Resíduos de agrotóxicos em água e solo de município em região produtora de fumo no Rio Grande do Sul

Fernando Mainardi Fan Marilise Oliveira Mesquita Vilma Constancia Fioravante dos Santos Evandro de Oliveira Lucas Renato Zanella Osmar Damian Prestes Nelson Miguel Grubel Bandeira

Ocorrência de agrotóxicos no meio ambiente

O Brasil é o maior consumidor mundial de agrotóxicos, posição fomentada pelas políticas públicas que incentivaram e continuam a incentivar a "modernização" da agricultura em torno do uso abusivo desses produtos químicos. O consumo anual médio brasileiro é maior do que 5,2 kg de agrotóxico por habitante, segundo dados de 2009, e a expectativa é de que esse valor tenha aumentado nos últimos anos (Londres, 2010). Um dos fatores decisivos para esse cenário são as próprias políticas públicas que dão ampla cobertura legal para

tais produtos, inicialmente denominados como "defensivos agrícolas" através do plano nacional de defensivos agrícolas, criado na década de 1970 (Giraldo, 2012). Naquela época, pouco se pensou e se planejou a respeito das consequências da incorporação dos agrotóxicos para a saúde das coletividades humanas e para o ambiente, e os custos sociais implicados nisso (Londres, 2010). Nesse cenário, algumas pesquisas defendem que o ambiente e a saúde humana são colocados constantemente em risco nessa cadeia produtiva (Pignati; Oliveira; Silva, 2014) e mesmo assim o processo produtivo brasileiro está cada vez mais dependente dos agrotóxicos e fertilizantes químicos (Associação Brasileira de Saúde Coletiva, 2015).

O objetivo da aplicação de agrotóxicos é o controle de pragas, e para conseguir isso geralmente são realizadas repetidas pulverizações de produtos químicos com essa finalidade. Uma vez pulverizados, parte dos produtos aplicados atinge os organismos-alvo (considerados pragas), mas outra parcela atinge outros compartimentos do ambiente, como o solo, a água subterrânea e a atmosfera. Por exemplo, segundo um trabalho da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) que visou quantificar os desperdícios que ocorrem durante as pulverizações em culturas rasteiras (Chaim, 2004), em estágio inicial da cultura do feijão observou-se que apenas 12 % do ingrediente ativo atinge a planta, ao passo que 73 % atinge o solo e 15 % evapora, ou seja, há uma perda de 88 % do total aplicado. Condições de temperatura, umidade relativa e velocidade do vento associadas com a densidade foliar da cultura são provavelmente os fatores que mais contribuem nas perdas por deriva (Chaim, 2004).

Partindo desse princípio, pode-se dizer que, para realizar o controle de determinado inseto ou moléstia, é realizada intencionalmente uma contaminação ambiental. Não existe tecnologia desenvolvida que possa atingir apenas o alvo porque, na prática, o hospedeiro e a praga objeto de controle – seja um inseto, um fungo ou uma erva – estão associados, sendo necessário o agricultor atacar todo o conjunto lavoura-praga com o agrotóxico na intenção de atingir apenas a praga. Os agrotóxicos no ambiente representam perigo em relação aos efeitos que podem causar na saúde humana, principalmente às pessoas expostas diretamente a esses produtos, causando doenças, sequelas e outros problemas de difícil mensuração. No campo da vigilância desses agravos, os profissionais da saúde enfrentam dificuldades para diagnosticar, registrar e tratar pacientes intoxicados, especialmente em relação às intoxicações crônicas (Londres, 2010; Pignati, Oliveira, Silva, 2014; Curvo, Pignati, Pignati, 2013). Além dos possíveis perigos que representam aos seres humanos, sabe-se que os resíduos de agrotóxicos no ambiente podem provocar efeitos ecológicos indesejáveis (como a alteração da dinâmica biológica natural pela pressão de

seleção exercida sobre os organismos) e ter como consequência mudanças na função do ecossistema (Spadotto et al., 2010).

Uma vez inserido no ambiente, o agrotóxico pode sofrer uma série de processos físicos, químicos e biológicos: "O destino de agrotóxicos no ambiente é governado por processos de retenção (sorção, absorção), de transformação (degradação química e biológica) e de transporte (deriva, volatilização, lixiviação e carreamento superficial), e por interações desses processos" (Spadotto et al., 2004, p. 11). A contaminação do solo pode provocar alterações nas populações de organismos não-alvo, principalmente sobre micro-organismos que degradam a matéria orgânica presente no solo (Chaboussou, 2006; Spadotto et al., 2004). Muitas vezes, essas perdas são responsáveis por desequilíbrios favoráveis ao aparecimento de novas pragas e doenças em lavouras.

Segundo Chaboussou (2006), fungicidas sistêmicos inibem certos organismos saprófitas do solo e as micorrizas, e o uso prolongado de fungicidas cúpricos leva à esterilização do solo e à destruição das minhocas pelos ditiocarbamatos. Já os inseticidas clorados têm uma influência inibidora sobre a atividade dos fungos e bactérias que participam da amonificação e sobre os *nitrobacter* que participam da transformação dos nitritos em nitratos (Chaboussou, 2006).

