

Avaliação da presença de resíduos de piretróides em amostras de água, sedimento e pescado na Bacia Hidrográfica do Rio Tramandaí (Rio Grande do Sul)

Gabriela Böhm Milani^{1*}, Lenise Guimarães de Oliveira², Juliane Bühler³, Marlon Cezar Maciel Guimarães⁴, Fábio Ferreira Gonçalves⁵

¹Mestre em Química Tecnológica e Ambiental, Técnica de laboratório da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil. (*Autor correspondente: gabriela.milani@gmail.com)

²Doutora em Química Tecnológica e Ambiental, Técnica de laboratório da Universidade Federal de Rio Grande, Brasil.

³Doutoranda em Química Tecnológica e Ambiental na Universidade Federal de Rio Grande, Brasil.

⁴Graduado em Licenciatura em Ciências Exatas, com ênfase em química, na Universidade Federal de Rio Grande, Brasil

⁵Doutor em Química Analítica, Professor da Universidade Federal de Rio Grande, Brasil.

Histórico do Artigo: Submetido em: 17/02/2022 – Revisado em: 30/04/2022 – Aceito em: 15/06/2022

RESUMO

Atualmente, o Brasil está entre os maiores consumidores de agrotóxicos do mundo e os corpos hídricos estão constantemente sendo contaminados. Os piretróides surgiram no início da década de 1980 como alternativa aos de maior potencial tóxico uma vez que apresentavam baixa toxicidade aguda em mamíferos, não se acumulavam nos tecidos adiposos e não seriam persistentes no meio ambiente, mas quando misturados a outro agrotóxico, potencializam sua ação e permanência no ambiente. O objetivo deste trabalho foi avaliar a presença de até 17 contaminantes em amostras de água, sedimento e peixes coletados na Bacia Hidrográfica do Rio Tramandaí (BHRT). Os resíduos de piretróides foram determinados usando espectrômetro de massa e cromatografia gasosa, o método HF-LPME foi usado para determinação em água, e QuEChERS modificado em sedimentos e peixes. Foram coletadas 225 amostras (109 de água, 98 de sedimento e 18 de peixes). Foram obtidas 24 amostras com resíduos de piretróides (14 de água, 6 de sedimento e 4 de peixe) acima do limite de detecção dos métodos, com 19 amostras acima do limite de quantificação (13 de água, 2 de sedimento e 4 de peixe). Maiores concentrações foram observadas nas amostras de peixes, como esperado devido às características físico-químicas desses compostos. Embora a frequência de detecção tenha sido baixa, esses resultados indicam que há potencial para o transporte de piretróides utilizados na BHRT e seus afluentes atingindo os corpos d'água.

Palavras-Chaves: Piretróide, Água, Sedimento, Peixe, Bacia Hidrográfica do Rio Tramandaí.

Evaluation of the presence of pyrethroid residues in water, sediment and fish samples in the Tramandaí River Basin (Brazil)

ABSTRACT

Currently, Brazil is among the largest consumers of pesticides in the world and water bodies are constantly being contaminated. Pyrethroids emerged in the early 1980s as an alternative to those with greater toxic potential, since they had low acute toxicity in mammals, would not accumulate in adipose tissues and would not be persistent in the environment, but when mixed with another pesticide, potentiate their action and permanence in the environment. The objective of this work was to evaluate the presence of up to 17 contaminants in water, sediment and fish samples collected in the Tramandai River Basin. Pyrethroid pesticide residues were determined using gas chromatography mass spectrometry, the HF-LPME method was used for pyrethroids determination in water samples and a modified QuEChERS method was used for pyrethroids determination in sediments and fish. A total of 225 samples were collected (109 of water, 98 of sediment and 18 of fish). 24 samples were obtained with pyrethroids residues (14 of water, 6 of sediment and 4 of fish) above the detection limit of the methods, with 19 samples above the quantification limit (13 of water, 2 of sediment and 4 of fish). Higher concentrations were observed in fish samples, as expected due to the physicochemical characteristics of these compounds. Although the detection frequency was low, these results indicate that there is potential for the transport of pyrethroids used in the Tramandai River Basin and its tributaries reaching water bodies.

Keywords: Pyrethroid, Water, Sediment, Fish, Tramandai River Basin.

Milani, G. B., Oliveira, L. G., Bühler, J., Guimarães, M. C. M., Gonçalves, F. F. (2022). Avaliação da presença de resíduos de piretróides em amostras de água, sedimento e pescado na Bacia Hidrográfica do Rio Tramandaí (Rio Grande do Sul).

Revista Brasileira de Meio Ambiente, v.10, n.2, p.172-188.



1. Introdução

Os corpos hídricos estão sob constante processo de contaminação por agrotóxicos, que perdem apenas, em termos de quantidade, para a contaminação gerada por esgotos domésticos (IBGE, 2011). No tocante da contaminação causada por agrotóxicos, o uso desses produtos é recebido por rios e lagoas a partir de lançamentos e por escoamento superficial de locais onde estes compostos são aplicados. Trata-se de um assunto preocupante, já que além de alterar condições do ecossistema, pode comprometer a disponibilidade de água para os diferentes usos na bacia, incluindo lazer, turismo, pesca, abastecimento e irrigação.

A exposição aos agrotóxicos é considerada grave pelo Ministério da Saúde e entre os malefícios estão câncer, mal de Parkinson, depressão, suicídio, malformação congênita, prematuridade, puberdade precoce, infertilidade, entre outros (Carneiro et al, 2015). Dentre as diferentes classes de agrotóxicos orgânicos existentes e amplamente conhecidas, como organofosforados, organoclorados, carbamatos e triazinas, os piretróides merecem destaque por sua alta toxicidade em ambientes aquáticos e por se tratar de uma classe de compostos pouco estudada cientificamente quanto aos seus efeitos em amostras ambientais.

Os piretróides são amplamente utilizados no Brasil para controle de mosquitos, como medicamento veterinário e em produtos de higiene pessoal (Langford, 2014; Corcellas et al., 2015; Tang et al., 2018). Piretróides também são autorizados como inseticidas no cultivo de feijão, arroz, batata, milho, mandioca, cebola, pepino, repolho, abobrinha, alface, tomate, laranja, maçã, mamão, uva e banana (PARA, 2019). Esses compostos podem ser facilmente transportados para os sistemas aquáticos por meio de lavagem de chuva e percolação do solo (Tang et al., 2018) ou por aplicação intencional em pisciculturas (Langford et al., 2014).

Devido ao caráter hidrofóbico, podem se acumular em sedimentos, partículas suspensas e organismos aquáticos. O acúmulo destes no organismo de peixes ocorre por sorção branquial ou biomagnificação através da cadeia alimentar (Alonso et al., 2012), com efeitos tóxicos para organismos aquáticos, particularmente artrópodes e peixes (Tang et al., 2018; Alonso et al. 2012). Para o homem, a longa exposição a esses compostos pode exercer efeitos tóxicos nos sistemas nervoso, imunológico, cardiovascular e genético (Ma, 2009).

A determinação de resíduos de agrotóxicos em matrizes complexas envolve poucas etapas, sendo, geralmente, os resíduos extraídos usando um solvente, precedida de uma etapa de limpeza para eliminar as interferências das matrizes. Uma etapa de concentração pode ser necessária, principalmente quando as concentrações exigidas são baixas (Prestes, 2013).

O método QuEChERS foi desenvolvido por Anastassiades (2013) e desde então é um método difundido para determinação de resíduos de agrotóxicos em diferentes matrizes. Além disso, diferentes métodos foram descritos com o objetivo de reduzir o consumo de reagentes e reduzir o número de etapas durante o procedimento de extração. Entre eles, a microextração em fase líquida com fibra oca (HF-LPME) tem desempenho equivalente a uma extração líquido-líquido clássica usando apenas microlitros de solvente e pode alcançar um alto enriquecimento de analitos na fase receptora (S. Pedersen-Bjergaard, 1999).

