,9901	0,0001	0,004	0,004–0,08
Fipronil sulfona	0,9942	0,001	0,008	0,008–0,4
Fluazifope-P	0,9912	0,002	0,006	0,006–0,4
Fluazifope-P-butílico	0,9850	0,002	0,003	0,003–0,08
Flutriafol	0,9982	0,0003	0,002	0,002–0,4
Halossulfurom metílico	0,9944	0,00003	0,002	0,002–0,4
Haloxifope-P	0,9941	0,002	0,007	0,007–0,4
Haloxifope-P-metílico	0,9926	0,00006	0,002	0,002–0,08
Hexazinona	0,9970	0,0003	0,002	0,002–0,4
Imazaquim	0,9988	0,001	0,002	0,002–0,4
Imazetapir	0,9988	0,0002	0,002	0,002–0,4
Imidacloprido	0,9996	0,007	0,020	0,020–0,4
Mesotriona	0,9993	0,002	0,005	0,005–0,4
Metomil	0,9979	0,003	0,009	0,009–0,4
Metribuzim	0,9931	0,004	0,012	0,012–0,4
Metsulfurom metílico	0,9982	0,00004	0,002	0,002–0,4
Nicossulfurom	0,9998	0,00005	0,002	0,002–0,4
Quincloraque	0,9988	0,006	0,018	0,018–0,4
Quizalofope	0,9988	0,001	0,004	0,004–0,4
Simazina	0,9962	0,0001	0,002	0,002–0,4
Sulfentrazona	0,9904	0,002	0,020	0,020–0,08
Tebuconazole	0,9973	0,0002	0,002	0,002–0,4
Tebutiurom	0,9972	0,001	0,002	0,002–0,4
Tiametoxam	0,9966	0,001	0,003	0,003–0,4
Tiodicarbe	0,9947	0,001	0,003	0,003–0,4
Tiram	0,9913	0,001	0,008	0,008–0,4
Trifloxissulfurom sódico	0,9983	0,0005	0,002	0,002–0,4

Nota: R^2 = coeficiente de determinação da curva analítica de calibração; LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método analítico multirresíduo variaram de 0,00003 µg L^{-1} a 0,007 µg L^{-1} e de 0,002 µg L^{-1} a 0,02 µg L^{-1}, respectivamente (Tabela 3). O LD de um agrotóxico ou produto de degradação no método analítico multirresíduo corresponde à menor concentração deste na amostra de água superficial que pode ser detectada, mas não quantificada, nas condições dos critérios estabelecidos na validação do método (precisão com CV menor que 20% e recuperação entre 40% e 140%). Já o LQ corresponde à menor concentração do agrotóxico ou produto de degradação na amostra de água superficial que pode ser quantitativamente determinada com precisão e exatidão aceitáveis e estabelecidas nos critérios de validação do método analítico multirresíduo. Assim, é importante salientar que, se após a análise de uma amostra esta apresentar valores entre LD e LQ, este resultado deve ser reportado como <LQ, ou seja, o agrotóxico ou produto de degradação analisado estava presente, mas não pôde ser quantificado com precisão e recuperação aceitáveis pelo método. Valores menores que LD devem ser reportados como ND (não detectado) e maiores ou iguais ao LQ devem ser reportados com os valores finais obtidos pelo método de análise.

Na utilização de um método analítico multirresíduo para monitoramento de agrotóxicos e/ou produtos de degradação em água ou outra matriz, é desejável que os LQ sejam bem inferiores aos valores máximos permitidos (VMP) desses compostos na legislação vigente. No Brasil, a legislação vigente que estabelece os VMP de agrotóxicos em água superficial é a Resolução Conama n° 357 de 17/03/2005 (Conama, 2005). Essa Resolução utiliza um sistema de classes de qualidade (Especial e Classes 1, 2, 3 e 4) para classificação dos corpos hídricos com água doce. Esse sistema de classificação se refere a um conjunto de condições e padrões de qualidade da água necessários ao atendimento dos usos atuais e futuros. Assim, os VMP dos agrotóxicos e/ou produtos de degradação podem variar conforme as classes. Por exemplo, para a Classe 2 (água usada para abastecimento ao consumo humano após tratamento convencional, à proteção das comunidades aquáticas, à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas, à aquicultura e a atividades de pesca) os VMP para a atrazina e simazina são iguais a 2 µg L^{-1} e para o alacloro igual a 20 µg L^{-1}. Comparando-se os LQ do método em questão com esses VMP, observa-se que o LQ para a atrazina de 0,003 µg L^{-1} (Tabela 3) é 667 vezes inferior ao seu VMP, indicando que o método em questão é capaz de identificar e quantificar concentrações de

atrazina bem inferiores às requeridas pela legislação. Seguindo o mesmo raciocínio por meio da comparação entre o LQ (Tabela 3) com seus respectivos VMP para simazina e alacloro, observa-se que o método multirresíduo em questão é capaz de identificar concentrações de simazina e alacloro igual a 1.000 e 10 vezes, respectivamente, inferiores aos seus VMP estabelecidos na Resolução Conama n° 357 de 17/03/2005. Embora a legislação brasileira não estabeleça o quanto o LQ ou LD de um agrotóxico no método analítico deva ser menor que o VMP desse agrotóxico para fins de critério de qualidade, a Comunidade Europeia recomenda que o LD para qualquer agrotóxico em um método analítico deva ser, no mínimo, quatro vezes menor que seu VMP (União Europeia, 1998).