O solo, uma vez contaminado, pode ser carreado pela água da chuva para rios, açudes e lagos, colocando em risco as populações que vivem nesses sistemas e também as espécies que utilizam essa água, como os animais e o próprio homem (Weber, 1994; Harris, 1995; Walls, Smith, Mansell, 1996). Além disso, o contaminante presente no solo pode chegar até os aquíferos através das áreas de recarga e de percolação do solo. Assim, uma das consequências da contaminação do solo poder ser também a própria contaminação da água subterrânea e superficial.

Para a detecção de agrotóxicos no meio ambiente podem ser usadas diferentes técnicas, que variam desde análises laboratoriais até o uso de bioindicadores. Uma das formas mais tradicionais é por meio da coleta de amostras e posterior análise química em laboratório. Podem ser coletadas amostras de solo, água (superficial e subterrânea) e até de ar, caso seja de interesse uma avaliação no momento da aplicação dos produtos químicos. A análise e interpretação dos dados sobre contaminação dos componentes do meio ambiente é então realizada por meio de métodos comparativos, verificando se os resultados analíticos de amostras coletadas na área de interesse são superiores ou inferiores aos limites de referência específicos para substâncias agressivas ao meio ambiente, estabelecidos em regulamentos técnico-legais ou em trabalhos científicos da área. Tais limites de referência são aplicados de acordo com o uso vinculado ao meio analisado.

Neste capítulo é apresentado um estudo de investigação preliminar sobre a presença de agrotóxicos no meio ambiente (água e solo) da região produtora de fumo da cidade de Candelária, na região sul do Rio Grande do Sul (Figura 1).

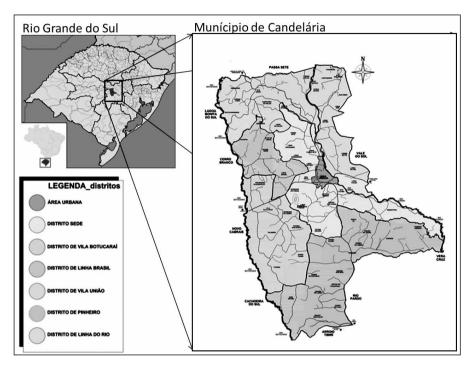


Figura 1. Localização do município de Candelária – RS.

Fonte: elaboração própria.

O objetivo do estudo foi levantar informações sobre a presença de resíduos de agrotóxicos no ambiente da região, permitindo uma primeira visão de quais substâncias são encontradas na água e no solo, em quais concentrações, o que as substâncias e valores encontrados representam, e discutir o que podemos fazer para entender melhor o sistema a partir desses primeiros dados.

Metodologia

No estudo, a coleta das amostras foi conduzida manualmente no solo de propriedades rurais amostradas (incluindo solo produtivo, canteiros e hortas), nos poços de abastecimento das propriedades e em rios e córregos a jusante das áreas em questão. Todos os equipamentos utilizados e procedimentos realizados foram em conformidade com as exigências de controle de qualidade estabelecidas para tais procedimentos.

Os locais de coleta foram definidos conforme as condições encontradas no campo, focando principalmente nos seguintes aspectos: uso de água subterrânea para abastecimento da casa dos agricultores, proximidade da lavoura e das residências, e existência de horta de subsistência próxima às residências. A Figura 2 apresenta um mapa com os locais onde foram feitas as coletas para análise ambiental.

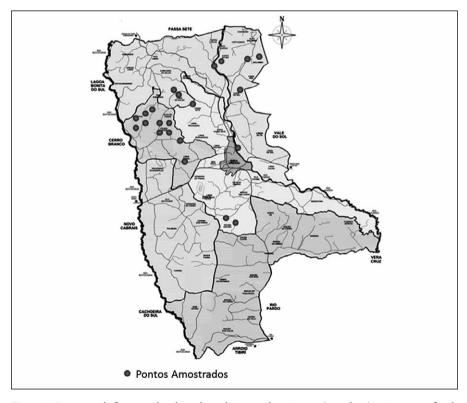


Figura 2. Locais onde foram realizadas coletas de água subterrânea, e/ou solo e/ou água superficial. *Fonte: elaboração própria.*

Os parâmetros de qualidade do solo e da água analisados foram definidos conforme a descrição dos produtos/agrotóxicos utilizados pelos agricultores. A análise e interpretação dos dados sobre contaminação de solos, águas subterrâneas e águas superficiais foi realizada através de métodos comparativos, verificando se os resultados analíticos de amostras coletadas na área de interesse são superiores ou inferiores aos limites de referência específicos para substâncias agressivas ao meio ambiente, estabelecidos em regulamentos técnico-legais.

A determinação dos agrotóxicos foi efetuada por cromatografia a líquido de ultra alta eficiência acoplada à espectrometria de massas em série (UHPLC-MS/MS) segundo método descrito por Donato e colaboradores (2015) e Martins e colaboradores (2014) para amostras de água e solo, respectivamente.