O uso de técnicas cromatográficas para determinação de resíduos de agrotóxicos também é uma prática muito comum. A cromatografia gasosa (GC) tem um excelente desempenho quando utilizada para compostos com propriedades voláteis como os piretróides, sem a necessidade de uma etapa de derivatização (European Commission, 2017).

O primeiro relato de bioacumulação de piretróides em peixes selvagens de rio foi descrito por Corcellas et al. (2015). Amostras de peixes foram coletadas ao longo das bacias do Rio Ibérico (Espanha) e todas as amostras foram positivas para determinados piretróides analisados. As concentrações variaram de 12 a 4938 ng g⁻¹ de peso lipídico. Jabeen et al. (2015) também relataram a presença de resíduos de piretróides em sedimentos (0,214 – 0,318 µg g⁻¹) e amostras de peixes (0,490 – 0,839 µg g⁻¹) coletadas ao longo do Rio Indus, no Paquistão. Apenas as amostras de água não apresentaram resíduos de piretróides. Recentemente, Arisekar et al. (2019) investigaram a bioacumulação de alguns pesticidas, incluindo cipermetrina em peixes, água e sedimentos do sistema fluvial Thambarani do sul da Índia peninsular. A concentração de cipermetrina variou de 0,012 a 0,021 µg kg⁻¹ em amostras de água, de 0,047 a 0,081 µg kg⁻¹ em amostras de sedimento e de 0,023

a 0,078 $\mu\text{g kg}^{-1}$ em amostras de músculo de peixe.

A Bacia Hidrográfica do Rio Tramandaí (BHRT) está localizada na região litorânea nordeste do Rio Grande do Sul e abrange uma área de 2.700 km², compreendendo 18 municípios, e 261.000 pessoas, número que durante o verão, alcança 2 milhões de pessoas (SEMA, 2020). O principal uso, seguindo a regra mundial, é a irrigação, que nesta bacia atinge 79% de volume de usos (STE, 2019). A contaminação por nitrogênio e fósforo das atividades agrícolas e a falta de tratamento de esgoto são evidenciadas pelas florações de algas, como consequência do processo de eutrofização (Castro; Rocha, 2016). Considerando a expansão urbana, o intenso uso de agrotóxicos nas lavouras e a interação da comunidade com os corpos d'agua, o presente trabalho buscou levantar dados, até então inexistentes, sobre a presença de piretróides na água, sedimento e pescado nos corpos hídricos da BHRT.

2. Materiais e Métodos

2.1 Área de estudo

A Bacia Hidrográfica do Rio Tramandaí (BHRT) situa-se na região costeira nordeste do Rio Grande do Sul, é composta por uma sequência de lagoas paralelas à linha da costa interligadas entre si por canais de drenagem e ocorrência de pequenas lagoas isoladas. São lagoas rasas, com material em suspensão, alta produtividade biológica e sensível às mudanças naturais e antrópicas, sendo importantes fontes de abastecimento de água, alimentação pesqueira e irrigada, lazer, entre outros usos.

Os pontos escolhidos na sub-bacia norte são: Rio Maquiné (na altura do balneário municipal de Maquiné), na Lagoa da Itapeva, na Lagoa dos Quadros e na Lagoa do Passo. O ponto no estuário foi na Laguna Tramandaí. E na sub-bacia Sul, os locais foram: na Lagoa do Gentil, na Lagoa da Fortaleza, na Lagoa da Cidreira, na Lagoa da Rondinha e na Lagoa do Bacopari. As coordenadas geográficas podem ser analisadas na Tabela 1.

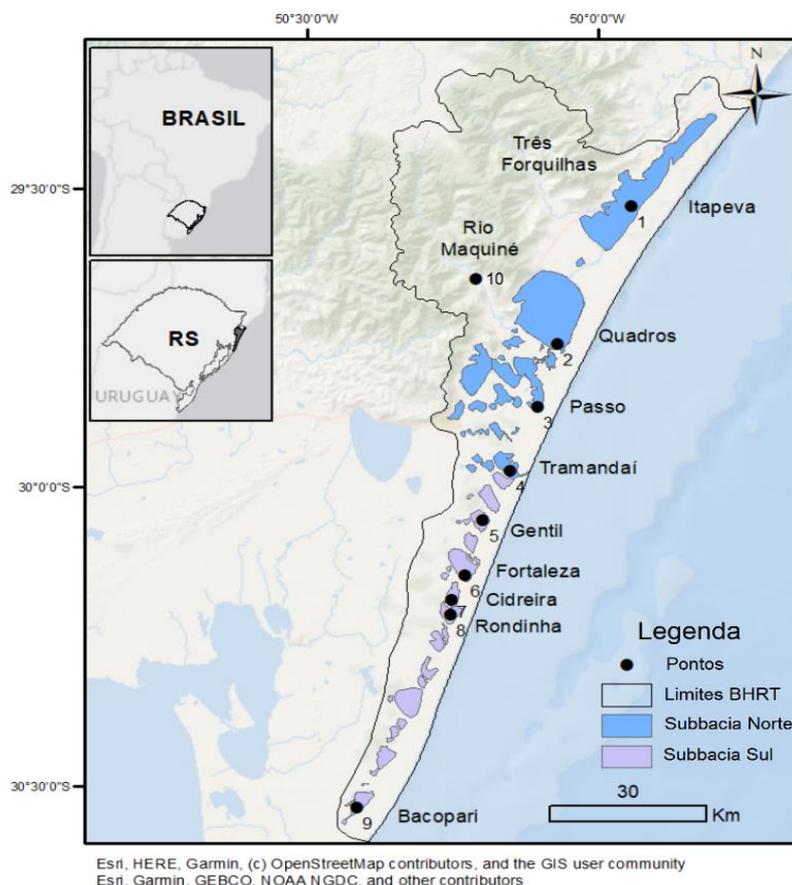
Tabela 1 - Coordenadas geográficas dos pontos de coleta na Bacia hidrográfica do Rio Tramandaí.

	Ponto	Coordenadas	
1	Lagoa da Itapeva	S 29°31'49,8"	W 049°56'20,9"
2	Lagoa dos Quadros	S 29°45'21,0"	W 050°04'33,7"
3	Lagoa do Passo	S 29°51'47,6"	W 050°06'03,7"
4	Laguna Tramandaí	S 29°58'27,4"	W 050°08'38,7"
5	Lagoa do Gentil	S 30°03'19,9"	W 050°11'39,1"
6	Lagoa da Fortaleza	S 30°09'10,4"	W 050°13'51,5"
7	Lagoa da Cidreira	S 30°10'19,1"	W 050°14'50,2"
8	Lagoa da Rondinha	S 30°13'10,0"	W 050°15'03,0"
9	Lagoa do Bacopari	S 30°32'21,8"	W 050°25'12,4"
10	Rio Maquiné	S 29°39'05,8"	W 050°12'32,1"

Conforme Castro e Rocha (2016), a BHRT apresenta uma particularidade na direção do escoamento superficial até a foz: os Subsistemas Norte e Sul, com diferenças marcantes no relevo, clima, geologia, vegetação, hidrografia, uso da terra e com águas que correm, tanto do Norte para o Sul, quanto do Sul para o Norte. O Subsistema Norte, compreendido entre a Lagoa de Itapeva e a Laguna de Tramandaí, drena para o sul e o Subsistema Sul, que se inicia na Lagoa do Bacopari, drena para norte, desaguando na Laguna de Tramandaí. A Laguna de Tramandaí é um desaguador natural da BHRT onde interliga-se com o Oceano

Atlântico através da Barra do Rio Tramandaí. A Figura 1 apresenta o mapa da Bacia Hidrográfica do Rio Tramandaí e os respectivos pontos de coleta.

Figura 1 - Mapa da Bacia Hidrográfica do Rio Tramandaí e os respectivos pontos de coleta.