Comparando-se os LQ dos 46 diferentes agrotóxicos e/ou produtos de degradação desse método multirresíduo para amostras de água superficial com outros métodos descritos na literatura, observou-se que os valores de LQ obtidos (entre 0,002 μg L^{-1} e 0,02 g L^{-1}), em sua maioria, são inferiores ou estão próximos aos relatados. Carvalho et al. (2008) desenvolveram e validaram um método multirresíduo para quantificação de 28 diferentes agrotóxicos, incluindo alguns de seus produtos de degradação, em amostras de água potável, superficial e subterrânea, utilizando extração em fase sólida (SPE) e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS/MS), obtiveram valores de LQ entre 0,025 μg L^{-1} e 0,050 μg L^{-1}. Pecek et al. (2013), também utilizando SPE mas com quantificação por meio de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS), desenvolveram e validaram um método multirresíduo para 20 diferentes agrotóxicos em amostras de água superficial e obtiveram valores de LQ entre 0,005 μg L^{-1} e 1,0 μg L^{-1}, com exceção do herbicida bentazona, onde o LQ foi de 50 μg L^{-1}. Também utilizando CG-MS, Rubirola et al. (2017) desenvolveram um método multirresíduo automatizado com SPE para analisar 24 diferentes compostos (desse total, 14 diferentes agrotóxicos) em água superficial e obtiveram valores de LQ entre 0,0003 μg L^{-1} e 0,0015 μg L^{-1}, resultando em um método bastante sensível. Gerónimo et al. (2014) desenvolveram um método multirresíduo para analisar, em água superficial, 29 diferentes agrotóxicos utilizados em áreas agrícolas da Argentina, por meio das técnicas de LC-MS/MS e SPE, obtendo valores de LQ entre 0,025 μg L^{-1} a 0,1 μg L^{-1}.

Na Tabela 4 são apresentados os valores de recuperação para quatro níveis de concentração das amostras (0,002 µg L^{-1}; 0,004 µg L^{-1}, 0,008 µg L^{-1} e 0,02 µg L^{-1}). Observa-se que os valores de recuperação variaram entre 48% e 135%, com exceção dos agrotóxicos clorimurom etílico e metsulfurom metílico, onde os valores de recuperação, para algumas concentrações, foram superiores a 140%. Para alguns agrotóxicos (diurom, imidacloprido, mesotriona e tiram) os testes de recuperação com concentrações de 0,002 µg L^{-1} não foram satisfatórios e, portanto, não foram considerados no método. Considerando os limites do critério estabelecido na validação desse método para recuperação entre 40% e 140%, observa-se que, com exceção do metsulfurom metílico e do clorimurom etílico, todos os outros agrotóxicos ou produtos de degradação foram satisfatórios (Figuras 4A, B). Com relação à precisão e seu limite do critério estabelecido na validação desse método (CV < 20%), observa-se que todos os agrotóxicos ou produtos de degradação atenderam satisfatoriamente. Diante dos valores de recuperação acima de 140% para metsulfurom metílico e clorimurom etílico, esses dois agrotóxicos foram considerados no método apenas com o objetivo de detecção nas amostras de água superficial, sem posterior quantificação. As causas para as altas recuperações do metsulfurom metílico e clorimurom etílico ainda não estão claras, já que não apresentaram evidências de efeito matriz.

Tabela 4. Valores de recuperação e precisão durante validação do método multirresíduo para os 46 diferentes agrotóxicos e produtos de degradação.

Agrotóxico ou produto de degradação	Amostra fortificada (µg L^{-1})	Recuperação (%)	Precisão CV (%)
2-hidroxiatrazina	0,002	59	13
	0,004	85	14
	0,008	103	5
	0,020	104	6
Alacloro	0,002	61	11
	0,004	83	11
	0,008	83	5
	0,020	75	8
Ametrina	0,002	81	5
	0,004	79	2
	0,008	92	3
	0,020	81	5
Atrazina	0,002	64	8
	0,004	64	8
	0,008	71	4
	0,020	71	6
Bentazona	0,002	103	5
	0,004	96	8
	0,008	94	5
	0,020	94	9
Carbendazim	0,002	75	6
	0,004	99	9
	0,008	76	4
	0,020	82	6
Carbofurano	0,002	66	5
	0,004	71	2
	0,008	81	3
	0,020	78	6
Cianazina	0,002	95	4
	0,004	105	6
	0,008	108	10
	0,020	111	5
Cletodim	0,002	64	10
	0,004	49	12
	0,008	66	9
	0,020	49	9
Clomazona	0,002	61	9
	0,004	82	7
	0,008	89	7
	0,020	78	7

Continua...

Tabela 4. Continuação.

Agrotóxico ou produto de degradação	Amostra fortificada (µg L^{-1})	Recuperação (%)	Precisão CV (%)
Clorantraniliprole	0,002	93	7
	0,004	89	6
	0,008	92	9
	0,020	86	5
Clorimurom etílico	0,002	106	5
	0,004	124	9
	0,008	155	7
	0,020	142	11
Clotianidina	0,002	81	10
	0,004	106	9
	0,008	117	2
	0,020	109	14
DEA (deetilatrazina)	0,002	72	6
	0,004	80	8
	0,008	87	2
	0,020	80	10
DIA (deisopropilatrazina)	0,002	81	10
	0,004	81	4
	0,008	86	4
	0,020	84	5
Diurom	0,004	60	9
	0,008	90	13
	0,020	104	8
Epoxiconazole	0,002	81	6
	0,004	88	7
	0,008	109	6
	0,020	94	10
Fipronil	0,002	72	13
	0,004	108	10
	0,008	111	7
	0,020	109	5
Fipronil dessulfenil	0,002	108	10
	0,004	98	13
	0,008	107	11
	0,020	91	12
Fipronil sulfeto	0,002	94	10
	0,004	91	8
	0,008	100	11
	0,020	101	5
Fipronil sulfona	0,002	76	17
	0,004	88	10
	0,008	100	15
	0,020	93	14

Continua...