A comparação foi realizada também através da utilização de padrões de referência internacionalmente reconhecidos, tais como a Dutch Reference Framework (DRF) — dezembro de 2009, também conhecida como Lista Holandesa — ou Regional Screening Levels (RSL) for Chemical Contaminants at Superfund Sites, indicados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency — EPA) — maio de 2010. Tanto a DRF como a RSL são largamente empregadas e aceitas por órgãos ambientais do Brasil e do exterior.

Em relação às análises de águas, no Brasil, a Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde versa sobre a potabilidade e seus padrões, corresponsabilizando as secretarias de saúde dos Estados com a avaliação da qualidade da água para o consumo humano. Assim, essa portaria também foi usada como comparação.

Dessa forma, a análise e interpretação dos resultados analíticos obtidos no presente projeto foi primeiramente avaliada em relação aos valores determinados nas resoluções nacionais. Os parâmetros não contemplados em referências nacionais foram comparados com o padrão holandês (DRF).

Resultados

Os principais resultados encontrados nas análises das amostras ambientais são apresentados nas tabelas 1 (para água subterrânea e superficial) e 2 e 3 (para o solo), sendo n.d. = não detectado e <LOQ = menor que o limite de quantificação do método. Os principais resultados das análises de água e solo também são apresentados de forma espacialmente distribuída no mapa do município de Candelária nas figuras 3 a 6.

Tabela 1. Concentrações de agrotóxicos nas amostras de água de poço (AP) e água do rio (AR)

	Concentração (μg/L)								
Composto	AP-04	AP-09	AP-15	AR-01	AR-02	AR-06	AR-07		
Atrazina	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<loq< td=""><td>0,14</td></loq<>	0,14		
Clomazone	0,8	n.d.	0,05	0,04	0,02	<loq< td=""><td>0,05</td></loq<>	0,05		
Clorimurom	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,05	n.d.		
Fluroxipir	0,34	n.d.	n.d.	< LOQ	n.d.	n.d.	n.d.		
Imidacloprido	0,3	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
Mevinfós	0,75	n.d.	n.d.	< LOQ	n.d.	n.d.	n.d.		

Tabela 2. Concentrações de agrotóxicos nas amostras de solo (AS) – parte 1

	Concentração (mg/kg)									
Composto	AS-03	AS-04	AS-05	AS-06	AS-07	AS-09	AS-10	AS-12	AS-13	AS-14
Carbaril	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Carbofurano	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Clomazone	n.d.	0,04	4,44	n.d.	0,61	0,02	0,01	0,026	n.d.	0,018
Clorpirifós etílico	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Flumetralina	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,43	n.d.	n.d.
Fluroxipir	0,12	<loq< td=""><td>0,03</td><td>0,08</td><td>n.d.</td><td>n.d.</td><td>n.d.</td><td>n.d.</td><td>n.d.</td><td>n.d.</td></loq<>	0,03	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Imidacloprido	0,11	n.d.	0,03	0,06	<loq< td=""><td>n.d.</td><td>n.d.</td><td>n.d.</td><td>0,015</td><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	n.d.	n.d.	n.d.	0,015	<loq< td=""></loq<>
Mevinfós	n.d.	0,04	n.d.	n.d.	0,59	0,03	0,01	n.d.	n.d.	n.d.

Tabela 3. Concentrações de agrotóxicos nas amostras de solo (AS) – parte 2

	Concentração (mg/kg)									
Composto	AS-15	AS-16	AS-17	AS-18	AS-20	AS-23	AS-24	AS-25	AS-26	AS-29
Carbaril	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Carbofurano	n.d.	0,022	n.d.	0,045	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Clomazone	n.d.	n.d.	n.d.	0,008	n.d.	n.d.	0,038	0,012	0,021	n.d.
Clorpirifós etílico	0,065	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Flumetralina	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<loq< td=""><td>3.9</td><td>n.d.</td><td>0,409</td></loq<>	3.9	n.d.	0,409
Fluroxipir	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Imidacloprido	0,034	0,016	0,009	0,01	0,25	0,102	0,030	0,032	n.d.	0,017
Mevinfós	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

A análise das tabelas 1 a 3 permite afirmar que foram encontradas várias concentrações-traço (pequenos valores) de agrotóxicos em muitos dos pontos analisados.

Os compostos detectados na área de estudo foram: Atrazina, Carbaril, Carbofurano, Clomazone, Clorimurom, Clorpirifós etílico, Flumetralina, Fluroxipir, Imidacloprido e Mevinfós. Sobre esses compostos, na literatura e nas fichas de informação de segurança de produtos químicos que contêm essas substâncias, são encontradas as seguintes especificações relacionadas a sua toxicidade:

- a) Atrazina: componente de herbicidas (Nortox, 2014a; Atanor do Brasil LTDA, 2003). Pode ser nocivo se ingerido, tóxico agudo se inalado, e não classificado como tóxico agudo por via dérmica. Não provoca irritação à pele. Provoca irritação ocular com vermelhidão, lacrimejamento e quemose. Não classificado como sensibilizante à pele e não é esperado que provoque sensibilização respiratória. Não classificado como mutagênico ou carcinogênico. Não classificado como tóxico à reprodução. Não é esperado que o produto apresente perigo por aspiração.
- b) Carbaril: é um componente de inseticidas que funciona perturbando o sistema nervoso dos insetos (National Pesticide Information Center, 2003). A sua toxicidade é avaliada como baixa para inalação e contato dérmico, e moderada para ingestão. Efeitos sobre a saúde humana e para o ambiente dependem de quanto Carbaril está presente e da duração e frequência da exposição. Efeitos também podem depender da saúde da pessoa e/ou certos fatores ambientais. Os primeiros sintomas associados à exposição ao Carbaril podem incluir dor de cabeça, fraqueza muscular, náuseas, dores de estômago, sudorese e agitação. Maiores exposições a Carbaril podem levar a pupilas dilatadas, lacrimejamento, salivação excessiva, corrimento nasal, vômitos, diarreia, espasmos musculares e problemas de coordenação. Envenenamento grave pode resultar em convulsões, coma e morte. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency, 2009) considera o Carbaril "provavelmente cancerígeno em humanos" devido ao aumento dos tumores em testes realizados com ratos, apesar de os mesmos resultados não terem sido produzidos em testes com cachorros. Um estudo de 47 trabalhadores expostos ao Carbaril por pelo menos um ano não encontrou diferenças significativas na função testicular em comparação com 90 trabalhadores não expostos (Whorton; Milby; Stubbs, 1979).

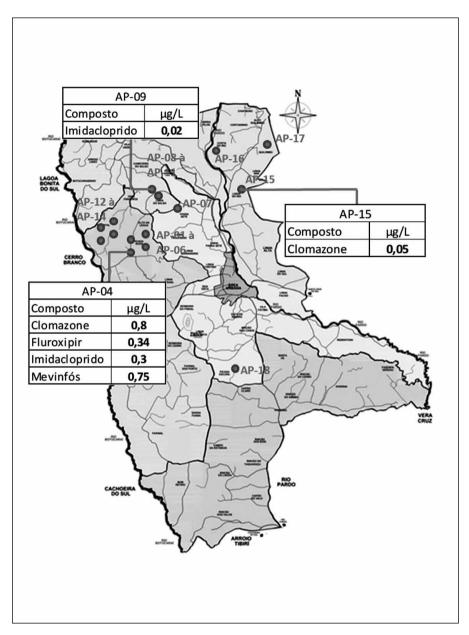


Figura 3. Resultados das amostras de água subterrânea espacialmente distribuídas no mapa do município de Candelária, RS.

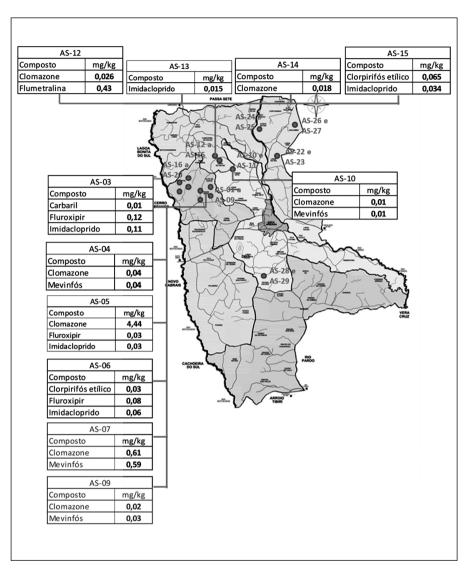


Figura 4. Resultados das amostras de solo espacialmente distribuídas no mapa do município de Candelária, RS (parte 1).

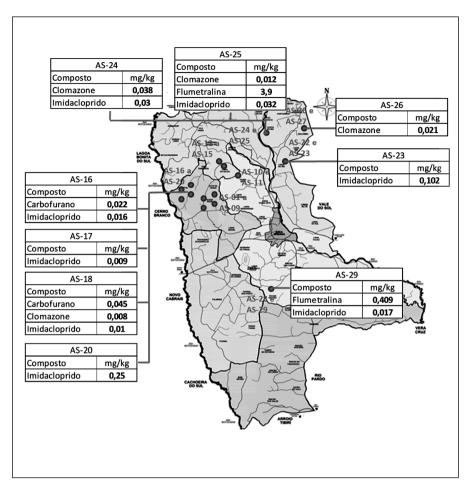


Figura 5. Resultados das amostras de solo espacialmente distribuídas no mapa do município de Candelária, RS (parte 2).

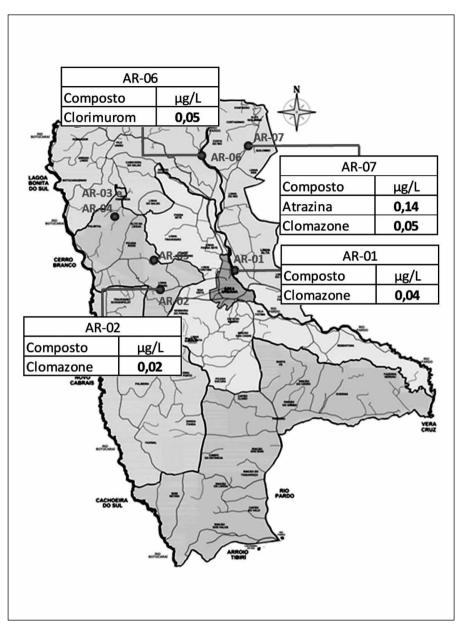


Figura 6. Resultados das amostras de água dos rios distribuídas no mapa do município de Candelária, RS.