Lagoa Itapeva: situada no extremo norte da BHRT, apresenta a maior área entre as lagoas da Bacia do Tramandaí, e abrange os municípios de Torres, Arroio do Sal, Terra de Areia, Três Forquilhas, Três Cachoeiras e Dom Pedro de Alcântara. Tem seu entorno com solos expostos e é rodeada por áreas de cultivo agrícola, como arroz, banana e eucaliptos. O rio Três Forquilhas tem sua foz nesta lagoa, representando uma contribuição importante ao seu volume de água, que é fonte para abastecimento público do município de Torres (Castro; Rocha, 2016).

Lagoa dos Quadros: localiza-se no município de Maquiné e apresenta a segunda maior lagoa da bacia, onde abriga comunidade de pescador artesanal e serve de espaço para lazer, recebendo águas da lagoa Itapeva e do rio Maquiné. Os principais fatores de risco quanto à disponibilidade e qualidade das águas desta lagoa que tem importância no fornecimento de água para abastecimento público dos municípios de Capão da Canoa e Xangrilá, são a presença no seu entorno de cultivos de banana e arroz e condomínios de alto padrão, em conjunto com a falta de saneamento básico e o grande aumento da população no verão (Castro; Rocha, 2016).

Lagoa do Passo: representa um manancial importante de abastecimento de água para os moradores dos

municípios de Rainha do Mar, Imbé, Atlântida Sul e Osório. Está situada na localidade do Palmital no município de Osório e possui vastas lavouras de arroz em seus arredores (Castro; Rocha, 2016).

Laguna Tramandaí: as águas doces de outros corpos hídricos da bacia se encontram com a água salgada do Oceano Atlântico formando a laguna de águas salobras, que se situa entre os municípios de Tramandaí, Osório e Imbé. É o corpo hídrico com seu entorno mais antropizado, com grandes zonas residenciais e também apresenta áreas com cultivo de arroz e silvicultura (Castro; Rocha, 2016).

Lagoa Gentil: situa-se próximo ao Parque Eólico de Tramandaí Sul, na localidade do Jardim do Éden, no município de Tramandaí e nos seus arredores possui plantações de eucalipto, campos secos, banhados, mata de restinga e dunas. Suas águas são classificadas como salobras (Castro; Rocha, 2016).

Lagoa Fortaleza: localizada em Cidreira, suas águas são utilizadas para abastecimento para consumo humano deste município. Nos seus arredores encontram-se dunas, matas de restinga, áreas úmidas, campos pampeanos, mas o uso da terra se destina principalmente para o cultivo de arroz e eucalipto. Há uma comporta da Lagoa da Fortaleza que impõe um controle importante no nível de água deste corpo hídrico. Suas águas são utilizadas para lazer e as dunas são áreas utilizadas para diversão humana, com carros de tração 4x4 e motos (Castro; Rocha, 2016).

Lagoa Cidreira e Lagoa da Rondinha: situadas nas cidades de Cidreira e Balneário Pinhal, no seu entorno encontram-se dunas, cultivos de eucalipto e produção de arroz que bombeia água da lagoa para irrigação. No verão, suas águas são fonte de lazer e entretenimento (Castro; Rocha, 2016).

Lagoa Bacopari: conhecida como “Lagoa Azul” pelas suas águas límpidas, situa-se no distrito de Bacopari, pertencente ao município de Mostardas, próximo ao limite com Palmares do Sul. O entorno da Lagoa é uma Área de Preservação Permanente, composta respectivamente por dunas, áreas úmidas, banhados, matas de restinga e campos. Suas águas são utilizadas para irrigação de lavouras de arroz e para lazer (Castro; Rocha, 2016).

Balneário Rio Maquiné: o Rio Maquiné nasce em São Francisco de Paula, desce pela encosta da Serra Geral, atravessando a cidade de Maquiné e por fim chegando na sua foz: a Lagoa dos Quadros. As encostas, de uma forma geral, abrigam matrizes florestais enquanto que as várzeas abrigam uma agricultura intensiva. Justamente por isso, o principal uso consuntivo é para a irrigação. Neste local existe agricultura intensiva, pecuária (suína e bovina) e falta de saneamento básico das comunidades a montante, fazendo com que o rio sofra influências de todas estas atividades humanas. O ponto de coleta está situado no balneário, local conhecido do município muito utilizado para lazer (Castro; Rocha, 2016).

Como estratégia para condução do planejamento do plano de bacia e a possibilidade de uma melhor compreensão das peculiaridades existentes em cada um dos 18 municípios inseridos na BHRT, esses foram reagrupados em quatro UPGs: Três Forquilhas-Itapeva (Arroio do sal, Dom Pedro de Alcântara, Itati, Terra de Areia, Torres, Três Cachoeiras e Três Forquilhas), Maquiné-Quadros (Capão da Canoa, Maquiné, São Francisco de Paula), Tramandaí-Imbé (Imbé, Osório, Tramandaí e Xangrilá) e o Sistema Sul (Pinhal, Cidreira, Palmares do Sul e Mostardas), podendo estar identificados em mais de uma UPG ou subunidade já que não é restrita a delimitação à divisão político-administrativa (STE, 2019).

Esses pontos são considerados importantes em função de suas localizações, tendo em vista as áreas de atividade agrícola intensa quase que em toda a extensão da bacia, bem como pela representatividade de praticamente um ponto a cada lagoa existente.

2.2 Coleta de amostras

Água - As coletas foram realizadas entre agosto de 2017 e agosto de 2018, com exceção dos meses de março e julho de 2018, nos 10 pontos da Bacia Hidrográfica do Rio Tramandaí (exceto ponto 5 de outubro/17), totalizando 109 amostras. As amostras foram coletadas com o auxílio de uma garrafa de Van Dorn, 30 cm abaixo da superfície e acondicionadas em frasco âmbar devidamente identificados e mantidas a 4 °C em geladeira até análise, que foi realizada pelo Laboratório de Análise de Resíduos e Contaminantes (LARCO) da FURG Santo Antônio da Patrulha, mensalmente a cada recebimento.

Sedimento - Coletou-se amostras de 9 pontos da Bacia Hidrográfica do Rio Tramandaí (ponto 1 ao 9) totalizando 98 amostras. As coletas foram realizadas entre agosto de 2017 e agosto de 2018, com exceção dos meses de março e julho de 2018. As amostras foram coletadas com auxílio de um amostrador tipo Dietz-Lafond e armazenadas em bandejas de alumínio devidamente identificadas e mantidas em freezer (-20 °C) até a realização das análises. Em virtude de problemas no desenvolvimento do método de determinação, as amostras ficaram congeladas por cerca de 1 ano até análise, que foi realizada pelo LARCO.

Pescado - As amostras de peixes foram coletadas na Lagoa dos Quadros, Lagoa Tramandaí e Lagoa da Fortaleza por pescadores da região, previamente contatados pela equipe do CECLIMAR. Os peixes foram transportados em caixa térmica e armazenados em freezer (-20 °C). As coletas foram realizadas entre julho de 2018 e abril de 2019, respeitando o período em que a pesca é permitida na região, totalizando 18 amostras. As amostras foram acondicionadas em embalagens plásticas devidamente identificadas e mantidas em freezer (-20 °C) até a realização das análises a cada recebimento pelo Laboratório de Análise de Resíduos e Contaminantes (LARCO), localizado na FURG Santo Antônio da Patrulha.

2.3 Reagentes e materiais

Os solventes 1-octanol e acetonitrila para cromatografia líquida (MeCN) foram fornecidos pela Sigma-Aldrich (Brasil). Água ultrapura (18,2 MΩ cm) foi obtida usando sistema de purificação Millipore (Molsheim, França). Os sorventes C₁₈, PSA e Z-Sep + (material híbrido composto de zircônia e C₁₈) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA) e a terra diatomácea da Synth (Diadema, São Paulo, Brasil). O sulfato de magnésio anidro (MgSO₄) foi fornecido pela Alphatec (Macaé, Rio de Janeiro, Brasil) e o cloreto de sódio (NaCl) pela J.T. Baker (Xalostoc, Edo. De Mex., México). A fibra oca Accurel Polypropylene Q 3/2 com 600 µm de diâmetro, 200 µm de espessura de parede e 0,2 µm de tamanhos de poros foi adquirida a Membrane GmbH (Wuppertal, Alemanha).