Tabela 4. Continuação.

Agrotóxico ou produto de degradação	Amostra fortificada (µg L^{-1})	Recuperação (%)	Precisão CV (%)
Fluazifope-P	0,002	113	7
	0,004	110	5
	0,008	114	12
	0,020	117	5
Fluazifope-P-butílico	0,002	48	14
	0,004	59	15
	0,008	75	13
	0,020	83	2
Flutriafol	0,002	91	4
	0,004	101	2
	0,008	99	3
	0,020	105	7
Halossulfurom metílico	0,002	75	6
	0,004	93	6
	0,008	105	1
	0,020	113	9
Haloxifope-P	0,002	82	11
	0,004	95	7
	0,008	105	10
	0,020	105	7
Haloxifope-P-metílico	0,002	53	12
	0,004	58	9
	0,008	66	5
	0,020	74	5
Hexazinona	0,002	63	5
	0,004	78	12
	0,008	89	2
	0,020	79	6
Imazaquim	0,002	72	4
	0,004	90	2
	0,008	91	4
	0,020	97	11
Imazetapir	0,002	60	9
	0,004	70	13
	0,008	72	4
	0,020	80	10
Imidacloprido	0,004	53	13
	0,008	99	9
	0,020	114	14
Mesotriona	0,004	99	5
	0,008	98	8
	0,020	111	15

Continua...

Tabela 4. Continuação.

Agrotóxico ou produto de degradação	Amostra fortificada (µg L^{-1})	Recuperação (%)	Precisão CV (%)
Metomil	0,002	101	9
	0,004	71	9
	0,008	72	6
	0,020	88	7
Metribuzim	0,002	59	8
	0,004	64	3
	0,008	69	4
	0,020	65	6
Metsulfurom metílico	0,002	130	8
	0,004	160	4
	0,008	180	4
	0,020	180	2
Nicossulfurom	0,002	85	6
	0,004	104	2
	0,008	113	4
	0,020	115	11
Quincloraque	0,002	94	11
	0,004	64	11
	0,008	73	8
	0,020	86	8
Quizalofope	0,002	86	13
	0,004	80	12
	0,008	91	2
	0,020	96	7
Simazina	0,002	58	5
	0,004	63	3
	0,008	70	3
	0,020	70	5
Sulfentrazona	0,002	79	6
	0,004	70	10
	0,008	70	9
	0,020	57	7
Tebuconazole	0,002	86	10
	0,004	87	3
	0,008	95	3
	0,020	96	8
Tebutiurom	0,002	71	4
	0,004	76	5
	0,008	87	2
	0,020	77	5

Continua...

Tabela 4. Continuação.

Agrotóxico ou produto de degradação	Amostra fortificada (µg L^{-1})	Recuperação (%)	Precisão CV (%)
Tiametoxam	0,002	83	11
	0,004	92	4
	0,008	108	5
	0,020	102	3
Tiodicarbe	0,002	100	11
	0,004	107	6
	0,008	126	4
	0,020	75	11
Tiram	0,004	80	12
	0,008	75	10
	0,020	72	14
Trifloxissulfurom sódico	0,002	114	6
	0,004	135	3
	0,008	130	3
	0,020	130	15