- c) Carbofurano: é um componente de inseticidas e nematicidas (FMC, 2015a). É considerado tóxico de forma aguda se ingerido ou inalado. Em contato com os olhos, pode causar irritação. Também a exposição pode causar manifestações colinérgicas, como dores de cabeça, tontura, náuseas, hipersecreção, sudorese, cianose, lacrimação, miose, salivação, espasmos musculares, fraqueza, tremores, incoordenação, sonolência, letargia, confusão mental, convulsões e sintomas respiratórios como rinorreia. A substância não demonstrou potencial mutagênico em testes conduzidos in vitro. A substância não demonstrou potencial cancerígeno em estudos conduzidos em ratos. Em estudos conduzidos em animais de experimentação, a substância não demonstrou efeitos tóxicos para a reprodução e nem potencial teratogênico. A exposição repetida à substância pode causar inibição das colinesterases cerebral, plasmática e eritrocitária que pode vir acompanhada de sinais neurocomportamentais de excessiva estimulação colinérgica (tremores, salivação e lacrimação, em doses mais altas ataxia e convulsões) (European Food Safety Authority, 2009).
- d) Clomazone: é um componente de herbicidas (FMC, 2015b). Em contato com a pele e com os olhos, o produto pode causar irritação. Se ingerido ou inalado em grandes quantidades, o produto pode causar depressão do sistema nervoso central, resultando em dor de cabeça, tontura, náusea, confusão mental, inconsciência e coma. A aspiração do produto pode causar pneumonite química. O produto não causou irritação cutânea em testes em coelhos, mas causou hiperemia e secreção nos olhos dos animais testados. O produto não demonstrou potencial mutagênico no teste de mutação gênica reversa em cepas de Salmonella typhimurium nem em teste conduzido em camundongos. Em estudos conduzidos com animais de experimentação, não foi observado potencial carcinogênico (European Food Safety Authority, 2007). Não foram observados efeitos tóxicos para a reprodução em estudos conduzidos em ratos. Em estudos de exposições repetidas em cães, ratos e camundongos, o fígado foi considerado o órgão-alvo (European Food Safety Authority, 2007).
- e) Clorimurom: é um componente de herbicidas (Nortox, 2014b) que pode ser nocivo se ingerido, é levemente irritante à pele e aos olhos. Não classificado como mutagênico. Não é esperado que o produto apresente carcinogenicidade e toxicidade à reprodução.
- f) Clorpirifós etílico: é um componente de inseticidas (Dow AgroSciences, 2013a). Os principais efeitos agudos são irritação nos

- olhos, e ele é tóxico via oral. Não se esperam efeitos adversos por inalação e por contato com a pele.
- g) Flumetralina: Componente de produto regulador de crescimento de planta (Syngenta, 2015), pode ser nocivo se ingerido. Também pode ser nocivo em contato com a pele. Provoca irritação ocular grave com vermelhidão e dor. Não é esperado que o produto apresente mutagenicidade em células germinativas e toxicidade à reprodução. Pode provocar sonolência ou vertigem, podendo ocasionar tontura e náusea. Não é esperado que o produto apresente toxicidade ao órgão-alvo específico por exposição repetida. O produto apresenta persistência e não é considerado rapidamente degradável.
- h) Fluroxipir: composto componente de herbicidas (Dow AgroSciences, 2013b, 2013c). Os herbicidas produzidos com esse composto podem causar efeitos tóxicos agudos adversos principalmente por inalação e via oral, além de irritação nos olhos. Não foram encontrados detalhes sobre exposição a longo prazo.
- i) Imidacloprido: Composto componente de inseticidas (Rotam, 2012; Bayer, 2010, 2011). Os produtos que possuem Imidacloprido em sua composição são principalmente prejudiciais se ingeridos ou inalados. Dentre as descrições encontradas, cita-se que podem causar efeitos no sistema nervoso central como tremores e efeitos na coordenação motora, além de fraqueza muscular e dificuldade respiratória. Em contato com a pele, podem causar prurido, parestesia e sensação de ardência. Em contato com os olhos, podem causar vermelhidão e prurido. Se ingeridos em grandes quantidades, podem causar dor epigástrica, náuseas, vômitos, fasciculações musculares, sonolência, convulsões e coma. Indivíduos com doenças de pele e respiratórias, principalmente asma, podem ser mais suscetíveis aos efeitos adversos dos piretroides. O Imidacloprido pode causar efeitos no sistema nervoso central como sonolência, vertigem, fadiga, incoordenação, cáibra, tremores, fraqueza muscular e dificuldade respiratória. Ele não apresentou potencial de atividade mutagênica para organismos procariontes e eucariontes em testes realizados *in vitro* e *in vivo* (European Food Safety Authority, 2008). O Imidacloprido é classificado como não carcinogênico para humanos (United States Environmental Protection Agency, 2009). O Imidacloprido não demonstrou efeitos tóxicos para a reprodução e para o desenvolvimento após análise de estudos realizados com ratos e coelhos (European Food Safety Authority, 2008). Em estudos de exposição única e de exposição

- repetida, o fígado e o sistema nervoso central foram reportados como órgão-alvo de toxicidade do Imidacloprido (European Food Safety Authority, 2008).
- j) Mevinfós: é um componente de inseticidas, altamente tóxico de forma aguda através de todas as vias de exposição, incluindo a ingestão, absorção dérmica e inalação. A intoxicação afeta o sistema nervoso central, o sistema cardiovascular, o sistema respiratório e os olhos (Occupational Health Services, Inc, 1986). A exposição de maneira crônica pode causar efeitos ao sistema nervoso (National Institute for Occupational Safety and Health, 1986).