Foram utilizados uma balança analítica de precisão ATX224 (Shimadzu, Kyoto, Japão), processador de alimentos Walita (Philips, Varginha, Minas Gerais, Brasil), agitador de mesa multiuso MA-832 (Marconi, Brasil), misturador de sonda Ultra-Turrax (IKA, Staufen, Alemanha), modelo de vórtice QL-901 (Biomixer, Curitiba, Paraná, Brasil), mesa agitador orbital (Oxylab, São Leopoldo, Rio Grande do Sul, Brasil), centrífuga NT-825 (Nova Técnica, Piracicaba, São Paulo, Brasil), concentrador de amostras TecVap TE-0194 (Tecnal, Piracicaba, São Paulo, Brasil) acoplado a um nebulizador (Nevoni, Barueri, São Paulo, Brasil).

2.4 Soluções padrões

Os padrões analíticos de aletrina, bifentrina, ciflutrina, cipermetrina, λ-cialotrina, deltametrina, etofenprox, esfenvalerato, fenvalerato, fenpropatrina, cis-permetrina, trans-permetrina, fenotrina, τ-fluvalinato, foram fornecidos por Dr.Ehrenstorfer (GmbH, Augsburg, Alemanha). O fosfato de trifenila foi adquirido da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA) e usado como um padrão interno (IS). As soluções padrão

de trabalho contendo todos os compostos foram preparadas a partir da solução estoque individual (1 mg mL^{-1}) na concentração de 10 mg L^{-1} e 1 mg L^{-1} . Todas as soluções foram preparadas em MeCN e armazenadas em frascos âmbar a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.5 Análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

Resíduos de agrotóxicos piretróides foram determinados usando as condições descritas por de Oliveira et al. (2019). Foi usado um cromatógrafo a gás Perkin Elmer Clarus 680 acoplado a um espectrômetro de massas Clarus 600 T (Perkin Elmer, Waltham, MA, EUA), operando em modo de registro de íon selecionado (SIR). As separações foram realizadas em uma coluna capilar VF-5-ms ($30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \text{ }\mu\text{m}$ - 5% fenil 95% dimetilpolisiloxano) (Agilent, Palo Alto, CA, EUA).

Os extratos de amostra foram injetados no modo splitless com temperatura programada para $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (retenção de 0,15 min), com rampa de aquecimento até $280 \text{ }^\circ\text{C}$ (a uma taxa de $200 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) e mantida por 18,9 min, seguida de rampa de aquecimento até $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (a uma taxa de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) e mantida por 4,1 min. A temperatura do forno foi ajustada para uma temperatura inicial de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (retenção de 1 min), com rampa de aquecimento até $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (a uma taxa de $8,3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), seguida de rampa até $280 \text{ }^\circ\text{C}$ (taxa de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) mantido por 5 min e, finalmente, até $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (a uma taxa de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) por 5,48 min.

O tempo de corrida total foi de 25 min. Hélio com pureza de 99,999% (Air Products, Guaíba, Rio Grande do Sul, Brasil), foi usado como gás de arraste a uma vazão de 1 mL min^{-1} . As temperaturas da linha de entrada do espectrômetro de massas e da fonte de íons foram mantidas em 300 e $250 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. A energia de ionização foi de 70 eV e três transições para cada composto foram divididas em 11 janelas de tempo. O modo SIR foi ajustado entre 10 min e 18,9 min, mantendo o tempo de permanência de $0,020 \text{ ms}$.

Tabela 2 - Íons selecionados, tempo de retenção, janela para determinação GC-MS e $\log K_{ow}$ dos piretróides.

Analito	Íon quantificado (<i>m/z</i>)	Íon confirmado (<i>m/z</i>)	TR ^a (min)	Janela	$\log K_{ow}$ ^b
Aletrina	123	107/79	12.13	2	4,96
Bifentrina	181	166/165	13.87	4	6,60
Ciflutrina	206	226/165	15.56/15.65/15.71/15.75	8	6,00
Cipermetrina	163	181/208	15.90/16.00/16.07/16.12	9	5,55
Deltametrina	181	253/251	17.82/18.16	11	4,60
Esfenvalerato	225	181/419	17.29	10	6,24
Etofenprox	163	135/376	16.27	9	6,90
Fenotrina	123	183/81	14.15/14.21	5	6,01
Fenpropatrina	181	97/265	13.99	5	6,04
Fenvalerato	225	181/419	17.00	10	5,01
Permetrina (cis)	183	163/184	15.10	7	6,10
Permetrina (trans)	183	163/184	15.21	7	6,10
Teflutrina	177	197/141	10.75	1	6,40
Tetrametrina	164	123/165	13.92	4	4,60
Transflutrina	163	165/127	11.26	1	5,46
λ-Cialotrina	181	208/197	14.34/14.46	6	6,80
τ-Fluvalinato	250	252/181	17.13/17.22	10	7,02

(a) TR – Tempo de retenção

(b) (AERU, 2019)

2.6 Extração dos piretróides

Água - O procedimento a seguir foi descrito por Bühler (2018). O método de microextração em fase líquida com fibra oca (HF-LPME) foi usado para determinação de piretróides em amostras de água. Uma alíquota da amostra (10 mL) foi transferida para um frasco de vidro âmbar de 20 mL, a partir de 1 L de amostra de água homogeneizada. Acetonitrila (1,2 mL) e a fibra oca (1 cm) foram adicionados em cada amostra. A fibra foi previamente imersa em octanol (30 s) e as pontas foram fechadas. As amostras foram agitadas em um agitador de mesa (160 rpm por 180 min). A fibra foi removida com uma pinça e colocada em um insert de vidro. Acetonitrila (100 µL) foi adicionada e as amostras foram analisadas por GC-MS.

Sedimento - Para a determinação de piretróides em amostras de sedimento foi utilizado o método QuEChERS modificado descrito por Oliveira et al (2019). Conforme este método, uma porção de 5 g ($\pm 0,02$) de amostra, obtida a partir de ± 500 g de sedimento seco, foi pesada em um tubo de polipropileno de 50 mL. Uma alíquota de água ultrapura (5 mL) e de acetonitrila (10 mL) foram adicionadas e a mistura foi agitada em vórtex (1 min). Após a etapa de *salting out* (4 g de $MgSO_4$ e 1 g de NaCl), a amostra foi submetida a agitação usando vórtex (30 s) e foi centrifugada (3370 g, 5 min). Para limpeza e remoção de água do extrato, o sobrenadante foi transferido para um tubo de polipropileno de 15 mL contendo 1 g de terra diatomácea e 1,2 g de $MgSO_4$. A amostra foi novamente agitada em vórtex (30 s) e centrifugada (3370 g, 15 min). Uma alíquota do sobrenadante (2 mL) foi transferida para um tubo de polipropileno de 50 mL e seca em concentrador de amostras (45 °C) sob fluxo de ar suave. A amostra foi fortificada com padrão interno, reconstituída com acetonitrila (volume final de 300 µL), agitada em vórtex (30 s), transferida para um frasco de vidro e injetada no sistema GC-MS.