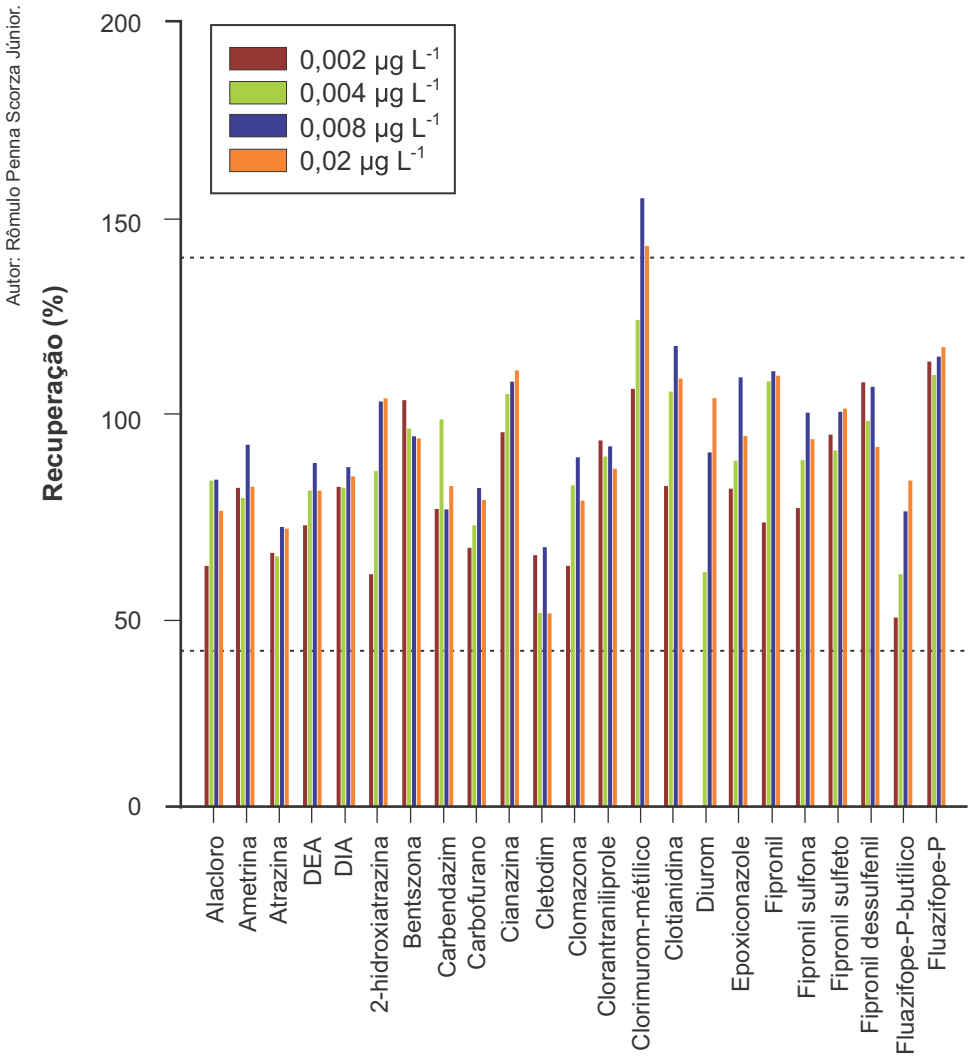

Figura 4A. Valores médios de recuperação (n=5) para os agrotóxicos e produtos de degradação, em diferentes concentrações. Linhas horizontais no eixo Y correspondem aos valores recomendados para recuperação entre 40% e 140%.

Autor: Rômulo Penna Scorza Júnior.

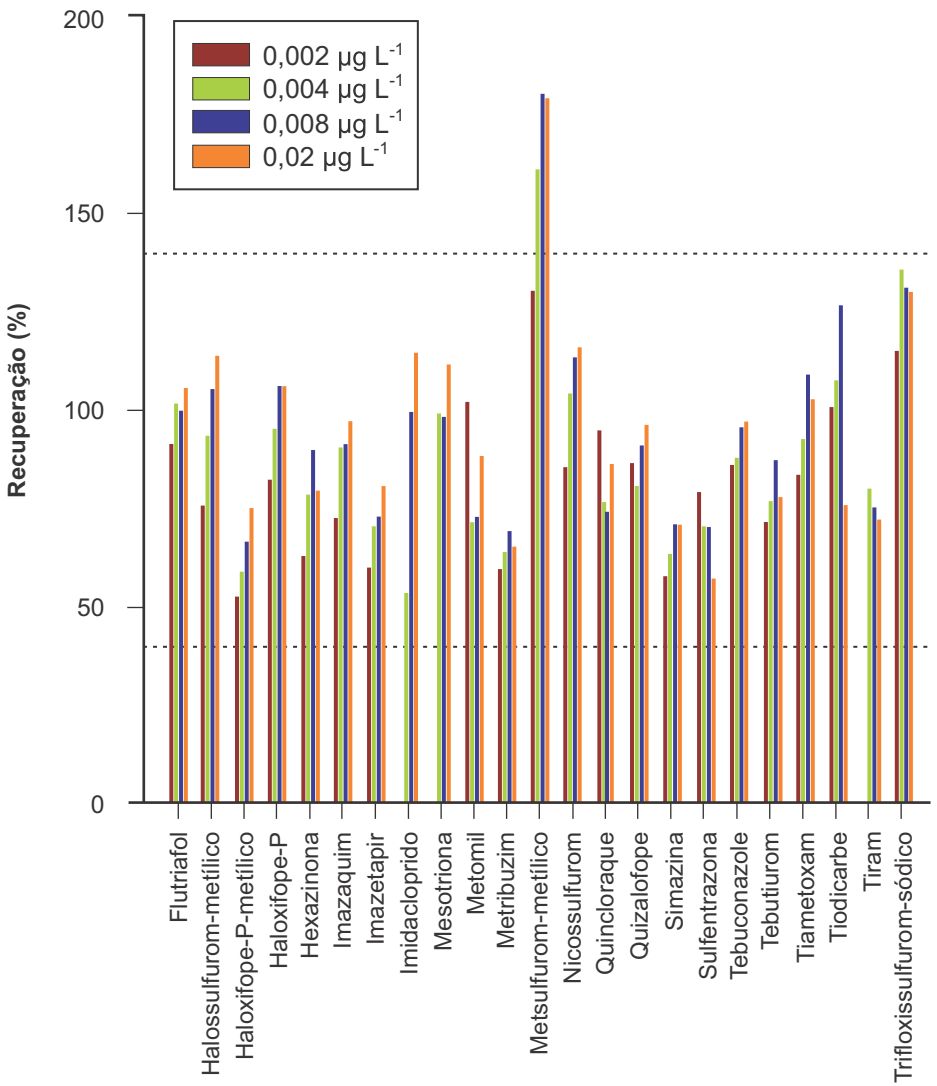

Figura 4B. Valores médios de recuperação (n=5) para os agrotóxicos e produtos de degradação, em diferentes concentrações. Linhas horizontais no eixo Y correspondem aos valores recomendados para recuperação entre 40% e 140%.