A partir dessa listagem de possíveis problemas relacionados com a saúde humana em função da exposição aos componentes verificados nas análises ambientais, nota-se que de fato existe uma periculosidade associada ao contato com a maioria dessas substâncias. Os maiores efeitos relatados estão relacionados com problemas de toxicidade aguda e ingestão via oral e por inalação. Porém, algumas substâncias como Carbaril, Carbofurano, Imidacloprido e Mevinfós também sugerem possíveis problemas quando da exposição prolongada.

Contudo, conforme já comentado, todas as concentrações de agrotóxicos encontradas nas análises químicas realizadas são baixas, da ordem de $10^{\text{-1}} - 10^{\text{-2}} \, \mu\text{g/L}$ nas amostras de água e $10^{\text{-1}} - 10^{\text{-3}} \, \text{mg/kg}$ nas amostras de solo. Esses valores podem ser considerados como traços da existência da substância nos locais amostrados; seus efeitos no ambiente e na saúde são de difícil mensuração. Tais valores estão abaixo de algumas referências legais que podem ser utilizadas para identificar risco a saúde humana devido à exposição a esses contaminantes. A mais preponderante delas em termos brasileiros é a Portaria MS 2.914/2011, que define os padrões de potabilidade da água no Brasil. Segundo ela, os valores máximos permitidos para alguns compostos são: Atrazina (2 μ g/L), Carbofurano (7 μ g/L) e Clorpirifós (30 μ g/L). Os valores detectados estão abaixo dos valores da legislação.

Outros compostos verificados nas análises ambientais não são listados na Portaria MS 2.914/2011. Outras resoluções brasileiras, como a CONAMA 420/2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas, também não fazem inferências sobre as substâncias encontradas nas análises ambientais. Ressalta-se aqui uma das principais limitações para a realização de pesquisas e análises técnicas de contaminações por agrotóxicos em território brasileiro, que é a falta de regulamentação relacionada com as substâncias que são efetivamente encontradas na água e no solo.

Na falta de regulamentação nacional sobre os compostos analisados, pode-se recorrer a valores orientadores adotados em outros países, como uma referência para a importância da ordem de grandeza das concentrações detectadas em campo, sendo uma das principais referências internacionais a Holanda. Segundo a Lista Holandesa de valores de qualidade do solo e da água subterrânea, os valores de alerta para a presença dos seguintes compostos no solo com presença de matéria orgânica são: Carbaril (2,50 mg/kg), Carbofurano (1,0 mg/kg) e Atrazina (3,0 mg/kg). Já para a água subterrânea, esses limites são: Carbaril (0,06 μg/L), Carbofurano (0,06 μg/L) e Atrazina (75 μg/L).

A Lista Holandesa também não prevê em seus constituintes todos os compostos encontrados. Felizmente os compostos Carbaril, Carbofurano e Atrazina, encontrados nas análises de solo, estão abaixo dos limites sugeridos pela lista. Os compostos Carbaril e Carbofurano figuram na lista com baixas concentrações para a água, mas não foram encontrados nas análises de campo. Já o composto Atrazina foi encontrado em concentrações abaixo dos valores orientadores holandeses.

Para compostos como o Mevinfós, que possui relatos relacionados inclusive com toxicidade crônica a sua exposição e foi encontrado na água e no solo de alguns locais, não existem valores orientadores.

Sobre a interpretação dos resultados relacionados à distribuição espacial, nota-se que a amostra de água subterrânea com maiores concentrações e maior número de moléculas detectadas (AP-04) encontra-se no distrito de Picada Roos, onde também foram detectas concentrações em muitas amostras de solo (AS-03 a AS-07 e AS-09). Concentrações também foram detectadas na água e no solo na região de Costa do Rio e Linha do Rio, além de concentrações detectadas no Rio Pardo e em pequenos afluentes a jusante dessa região. Apesar de ter sido uma região menos investigada que as demais, esses valores indicam que nela existe atividade de manipulação de compostos e que ela pode necessitar de mais atenção. Esses resultados de distribuição espacial permitem inferir sobre quais seriam áreas prioritárias para possíveis ações de monitoramento mais denso.

Sobre as limitações do trabalho realizado, é válido destacar que a fase de coletas se concentrou em apenas um período dentro de um ano, o que limita o entendimento da variação interanual da presença de agrotóxicos. No ano de 2015, quando foram feitas as coletas, por exemplo, ocorreu o fenômeno El Niño, relacionado com muitas chuvas no RS. As chuvas podem ter diminuído ligeiramente a presença dos agrotóxicos no solo, por processos como infiltração ou lixiviação, ficando assim poucos resíduos na camada de 20 cm, na qual foram realizadas as amostras de solo. Esse é um entre diversos fatores que podem afetar os resultados.