Pescado - Para determinação de piretróides em amostras de peixes foi utilizado o método QuEChERS modificado descrito por Oliveira et al (2019). Uma porção de 10 g ($\pm 0,10$) de amostra, obtida a partir de 100 g de músculo e pele de peixe (em proporção natural) previamente processados, foi pesada em um tubo de polipropileno de 50 mL. Uma alíquota de acetonitrila (10 mL) foi adicionada e processada usando um Ultraturrax. Água e acetonitrila foram usados para limpar a sonda do Ultra-turrax entre o processamento de cada amostra. Após a extração, as amostras foram mantidas horizontalmente para agitação em uma mesa agitadora (180 rpm por 20 min). Após a etapa de *salting out* (4 g de $MgSO_4$ e 1 g de NaCl), as amostras foram submetidas a agitação usando vórtex (30 s) e centrifugadas (3370 g, 5 min). Os sobrenadantes foram transferidos para tubos de polipropileno de 15 mL e armazenados em freezer *overnight* (-20 °C). Após centrifugação (3370 g, 15 min), os extratos (3 mL) foram transferidos para tubos de polipropileno de 15 mL para a etapa de SPE dispersiva (230 mg de C_{18} , 184 mg de PSA, 184 mg de Z-Sep+ e 450 mg de $MgSO_4$). Os tubos foram agitados em vórtex (30 s) e centrifugados (3370 g por 15 min). Uma alíquota do extrato (1 mL) foi transferida para um tubo de polipropileno de 50 mL e seca usando um concentrador de amostras (45 °C) sob fluxo de ar suave. Os extratos foram fortificados com padrão interno, reconstituídos com acetonitrila (volume final de 300 µL), agitados em vórtex (30 s) e injetados no sistema GC-MS.

2.7 Validação do método

O método HF-LPME para determinação de resíduos de piretróides em água foi validado por Bühler (2018) avaliando: curva analítica e faixa linear, limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), exatidão (recuperação), precisão (repetibilidade e precisão intermediária) e robustez. O desempenho dos métodos QuEChERS modificados aplicados para peixes e sedimentos foi avaliado por Oliveira et al (2019) de acordo com os critérios descritos na Comissão Europeia SANTE / 11813/2017.

3. Resultados e Discussões

3.1 Presença de piretróides em água

O método de análise para água foi validado obtendo-se limite de detecção variando entre 0,015 – 0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o limite de quantificação (LOQ) de 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, exceto para a fenpropatrina que foi de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, boa linearidade com $r^2 > 0,99$ para todos os compostos. A exatidão do método atingiu valores de 63 a 116% com desvio padrão relativo variando de 1,0 a 26,8%.

A tabela 3 apresenta os resultados positivos das determinações dos 10 piretróides que compõem o método para análise de água, sendo eles aletrina, bifentrina, etofenprox, fenpropatrina, fenotrina, permetrina (cis e trans), teflutrina, tetrametrina e transflutrina.

Tabela 3 - Amostras de água com presença de piretróides.

Água				
Ano	Mês	Ponto	Analito	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
2017	Agosto	Itapeva	Bifentrina	0,90
		Tramandaí	Tetrametrina	0,80
		Gentil	Tetrametrina	0,90
		Rondinha	Aletrina	1,30
		Bacopari	Aletrina	3,00
	Dezembro	Quadros	Fenpropatrina	<LOQ
2018	Janeiro	Tramandaí	Aletrina	8,40
		Tramandai	Fenpropatrina	1,00
		Tramandai	Bifentrina	1,80
		Gentil	Aletrina	1,40
		Cidreira	Fenpropatrina	2,00
		Bacopari	Fenpropatrina	1,70
	Maio	Cidreira	Fenotrina	5,50
		Rondinha	Aletrina	9,10
		Rondinha	Tetrametrina	10,20
		Bacopari	Fenotrina	9,80
Junho	Bacopari	Fenotrina	2,90	

Das 109 amostras, 13 apresentaram resíduos de piretróides em concentrações acima do LOQ do método, representando 12% das amostras coletadas. No mês de janeiro/2018 a amostra coletada na Laguna Tramandaí apresentou resíduos de três piretróides (aletrina, bifentrina e fenpropatrina). Já no mês de maio/2018 três amostras foram positivas, as amostras coletadas na Lagoa Cidreira e na Bacopari apresentaram resíduo de fenotrina, e na Lagoa Rondinha resíduos de aletrina e tetrametrina. Os compostos que foram mais encontrados nas amostras positivas foram: aletrina (5), fenpropatrina (4), fenotrina (3) e tetrametrina (3). Não foram detectadas ou foram detectadas concentrações inferiores ao LOD do método para as demais amostras.

No que diz respeito aos resultados das amostras de água analisadas na Bacia hidrográfica do Rio Tramandaí as concentrações observadas foram inferiores ao limite máximo de resíduo estabelecido para água de consumo (portarias 888/21 e 320/RS), no caso da bifentrina (SES 320/14) num limite máximo de 120 μg

L⁻¹. Cabe ressaltar que não existe limite máximo de resíduo estabelecido para aletrina, fenpropatrina, fenotrina, tetrametrina, e foram encontrados resíduos desses ingredientes ativos nas amostras da BHRT.

Além de os limites serem muito mais flexíveis quando comparados com a União Europeia e de não contemplarem todos os ingredientes ativos liberados para uso no Brasil, o sistema de monitoramento da qualidade das águas para consumo são falhos. Segundo o estudo realizado por Rubbo (2017), que teve como objetivo avaliar os resultados das análises laboratoriais dos parâmetros de agrotóxicos que constam nas portarias de potabilidade de água (2.914/11 e 320/14), que exigem análise de 27 e 46 agrotóxicos, respectivamente, em Sistemas de Abastecimento de Água do Rio Grande do Sul, a partir dos laudos laboratoriais de controle e dos dados do Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA) no ano de 2016, demonstrou que na bacia do Tramandai não foram realizadas análises em todas amostras coletadas, e as que foram analisadas, não foi incluído todos os parâmetros que as portarias exigem, não chegando nem a 20% do total, o que de fato é preocupante visto que alguns corpos hídricos da bacia são fonte de água para abastecimento.

As leis brasileiras para produção agrícola são historicamente mais flexíveis que as leis europeias, a fim de manter a característica de um país agroexportador. Dentre as amostras de água contaminadas com pelo menos um piretróide desse estudo, 77% são oriundas da sub-bacia sul, onde prevalece a produção de cultivo agrícola de arroz irrigado, onde esses compostos são muito utilizados. Dos piretróides quantificados nas amostras de águas oriundas da BHRT, o que foram encontrados em maiores concentrações foram tetrametrina, fenotrina e aletrina, nas concentrações de 10,20, 9,80 e 8,40 µg L⁻¹ respectivamente. Esses piretróides são usados principalmente em situações domésticas e de saúde pública no controle de moscas, mosquitos, baratas, formigas e pulgas, e sua distribuição pode estar ligada ao seu uso contínuo.

3.2 Presença de piretróides em sedimento

Na validação do método, obtiveram-se curvas analíticas com R² variando entre 0,98 e 0,99, RSD variando entre 3,9 a 20,8%, e recuperações entre 65 e 107%. O limite de quantificação (LOQ) do método foi de 10 µg Kg⁻¹.

A tabela 4 apresenta os resultados das amostras positivas das determinações de 14 piretróides que compõem o método para análise de sedimento, sendo eles aletrina, bifentrina, λ-cialotrina, ciflutrina, cipermetrina, deltametrina, esfenvalerato, etofenproxi, fenpropatrina, fenvalerato, fenotrina, permetrina, tetrametrina e transflutrina.

Tabela 4 - Amostras de sedimento com presença de piretróides.

Sedimento				
Ano	Mês	Ponto	Analito	Concentração (µg L-1)
2017	Setembro	Passo	Ciflutrina	20,02
	Outubro	Cidreira	Bifentrina	<LOQ
2018	Fevereiro	Quadros	Bifentrina	<LOQ
	Maio	Bacopari	Etofenprox	21,57
		Bacopari	Bifentrina	<LOQ
	Junho	Bacopari	λ-cialotrina	<LOQ
	Agosto	Passo	Bifentrina	<LOQ

Das amostras analisadas apenas seis apresentaram resultados positivos, acima do limite de detecção de

2,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$, equivalente a 6% das amostras, e em apenas duas acima do limite de quantificação, representando 2% do total das 98 amostras coletadas. Bifentrina foi o composto que foi mais detectado, porém abaixo do LOQ. Cabe ressaltar as concentrações elevadas de ciflutrina e etofenprox encontradas nas amostras oriundas da lagoa do Passo (setembro/17) e lagoa do Bacopari (maio/18), respectivamente. Não foram detectadas ou foram detectadas concentrações inferiores a 2,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para as demais amostras.