Para confirmação dos agrotóxicos e produtos de degradação no referido método, além da confirmação dos tempos de retenção (Tabela 2), observou-se também a presença do íon precursor ou molecular e dos dois íons fragmentos (quantificação e confirmação), além da razão entre os íons de quantificação e confirmação na amostra não variar mais que 30% das razões desses íons na injeção dos padrões analíticos. Na Figura 5 são apresentadas essas razões e seus limites de 30%, para o nicossulfurom, deisopropilatrazina (DIA), 2-hidroxiatrazina e tiametoxam. Assim, para cada amostra analisada no método, utiliza-se esses limites como um dos critérios de confirmação da presença do agrotóxico ou produto de degradação. A título de exemplo, são apresentados nas Figuras 6, 7 e 8 alguns cromatogramas do agrotóxico cianazina obtidos durante o experimento de recuperação. Observa-se ausência de picos no tempo de retenção igual a 5,82 minutos, para ambos os íons de quantificação (m/z 214) e confirmação (m/z 174) da cianazina, nas amostras "branco" de água superficial utilizadas para os experimentos de recuperação (Figura 6). Os picos para os padrões analíticos nas concentrações de 0,5 µg L^{-1} e 1,0 µg L^{-1}, bem como para as amostras fortificadas nos experimentos de recuperação nas concentrações de 0,002 µg L^{-1}e 0,004 µg L^{-1} (equivalentes a 0,5 µg L^{-1} e 1,0 µg L^{-1} da curva de calibração) apresentaram boas resoluções (Figuras 7 e 8), o que permitiu uma boa sensibilidade e, consequentemente, os baixos LQ para os diferentes agrotóxicos e produtos de degradação.

Diante dos resultados satisfatórios de validação, o método foi incorporado na rotina do Laboratório de Análises Ambientais da Embrapa Agropecuária Oeste para identificação e quantificação dos 46 agrotóxicos ou produtos de degradação listados na Tabela 4, considerando as matrizes de água superficial, com exceção do metsulfurom metílico e do clorimurom etílico que foram usados apenas para identificação nas amostras.

Autor: Rômulo Penna Scorza Júnior.

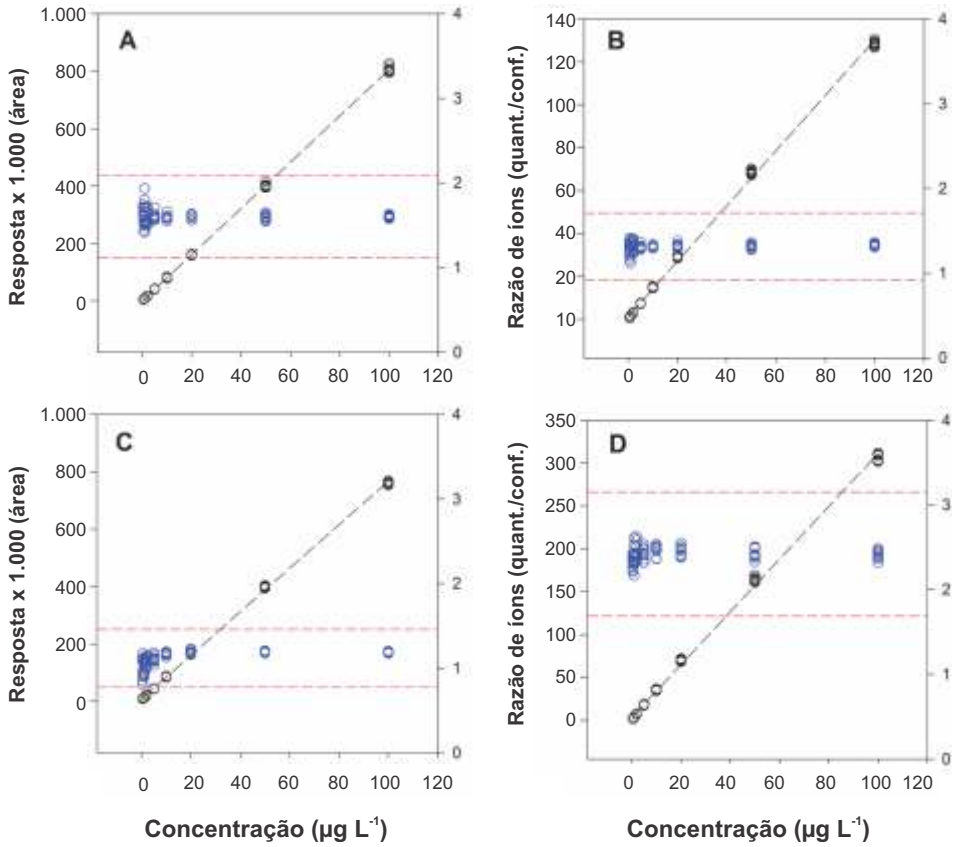

Figura 5. Variação da razão entre os íons de quantificação e confirmação para as diferentes concentrações das curvas de calibração de nicossulfurom (A), deisopropilatrazina – DIA (B), 2-hidroxiatrazina (C) e tiametoxam (D). As linhas tracejadas em vermelho representam os limites de 30% para as razões, com base na média da respectiva concentração na curva de calibração.