O que aprendemos com a realização das análises ambientais?

De uma forma geral, pode-se afirmar que a primeira conclusão relacionada com as análises ambientais é a necessidade de ser ligado um "sinal amarelo" no que tange à presença dos agrotóxicos no ambiente, uma vez que, a partir da metodologia adotada (de monitoramento através de coleta de amostras), as concentrações foram – felizmente – verificadas em níveis traço. Porém, essas concentrações deflagram a presença de vários contaminantes relacionados com agrotóxicos com potencial efeito sobre a saúde humana, incluindo intoxicações agudas e crônicas. E, como é sabido, a ciência ainda possui lacunas a serem preenchidas no que tange aos agrotóxicos, em especial sobre os efeitos que eles causam ao ambiente e à saúde humana quando sintetizados e assimilados por plantas, animais e humanos.

A presença dos componentes detectados no ambiente sugere que em algum momento esses agrotóxicos foram manipulados e aplicados na região, e naquele momento as concentrações podem ter sido bem mais elevadas. Isso pode ser especialmente um problema na realidade estudada, em que as plantações de fumo são em sua maioria realizadas muito próximas às casas dos agricultores e por mais de um membro da família, tendo em vista que se trata de agricultura familiar predominantemente.

Assim, acredita-se que os resultados encontrados abrem precedentes para uma investigação mais detalhada nos locais onde foram encontradas maiores concentrações. Tais investigações devem incluir a diversificação de técnicas e materiais de análises, como presença de agrotóxicos nos alimentos consumidos e no ar, por exemplo, e um monitoramento mais denso temporal (coletas em diversos dias ao longo do ano) e espacialmente (coletas em mais pontos). Dados os resultados apontados, o foco das futuras investigações na área de Candelária deve ser principalmente nos distritos de Palmital, Picada Roos, Quilombo, Costa do Rio e Linha do Rio.

Finalmente, ressalta-se a dificuldade na realização deste estudo quando se comparam as substâncias encontradas no solo e na água com as substâncias presentes em legislações de qualidade da água e do solo no Brasil e no mundo. Nem todos os compostos possuem valores associados a risco que permitam associar as concentrações obtidas com possibilidades de problemas na saúde humana. E é justamente a realização de mais estudos como o proposto aqui que permitirá ampliar os conhecimentos sobre esses aspectos.

Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA. *Dossiê ABRASCO*: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 2015. 624 p.

ANDRÉA, M. M.; PAPINI, S.; PERES, T. B.; BAZARIN, S.; SAVOY, V. L. T.; MATALLO, M. B. Glyphosate: influência na bioatividade do solo e ação de minhocas sobre sua dissipação em terra agrícola. *Planta Daninha*, v. 22, n. 1, p. 95-100, 2004.

ARIAS, A. R. L.; BUSS, D. F.; ALBURQUERQUE, C.; INACIO, A. F.; FREIRE, M. M.; EGLER, M.; MUGNAI, R.; BAPTISTA, D. F. Utilização de bioindicadores na avaliação de impacto e no monitoramento da contaminação de rios e córregos por agrotóxicos. *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 12, p. 61-73, 2007.

ATANOR DO BRASIL LTDA. Ficha de Informações de segurança de produtos químicos: ATRAZINA ATANOR 50 SC, Revisão 01. Novo Hamburgo, RS, 7 de julho de 2003.

BARTELL, S. M. Biomarkers, bioindicators, and ecological risk assessment: a brief review and evaluation. *Environmental Bioindicators*, v. 1, p. 60-73, 2006.

BAYER. Ficha de informações de segurança de produtos químicos: PREMISE SC, 200. 29 de abril de 2011.

BAYER. Ficha de informações de segurança de produtos químicos: TEMPRID SC 365,4. 18 de agosto de 2010.

BRASIL. *Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011*. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

CHABOUSSOU, F. *Plantas doentes pelo uso de agrotóxicos*. São Paulo: Expressão Popular, 2006. 326 p.

CHAIM, A. Tecnologia de aplicação de agrotóxicos: fatores que afetam a eficiência e o impacto ambiental. In: SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F. *Agrotóxicos & ambiente*. Brasília: Embrapa, 2004. p. 289-317.

CURVO, H. R. M.; PIGNATI W. A.; PIGNATI, M. G. Morbimortalidade por câncer infantojuvenil associada ao uso agrícola de agrotóxicos no Estado de Mato Grosso, Brasil. *Cadernos Saúde Coletiva*, v. 21, n. 1, p. 10-17, 2013.

DONATO, F. F.; MARTINS, M. L.; MUNARETTO, J. S.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Development of a Multiresidue Method for Pesticide Analysis in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Determination by Gas and Liquid Chromatography with Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 26, n. 10, p. 2.077-2.087, 2015.

DOW AGROSCIENCES. Ficha de informações de segurança de produtos químicos: DOMINUM. 11 de novembro de 2013b.

DOW AGROSCIENCES. Ficha de informações de segurança de produtos químicos: PLENUM. 13 de maio de 2013c.