Concentrações mais elevadas foram observadas nas amostras de sedimento que na água, conforme esperado devido às características físico-químicas destes compostos. Foram encontradas concentrações significativas de etofenprox e ciflutrina, ambos são muito utilizados nos cultivos de arroz contra uma série de pragas como larvas, pulgões e formigas. Não existe limite estabelecido para amostras de sedimento na legislação brasileira.

3.3 Presença de piretróides em pescado

O método foi validado para análise de piretróides em tecidos de traíra e uma extensão de escopo foi proposta para tecidos de tilápia e tainha. Os resultados de validação demonstraram recuperações variando entre 63 e 129%, desvio padrão de relativo inferiores a 21,5% e limites de quantificação (LOQ) de 5 $\mu\text{g Kg}^{-1}$, exceto para teflutrina que foi de 10 $\mu\text{g Kg}^{-1}$. O método foi considerado preciso e robusto, podendo ser utilizado para análise em amostras reais.

A tabela 5 apresenta os resultados das amostras positivas das determinações dos 17 piretróides que compõem o método para análise de peixe, sendo eles aletrina, bifentrina, λ -cialotrina ciflutrina, cipermetrina, deltametrina, esfenvalerato, etofenprox, fenpropratrina, fenotrina, fenvalerato, tau-fluvalinato, permetrina (cis e trans), teflutrina, tetrametrina e transflutrina.

Tabela 5 - Amostras de peixe com presença de piretróides.

Pescado					
Ano	Mês	Ponto	Espécie	Analito	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
2018	Julho	Tramandaí	Tainha	Bifentrina	8,00
			Tainha	Fenpropratrina	45,10
			Tainha	Bifentrina	8,80
	Setembro	Tramandaí	Traíra	Bifentrina	57,00

Das 18 amostras analisadas neste estudo, quatro foram positivas apresentando concentrações acima do LOQ do método, isso diz respeito à 22% das amostras. Bifentrina foi o piretróide mais encontrado (três amostras). As amostras contaminadas corresponderam a três tainhas e uma traíra, todas oriundas da Laguna Tramandaí, sendo correspondente a 36% das amostras coletadas nesta laguna, contaminadas com pelo menos um dos piretróides deste estudo. Não foram detectadas ou foram detectadas concentrações inferiores ao LOQ do método para as demais amostras.

Nas amostras de peixes foram observadas concentrações próximas ou superiores aos limites máximos permitidos para bifentrina e fenpropratrina (10 $\mu\text{g kg}^{-1}$). Pode-se verificar que os valores de fenpropratrina (45,10 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e bifentrina (57 $\mu\text{g kg}^{-1}$), na tainha e traíra, estão acima do limite permitido, ou seja, seu consumo é prejudicial ao homem. No entanto, seria preciso analisar essas espécies por maiores períodos de tempo e em uma maior amostragem para chegar a uma conclusão sobre a absorção desses contaminantes pelas mesmas.

Maior concentração de bifentrina encontrada na Traíra do que nas Tainhas pode estar atrelada ao tipo de alimentação e onde permanecem, uma vez que vivem mais próximas do sedimento e são carnívoras, se alimentando também de outros peixes menores que podem também estar contaminados, ocorrendo maior

bioacumulação. Tainhas permanecem mais na coluna da água e são detritívoras, e pelo fato de o estuário ter água salobra e sua profundidade ser baixa, sofrendo influência dos ventos da região que ajudam a revolver o sedimento do fundo e ressuspender esses piretróides na coluna da água, o que influencia no contato e absorção pelas brânquias dos peixes ali presentes.

Os peixes são ótimos indicadores ambientais e podem revelar importantes informações a respeito da qualidade ambiental de um corpo hídrico. A Laguna Tramandaí, tem ligação direta com o mar e apresenta oscilações na salinidade, mas também é rica em nutrientes que são transportados dos rios, o que a torna um ambiente rico com uma alta produtividade biológica, sendo capaz de sustentar muitas espécies marinhas e costeiras. É importante manter esses sistemas equilibrados, uma vez que possuem uma rica ictiofauna e grande importância para a pesca local (Petersen, B.C., 2016).

Segundo o estudo realizado por Silveira (2013), que teve como objetivo levantar dados sobre a comunidade de peixes da Laguna Tramandaí, a tainha está entre as espécies mais abundantes, apresentando um grande valor comercial e servindo também, de alimento para os botos que circulam pela barra do Tramandaí, o que comprova a importância que a laguna representa, servindo de berçário para diversas espécies, que são fonte importante tanto para a cadeia trófica como humanos.

Estes resultados indicam que a matriz peixe é a mais crítica e sugere que um monitoramento constante, principalmente em tainha, que apresentou contaminantes nas três amostras coletadas, possa trazer informações significativas visto que a pesca é uma atividade econômica importante para a região, onde muitas famílias tiram seu alimento e sustento dessa prática para sobreviver, e a alta toxicidade desses piretróides em peixes pode influenciar também, na biodiversidade e abundância dos mesmos na região.

3.4 Avaliação da presença dos piretróides nas amostras ambientais da BHRT frente ao uso de agrotóxicos e ocupação do solo

Analisando os dados sobre a comercialização de agrotóxicos por cidade no Rio Grande do Sul (SIGA, 2020), que contabiliza a quantidade em quilos e litros de ingrediente ativo consumido nos municípios e apresenta 158 ingredientes ativos sólidos e 248 ingredientes ativos líquidos, na BHRT foram comercializados 428.861 quilos e 1.344.839 litros de ingredientes ativos. Os analitos deste estudo registrados representam menos de 1% do total utilizado na bacia.

Das cidades que mais consomem agrotóxicos registrados na bacia se encontra Mostardas, seguido de São Francisco de Paula e Palmares do Sul, representando 82% do total utilizado nas cidades da bacia. Dos ingredientes ativos registrados, referente aos compostos analisados neste estudo, apenas oito estão incluídos, sendo eles bifentrina, deltametrina, λ -cialotrina. Tetrametrina, aletrina, fenotrina e ciflutrina foram detectadas nas amostras, mas não consta registro de compra.

Dentre os 17 piretróides analisados neste estudo nas amostras ambientais coletadas na BHRT, sendo 10 para o método de água, 15 para de sedimento e 17 para pescado, 8 tipos de contaminantes diferentes foram detectados na amostras, sendo eles aletrina, bifentrina, λ -cialotrina, ciflutrina, etofenprox, fenpropatrina, fenotrina e tetrametrina. Destes princípios ativos encontrados na bacia, seis deles não tem aprovação para uso na união europeia, e apenas a bifentrina, fenpropatrina, λ -cialotrina tem registro de uso na BHRT.

No Censo Agro 2017 (IBGE, 2017), dados coletados de outubro de 2017 a fevereiro de 2018 através de questionários de pesquisa nos estabelecimentos agropecuários no Brasil todo, consta o registro de 6037 estabelecimentos nas cidades da BHRT, 42% com utilização de agrotóxicos e 15% com uso de irrigação do solo. Quanto ao cultivo irrigado, o sistema sul representa 32% e imbé-tramandai 16%. As condições de irrigação são um importante fator que determina o destino de contaminantes no meio ambiente, a contaminação ambiental por agrotóxicos ocorre tanto pontualmente como nas áreas adjacentes do cultivo, podendo atingir até mesmo locais mais distantes do ponto de aplicação.