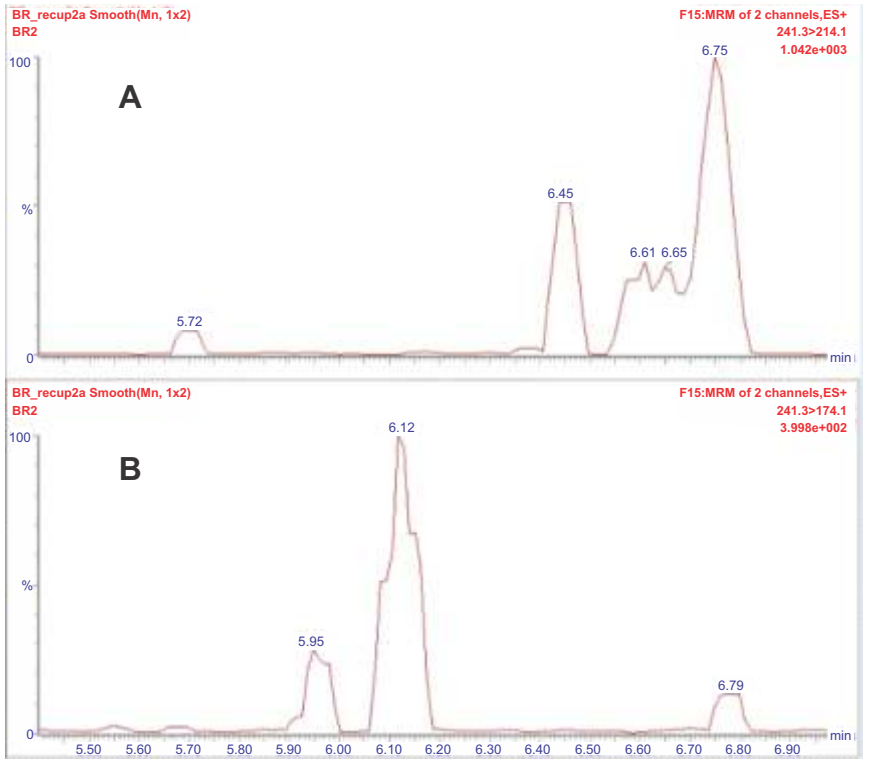

Figura 6. Cromatogramas dos íons de quantificação (A) e confirmação (B) do agrotóxico cianazina nas amostras "branco" de água superficial.

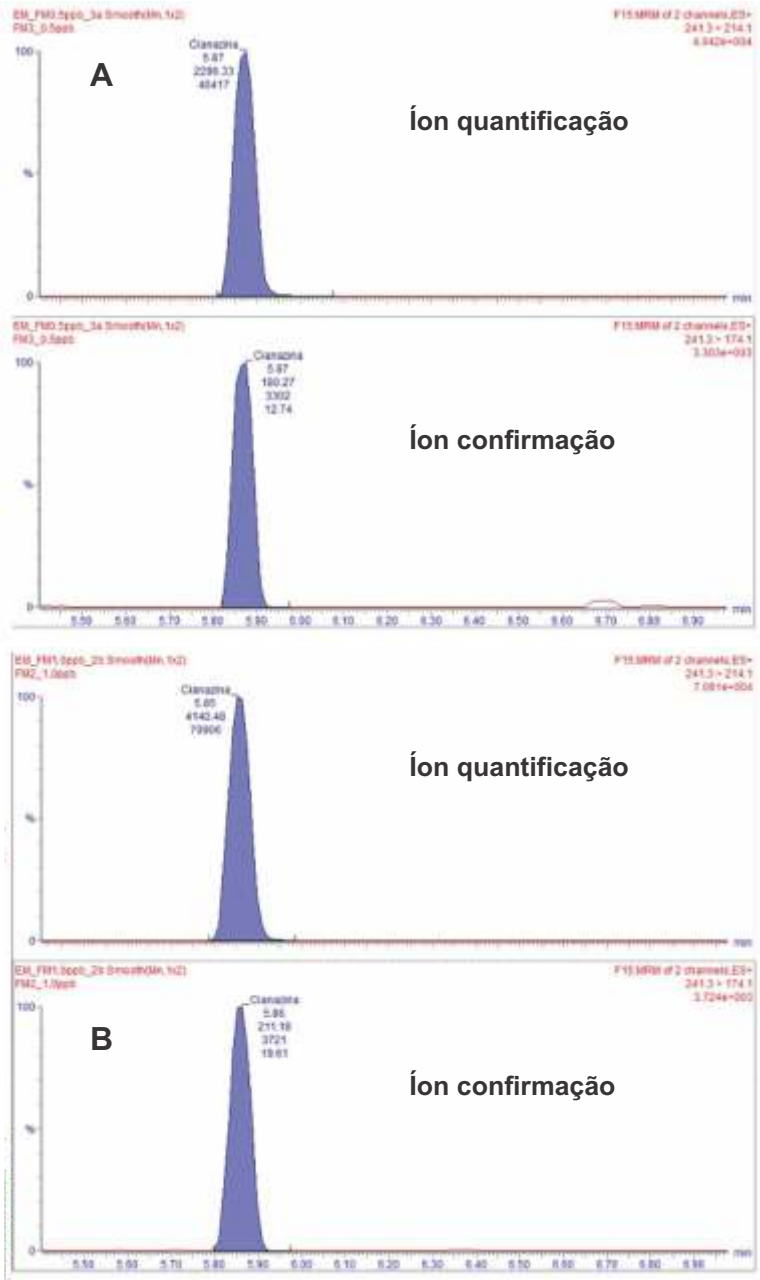

Figura 7. Cromatogramas dos íons de quantificação e confirmação do agrotóxico cianazina para os padrões analíticos nas concentrações de 0,5 g L^{-1} (A) e 1,0 g L^{-1} (B).