DOW AGROSCIENCES. Ficha de informações de segurança de produtos químicos: SABRE. 4 de janeiro de 2013a.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance carbofuran. *EFSA Scientific Report*, n. 310, p. 1-132, 2009. Disponível em: http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/310r.pdf/. Acesso em: 13 jan. 2016.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance clomazone. *EFSA Scientific Report*, n. 109, p. 1-73, 2007. Disponível em: http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/109r.htm. Acesso em: 1º fev. 2015.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance imidacloprid. Parma, Italy, 2008. Disponível em: < https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j. efsa.2008.148r>. Acesso em: 10 fev. 2015.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Draft Assessment Report (DAR): initial risk assessment provided by the rapporteur Member State Denmark for the existing active substance Clomazone. Belgium, 2005. *EFSA Scientific Report*, v. 3, annex B, B.6. Disponível em: http://www.efsa.europa.eu/>. Acesso em: 19 jan. 2015.

FMC. Ficha de informações de segurança de produtos químicos: FURADAN 50GR. Campinas, 7 de julho de 2015a.

FMC. Ficha de informações de segurança de produtos químicos: GAMIT STAR, Campinas, 29 de abril de 2015b.

GIRALDO, L. *Há muitas evidências de danos dos agrotóxicos à saúde*. 2012. Disponível em: http://www.fiocruz.br/ccs/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=3850&sid=3. Acesso em: 4 jul. 2015.

HARRIS, G. L. Pesticide loss to water: a review of possible agricultural management opportunities to minimize pesticide movement. In: WALKER, A.; ALLEN, R.; BAILEY, S. W.; BLAIR, M.; BROWN, C. D.; GUNTHER, P.; LEAKE, C. R.; NICHOLLS, P. H. *Pesticide movement to water.* British Crop ROTECTION Council, 1995. p. 371-380.

LONDRES, F. *Agrotóxicos no Brasil*: um guia para a ação e defesa da vida. Rio de Janeiro: AS-PTA (Assessoria e Serviços a projetos em Agricultura Alternativa, 2010. 190 p.

MARTINS, G. L.; FRIGGI, C. A.; PRESTES, O. D.; VICARI, M. C.; FRIGGI, D. A.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Simultaneous LC–MS/MS determination of imidazolinone herbicides together with other multiclass pesticide residues in soil. *Clean – Soil, Air, Water*, v. 42, n. 10, p. 1.441–1.449, 2014.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS). Cincinnati, OH: NIOSH, 1986.

NORTOX. Ficha de informações de segurança de produtos químicos: ATRAZINA NORTOX 500 SC, Revisão 03. Arapongas, 24 de junho de 2014a.

NORTOX. Ficha de informações de segurança de produtos químicos: CLORIMUROM NORTOX. Arapongas, 15 de dezembro de 2014b.

NATIONAL PESTICIDE INFORMATION CENTER. Carbaryl (General Fact Sheet). 2003.

OCCUPATIONAL HEALTH SERVICES, INC. Material safety data sheet on mevinphos. Secaucus, NJ: OHS, Inc., 1986.

- PIGNATI, W.; OLIVEIRA, N. P.; SILVA, A. M. C. Vigilância aos agrotóxicos: quantificação do uso e previsão de impactos na saúde-trabalho-ambiente para os municípios brasileiros. *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 19, n. 12, p. 4.669-4678, 2014.
- ROTAM. Ficha de informações de segurança de produtos químicos: IMIDACLOPRID 600 FS. 22 de abril de 2012.
- SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; ANDREA, M. M. *Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos*: princípios e recomendações. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004. 29 p.
- SPADOTTO, C. A.; SCORZA JUNIOR, R. P.; DORES, E. F. G.; GEBLER, L.; MORAES, D. A. C. Fundamentos e aplicações da modelagem ambiental de agrotóxicos. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010.
- SYNGENTA. Ficha de informações de segurança de produtos químicos: PRIMEPLUS BR. Paulínia, SP, 14 de abril de 2015.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Chemicals Evaluated for Carcinogenic Potential by the Office of Pesticide Programs*. [S.l.], 2009. Disponível em: http://www.epa.gov/>. Acesso em: 22 jul. 2010.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Interim Reregistration Eligibility Decision for Carbaryl*. Case 0080. Disponível em: http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/carbaryl_ired.pdf>. Acesso em: 13 jan. 2016.
- WALLS, D.; SMITH, P. G.; MANSELL, M. G. Pesticides in groundwater in Britain. *International Journal of Environmental Health Research*, Abingdon, v. 6, p. 55-62, 1996.
- WEBER, J. B. Properties and behavior of pesticide in soil. In: HONEYCUTT, R. C.; SCHABACKER, D. J. *Mechanisms of pesticide movement into groundwater*. Boca Raton: Lewis, 1994. p. 15-41.
- WHORTON, D. M.; MILBY, T. H.; STUBBS, H. A. Testicular Function Among Carbaryl-Exposed Employees. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, v. 5, n. 5, p. 929-941, 1979.
- WILLS, J. H. Effects of Oral Doses of Carbaryl on Man. *Clinical Toxicology*, v. 1, n. 3, p. 265-271, 1968.