Arroz representa 77% das toneladas de alimentos produzidos nas cidades da BHRT, depois vem banana com 9%, seguida da soja com 6%. As cidades de Mostardas (61%) e Palmares do Sul (23%) representam 84%

da produção de arroz na BHRT (IBGE, 2017). Três Cachoeiras (40%) e Dom Pedro de Alcântara (20%) lideram a produção de banana na bacia e a UPG Três-Forquilhas - Itapeva responde por 91% da produção de banana na BHRT. Quanto à soja, Mostardas (37%) e São Francisco de Paula (36%) se destacam na produção, seguido de Palmares com 16%. UPG Sistema Sul representa 53% da produção de soja na bacia. A área de arroz disputa com soja, que vem aumentando em Osório, Palmares e Mostardas, culturas estas que usam bastante a aplicação de inseticidas.

Bifentrina foi o piretróide mais encontrado na bacia, e pelo registro de comércio foi a mais consumida na região dos ingredientes ativos desse estudo, tendo um aumento significativo de 363% de 2018 para 2019. Bifentrina é amplamente utilizada nos cultivos de arroz, cevada, feijão, milho e trigo armazenados e na cultura de banana – nos sacos para proteção do cacho (AERU, 2021). Quanto ao registro de bifentrina na bacia, Palmares do Sul e Mostardas se destacam, e as cidades do sistema sul representam 60% do total na bacia.

Etofenprox, λ -cialotrina foram detectados na bacia, porém estes constam como se não tivessem sido comercializados nos anos de 2018 e 2019, o que pode configurar subnotificação de registros, assim como fenotrina, fenpropatrina, ciflutrina e tetrametrina, que não constam na lista, mas foram detectados, evidenciando a necessidade de uma melhora no controle do comércio de tais agrotóxicos.

O ponto mais contaminado da BHRT, com maior número de piretróides detectado é a Lagoa do Bacopari (6), seguida da Laguna Tramandaí (4). Com base na quantidade de amostras contaminadas em relação ao total coletado para cada corpo hídrico, de diferentes matrizes, se confirma a hipótese anterior, onde em 27% das amostras coletadas na Lagoa Bacopari houve detecção de um ou mais piretróides, seguido da Laguna Tramandaí onde 18% estavam contaminadas. Na sub-bacia norte, a Tramandaí foi a responsável por mais da metade (55%) das amostras positivas. Já na sub-bacia sul, Bacopari representa 46% das amostras contaminadas.

Algumas amostras apresentaram mais de um piretróide, como no caso da Tramandaí e Bacopari. A principal preocupação referente à presença de mais de um piretróide por amostra está no fato de que pouco se sabe sobre os efeitos sinérgicos e interações destes inseticidas, principalmente quando ingeridos através de resíduos em alimentos.

Dos piretróides detectados nas amostras, todos apresentam alto risco para peixes, com exceção da aletrina que é considerado moderado. Já para mamíferos, dos piretróides encontrados na bacia, apenas bifentrina, λ -cialotrina e ciflutrina tem alto risco. Alerta maior para bifentrina, já que esta foi encontrada em todas as matrizes, e na matriz peixe foi detectada em concentração acima do permitido, podendo ser fonte de alimento contaminado e gerar efeitos tóxicos para o animal.

Considerando o total de amostras contaminadas na BHRT, 50% delas são oriundas da Lagoa do Bacopari (25%) e Laguna Tramandaí (25%), sendo estes dois pontos os mais preocupantes quanto à contaminação de piretróides na bacia. Sendo a UPG Sistema sul responsável por 54% das contaminações nas amostras ambientais da BHRT, e juntamente com a UPG Tramandaí-Imbé, somam 79% do todo da bacia.

Pela avaliação do número de estabelecimentos que utilizam agrotóxico na bacia, não reflete os resultados das amostras encontrados neste estudo, onde mostram que as amostras mais críticas são oriundas do sistema sul e tramandaí-imbe. Isso pode ser devido ao fato de não serem estipulados a quantidade que cada estabelecimento utiliza de agrotóxico, ou até mesmo, de a maior parte dos agrotóxicos utilizados não serem piretróides.

Avaliando os resultados, e relacionando com a produção de arroz, que se destaca na bacia e maior parte é oriunda do sistema sul e tramandaí-imbe, pode-se chegar na hipótese de que piretróides são muito usados nas culturas de arroz na região, e que a parte sul é a mais prejudicada, também pelo fato da disponibilidade hídrica nesse sistema ser menos da metade da parte norte e o tempo de residência das águas ser maior, com aporte apenas via chuvas e água subterrânea, trocando mais lentamente a água e aumentando o tempo desse corpo hídrico se reestabelecer (STE, 2019). Em sequência, a Tramandaí, por ser final de curso das águas da bacia e por ser uma laguna predominantemente urbana, com seu entorno bem antropizado, e esses compostos serem utilizados em campanhas de saúde pública e em domicílios, podendo a presença desses compostos estar

atribuída a agrotóxicos urbanos (domissanitários) também.

4. Conclusão

O monitoramento da presença de agrotóxicos e dos seus efeitos no meio ambiente é muito importante, tendo em vista a falta de saneamento presente na bacia e a quantidade de produtos utilizados nos cultivos da BHRT e os eventuais impactos negativos sobre os seres humanos, recursos hídricos, biota aquática e biodiversidade. Bifentrina foi o piretróide mais encontrado na bacia, e esteve presente em todas as matrizes ambientais, em 60% dos pontos na bacia. Dos oito princípios ativos encontrados na bacia, seis deles não tem aprovação para uso na União Europeia, e apenas a bifentrina tem registro de uso na BHRT.

Foram detectados em todas as matrizes ambientais da BHRT pelo menos um piretróide deste estudo, e devido às propriedades desses compostos, principalmente quanto a sua lipofilicidade e hidrofobicidade de ter maior interação com sedimento e matéria orgânica, os resultados obtidos na bacia coincidem com a interação nas diferentes matrizes, respeitando a ordem água<sedimento<pescado em se tratando das concentrações encontradas. Sendo para água detecções variando de não detectado a $10,20 \mu\text{g L}^{-1}$, no sedimento de não detectado a $21,57 \mu\text{g Kg}^{-1}$, e no peixe de não detectado a $57 \mu\text{g Kg}^{-1}$, sendo considerada a matriz peixe a mais preocupante por ser fonte de alimento, podendo causar em humanos: tonturas, dores de cabeça e fadiga, e em casos mais extremos coma e convulsões, e esses compostos serem altamente tóxicos para o pescado, podendo causar lesões como: necroses, hiperplasias, hipertrofias e rupturas.

Considerando a presença desses compostos nas amostras de água, e que a legislação brasileira não inclui todos como exigência de análise para consumo humano, mas comparando com os limites da União Europeia, todas as amostras seriam consideradas impróprias para consumo humano, uma vez que ultrapassam o limite de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ em até 10 mil vezes, como no caso da tetrametrina ($10,20 \mu\text{g L}^{-1}$) na lagoa do Bacopari. Alguns desses corpos hídricos fazem retirada de água para abastecimento humano, e levando em consideração que o tratamento convencional não retira totalmente esses contaminantes, é grande a preocupação, o que acaba evidenciando tanto a necessidade de maior atenção aos monitoramentos e fiscalizações no controle das análises quanto para revisão e inclusão de parâmetros e limites na legislação brasileira.

A expansão urbana e de plantios de arroz irrigado, bem como a falta de saneamento básico e o intenso uso de agrotóxicos nos cultivos da bacia causam alterações na água e na biota, resultando em efeitos ambientais negativos. Nos rios e lagoas da BHRT, são encontradas mais de uma dezena de espécies de peixes que só existem ali e estas são fonte de alimento e renda para população na bacia. Trata-se de uma fauna rica e diversificada, a preservação e bom uso das águas da bacia são estratégicos não apenas para o ser humano, mas também para qualquer tipo de vida a ela associada.