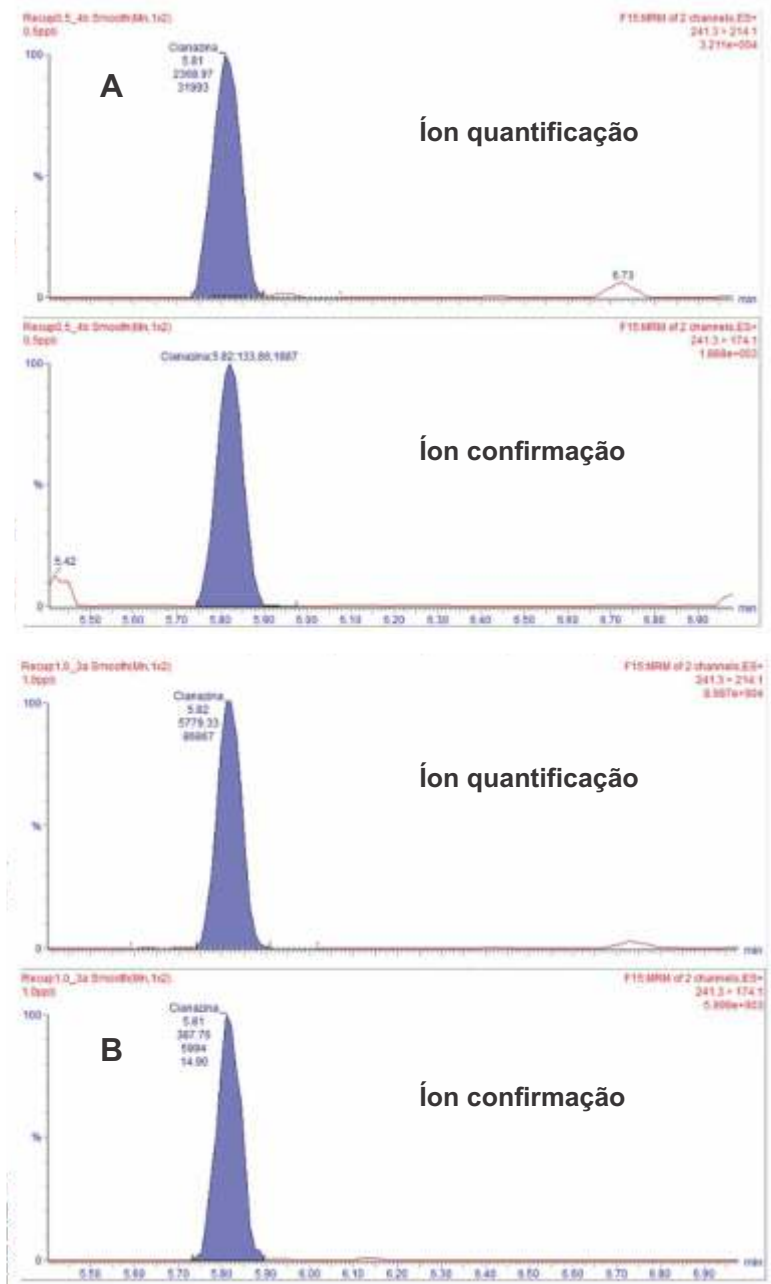

Figura 8. Cromatogramas dos íons de quantificação e confirmação do agrotóxico cianazina para as amostras fortificadas com concentrações de 0,002 g L^{-1} (A) e 0,004 g L^{-1} (B).

Conclusões

· O método multirresíduo desenvolvido e validado permite a identificação e/ou quantificação, em amostras de água superficial, de 46 diferentes agrotóxicos ou produtos de degradação.

· Os valores obtidos dos limites de quantificação (LQ) dos diferentes agrotóxicos ou produtos de degradação do método multirresíduo permite sua utilização para avaliar conformidade da água superficial com as legislações vigentes no Brasil e mesmo internacionais.

Agradecimentos

Ao técnico de laboratório Paulo Henrique Vitro, pela execução das análises laboratoriais, e ao técnico de campo Anderson Rogelio Bonin, pela coleta de amostras de água superficial. Aos parceiros e financiadores (Projeto 12.17.00.007.00.00): Ministério Público Federal (MPF – PRM/Dourados), Ministério Público do Estado de Mato Grosso do Sul (MPMS), Ministério Público do Trabalho em Mato Grosso do Sul (MPT-PTM/Dourados) e Instituto de Meio Ambiente de Dourados (Imam).

O método analítico descrito nesta publicação é uma importante ferramenta para ser utilizada em laboratórios com o objetivo de monitorar a qualidade da água nos recursos hídricos, atendendo inclusive, ao Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 06: “Assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todos”, por meio do alcance da Meta 3: “até 2030, melhorar a qualidade da água nos corpos hídricos, reduzindo a poluição, eliminando despejos e minimizando o lançamento de materiais e substâncias perigosas, reduzindo pela metade a proporção do lançamento de efluentes não tratados e aumentando substancialmente o reciclo e reuso seguro localmente (ONU 2019).