Vale salientar ainda que a utilização dos inseticidas, principalmente da classe dos piretróides, apresentam sua utilização não somente restrita à agricultura, mas também em agrotóxicos domésticos e em campanhas domissanitárias. Embora a frequência de detecção nas amostras tenha sido baixa, esses resultados indicam que há potencial de transporte de piretróides usados na bacia do rio Tramandaí atingindo os recursos hídricos, e que a presença nas amostras ambientais da bacia tem forte relação com as culturas irrigadas x cidades com maior número de ingredientes ativos comercializados x balanço hídrico das sub-bacias frente ao tempo de residência das águas de cada corpo hídrico.

Considerando a subnotificação de registros encontrados na bacia, uma legislação pouco restritiva, onde não inclui todos os ingredientes ativos liberados no Brasil, e um sistema de monitoramento e fiscalização falhos, são necessárias ações futuras focadas na sustentabilidade do turismo, planejamento do crescimento urbano, tratamento de efluente doméstico e adoção de sistemas produtivos de arroz mais sustentáveis com vistas a melhoria da eficiência do uso da água e transição para sistemas mais agroecológicos sem utilização de agrotóxicos, bem como o incentivo e manutenção de monitoramento da qualidade dos recursos hídricos da BHRT.

5. Agradecimentos

Agradecimento ao Laboratório Análises de Resíduos e Contaminantes (LARCO) da Universidade Federal de Rio Grande pela infraestrutura oferecida para realização das análises dos contaminantes, bem como ao Centro de Estudos Costeiros, Limnológicos e Marinhos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela infraestrutura e apoio na realização das coletas das amostras ambientais.

6. Referências

AERU. AGRICULTURE & ENVIRONMENT RESEARCH UNIT. (2020). University of Hertfordshire. **Pesticides Properties Database**. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>>. Acesso em: 04/12/2021.

Alonso, M. B., Feo, M. L., Corcellas, C., Vidal, L. G., Bertozzi, C. P., Marigo, J., Secchi, E. R., Bassoi, M., Azevedo, A. F., Dorneles, P. R., Torres, J. P. M., Lailson-Brito, J., Malm, O., Eljarrat, E., & Barceló, D. (2012). Pyrethroids: A new threat to marine mammals? **Environment International**, 47, 99–106. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2012.06.010>

ANA. Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. **Atlas Irrigação. Uso da água na agricultura irrigada**. In *Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico*. 2021.

Anastassiades, M., Lehotay, S. J., Štajnbaher, D., & Schenck, F. J. (2003). Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce. **Journal of aoac international**, 86(2). <https://doi.org/https://doi.org/10.1093/jaoac/86.2.412>.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografias de agrotóxicos autorizadas - Anvisa**. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias>. Acesso em: 23 jan. 2022.

Arisekar, U., Shakila, R. J., Jeyasekaran, G., Shalini, R., Kumar, P., Malani, A. H., & Rani, V. (2019). Accumulation of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in fish, water, and sediments in the Thamirabarani river system of southern peninsular India. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, 11, 100194. <https://doi.org/10.1016/J.ENMM.2018.11.003>

BRASIL. **Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acesso em janeiro/2022. 2011.

BRASIL. **Portaria nº 888, de 4 de maio de 2021, do Ministério da Saúde. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Diário Oficial da União. Disponível em: <https://www.in.gov.br/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acesso em janeiro/2022. 2021.

Bühler, J. (2018). **Desenvolvimento de Método para Determinação de Agrotóxicos e Medicamentos Veterinários em Água Superficial por Microextração em Fase Líquida com Fibra Oca (HF-LPME) e**

GC-MS. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental (PPGQTA), Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande, RS, Brasil.

Carneiro et al. (2015). **Dossiê Abrasco: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde.** Rio de Janeiro: EPSPV; São Paulo: Expressão Popular. Disponível em: https://www.abrasco.org.br/dossieagrototoxicos/wp-content/uploads/2013/10/DossieAbrasco_2015_web.pdf. Acesso em abril/2022.

Castro, D. ; Rocha, C. M. (2016). **Qualidade das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Tramandaí.** Porto Alegre: Via Sapiens, 172.

Corcellas, C., Eljarrat, E., & Barceló, D. (2015). First report of pyrethroid bioaccumulation in wild river fish: A case study in Iberian river basins (Spain). **Environment International**, 75, 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.11.007>

European Commission. (SANTE/11813/2017). **Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed.** European Commission Directorate-General for Health and Food Safety. Disponível em: chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgclefindmkaj/https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlALL/SANTE_11813_2017-fin.pdf. Acesso em janeiro/2022. 2017.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo Agro 2017.** Disponível em: <<https://censos.ibge.gov.br/agro/2017/>>. Acesso em janeiro/2022. 2017.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Atlas de Saneamento.** Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/apps/atlas_saneamento/#/home>. Acesso em janeiro/2022. 2011.

Langford, K. H.; Øxnevad, S.; Schøyen, M.; Thomas, K. (2014). Do antiparasitic medicines used in aquaculture pose a risk to the Norwegian aquatic environment? **Environmental Science and Technology**, 48(14), 7774–7780. <https://doi.org/10.1021/es5005329>.

Ma, X. (2009). Research progress on analytical technique of pyrethroid pesticide residue. **Journal of Anhui Agricultural Sciences**, 28, 13775-13777.

Oliveira, L. G., Kurz, M. H. S., Guimarães, M. C. M., Martins, M. L., Prestes, O. D., Zanella, R., Ribeiro, J. N. da S., & Gonçalves, F. F. (2019). Development and validation of a method for the analysis of pyrethroid residues in fish using GC–MS. **Food Chemistry**, 297(October 2018), 124944. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.06.011>.

PARA. **Programa de Análise de Registro de Agrotóxicos.** Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para>>. Acesso em dezembro/2021. 2019.

Petersen, B. C. (2016). Avaliação da qualidade do pescado da lagoa Tramandaí/RS. **10º Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental.** Porto Alegre, RS, Brasil. Disponível em: < http://www.abes-rs.uni5.net/centraldeeventos/_arqTrabalhos/trab_20160902101515000000593.pdf>. Acesso em: fevereiro/2022.

Prestes, O. D., Martins, M. L., Do, C., Friggi, A., Munaretto, J. S., Adaime, M. B., & Zanella, R. (2013). O estado da arte na determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos de origem animal empregando técnicas cromatográficas acopladas à espectrometria de massas. **Química Nova**, 36(5), 697–710.

Rubbo, J. C. (2017). **Avaliação dos controles de agrotóxicos na água para consumo humano dos sistemas de abastecimento de água do Rio Grande do Sul em 2016**. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Aperfeiçoamento Especializado, da Residência Integrada em Saúde, Ênfase em Vigilância em Saúde, da Escola de Saúde Pública do Estado do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

SEMA. **NOTA TÉCNICA nº 003/2020/DIPLA/DRHS. Cálculo da população das bacias hidrográficas no Estado do Rio Grande do Sul. 2020.**

SES-RS. **Portaria no 320/2014 da Secretaria de Estado da Saúde do Rio Grande do Sul. Estabelece parâmetros adicionais de agrotóxicos ao padrão de potabilidade para substâncias químicas, no controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano no RS.** Diário Oficial, Porto Alegre, 2014.

SIGA. Sistema Integrado de Gestão de Agrotóxicos. **Dados de 2018 e 2019 sobre comércio de agrotóxicos no estado do Rio Grande do Sul, por municípios.** Disponível em: <<https://www.agricultura.rs.gov.br/sig-clique-aqui>>. Acesso em agosto/2021. 2020.

Silveira, R. A. (2013). **Variação temporal e espacial da assembleia de peixes na Laguna Tramandaí, RS.** Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Ciências Biológicas, ênfase em Gestão Ambiental Marinha e Costeira da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em parceria com a Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Imbé, RS, Brasil. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/80512>. Acesso em janeiro/2022.

STE S.A. **Diagnóstico consolidado da Bacia Hidrográfica do Rio Tramandaí – relatório técnico 3 do Plano da bacia.** Canoas, RS. 2019

Tang et al. (2018). Pyrethroid pesticide residues in the global environment: An overview. **Chemosphere**, 191, 990-1007. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.115>.