Referências

AGUILAR, J. A. P.; ANDREU, V.; CAMPO, J.; PICÓ, Y.; MASIÁ, A. Pesticide occurrence in the waters of Jucá River, Spain from different farming landscapes. **Science of the Total Environment**, v. 607-608, p. 752–760, 2017. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.06.176

CARVALHO, J. J.; JERÓNIMO, P. C. A.; GONÇALVES, C.; ALPENDURADA, M. F. Evaluation of a multiresidue method for measuring fourteen chemical groups of pesticides in water by use of LC-MS-MS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 392, n. 5, p. 955–968, 2008. DOI: doi.org/10.1007/s00216-008-2328-x

CONSELHO ESTADUAL DE CONTROLE AMBIENTAL (Mato Grosso do Sul). Deliberação CECA/MS n° 36 de 27 jun. 2012: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água superficiais e estabelece diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como, estabelece as diretrizes, condições e padrões de lançamento de efluentes no âmbito do Estado do Mato Grosso do Sul, e dá outras providências. **Diário Oficial do Estado de Mato Grosso do Sul**, Campo Grande, MS, 29 jun. 2012. Disponível em: < https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=242810>. Acesso em: 8 set. 2020.

CONAMA. Resolução n° 357 de 17 de março de 2005: Dispõe sobre a classificação dos corpos deágua e diretrizes ambientais para o seuenquadramento, bem como estabelece ascondições e padrões de lançamento deefluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 março de 2005.

EUROPEAN COMMISSION. Directorate General for Health and Food Safety. Safety of the Food Chain Pesticides and Biocides. **Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed**: SANTE/11813/2017. Disponível em: < https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf>. Acesso em: 8 set. 2020.

GERÓNIMO, E.; APARICIO, V. C.; BÁRBARO, S.; PORTOCARRERO, R.; JAIME, S.; COSTA, J. L. Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina. **Chemosphere**, v. 107, p. 423–431, 2014. DOI: doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.039

GLINSKI, D. A.; PURUCKER, S. T.; VAN METER, R. J.; BLACK, M. C.; HENDERSON, W. M. Analysis of pesticides in surface water, stemflow, and throughfall in an agricultural area in South Georgia, USA. **Chemosphere**, v. 209, p. 496–507, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.116

INMETRO. Coordenação Geral de Acreditação. **Orientação sobre validação de métodos analíticos: documento de caráter orientativo:** . DOQ-CGCRE-008: revisão 09 – junho 2020. Brasília, DF, 2020. Disponível em: < file:///C:/Users/User/AppData/Local/Temp/DOQ-Cgcre-8_09.pdf>. Acesso em: 8 set. 2020.

LIMA, J. A. M. C.; LABANOWSKI, J.; BASTOS, M. C.; ZANELLA, R.; PRESTES, O. D.; VARGAS, J. P. R.; MONDAMERT, L.; GRANADO, E.; TIECHER, T.; ZAFAR, M.; TROIAN, A.; LE GUET, T.; SANTOS, D. R. “Modern agriculture” transfers many pesticides to watercourses: a case study of a representative rural catchment of southern Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 10, p. 10581–10598, 2020. DOI: 10.1007/s11356-019-06550-8

MILHOME, M. A. L.; SOUSA, P. L. R.; LIMA, F. A. F.; NASCIMENTO, R. F. Influence the use of pesticides in the quality of surface and groundwater located in irrigated areas of Jaguaribe, Ceara, Brazil. **International Journal of Environmental Research**, v. 9, n. 1, p. 255–262, 2015. DOI: 10.22059/IJER.2015.895

PECEK, G.; PAVLOVIÉ, D. M.; BABIÉ, S. Development and validation of a SPE-GC-MS method for the determination of pesticides in surface water. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 93, n. 12, p. 1311–1328, 2013. DOI: 10.1080/03067319.2012.736976

ROUSIS, N. I.; BADE, R.; BIJLSMA, L., ZUCCATO, E.; SANCHO, J. V.; HERNANDEZ, F.; CASTIGLIONI, S. Monitoring a large number of pesticides and transformation products in water samples from Spain and Italy. **Environmental Research**, v. 156, p. 31–38, 2017. DOI: 10.1016/j.envres.2017.03.013

RUBIROLA, A.; BOLEDA, M. R.; GALCERAN, M. T. Multiresidue analysis of 24 Water Framework Directive priority substances by on-line solid phase extraction-liquid chromatography tandem mass spectrometry in environmental waters. **Journal of Chromatography A**, v. 1493, p. 64-75, 2017. DOI: 10.1016/j.chroma.2017.02.075

SOUSA, A. S.; DUAVÍ, W. C.; CAVALCANTE, R. M.; MILHOME, M. A. L.; NASCIMENTO, R. F. Estimated levels of environmental contamination and health risk assessment for herbicides and insecticides in surface water of Ceará, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 96, n. 1, p. 90–95, 2016. DOI: 10.1007/s00128-015–1686-2

UNIÃO EUROPEIA. **Directiva 98/83/CE do Conselho, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano, 3 de nov. de 1998**. Jornal Oficial das Comunidades Europeias, p. 330-354, dez. 1998. Disponível em: < https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083>. Acesso em: 8 set. 2020.

UNIVERSITY OF HERTFORSHIRE. **Pesticide Properties DataBase** (**PPDB**). 2020. Disponível em: < http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/>. Acesso em: 8 set. 2020.

ZHANG, X.; LUO, Y.; GOH, K. S. Modeling spray drift and runoff-related inputs of pesticides to receiving water. **Environmental Pollution**, v. 234, p. 48–58, 2018. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.11.032

Embrapa

Agropecuária Oeste

MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO

PÁTRIA AMADA
BRASIL
GOVERNO FEDERAL