

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ CAMPUS DE CASCAVEL**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA**

**PESTICIDAS EM SEDIMENTOS DE LAGO URBANO**

**ADIR SILVÉRIO CEMBRANEL**

**CASCAVEL**

**2017**

**ADIR SILVÉRIO CEMBRANEL**

**PESTICIDAS EM SEDIMENTOS DE LAGO URBANO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento aos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Elisandro Pires Frigo  
Coorientadores: Prof. Dr. Ralpo Rinaldo dos Reis e Prof. Dr. Erivelto Marcante.

**Cascavel**

**2017**

Catálogo na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas – UNIOESTE – Campus Cascavel

Cembranel, Adir Silvério  
C394p Pesticidas em sedimentos de lago urbano. / Adir Silvério  
Cembranel. – Cascavel, 2017.  
52 f.

Orientador: Prof. Dr. Elisandro Pires Frigo.  
Revisão português, inglês e normas: Dhandara S. de Lima  
Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade  
Estadual do Oeste do Paraná – Campus de Cascavel, 2017.

1. Pesticidas – Aspectos ambientais. 2. Solo urbano – Uso.  
3. Lagos – Contaminação. I. Frigo Elisandro Pires. II. Título.

CDD – 632.95

Sandra Regina Mendonça CRB – 9/1090

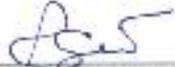
## ADIR SILVÉRIO CEMBRANEL

### Pesticidas em Sedimentos de Lago Urbano

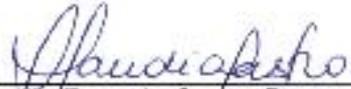
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa Saneamento Ambiental, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:

  
Orientador(a) - Elisandro Pires Frigo

Universidade Federal do Paraná - Campus de Palotina (UFPR)

  
Suzana Costa Wruck

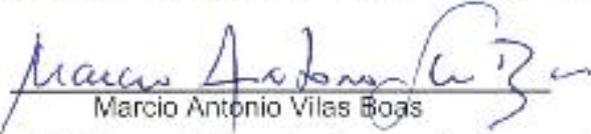
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Francisco Beltrão (UTFPR)

  
Claudia Eugenia Castro Bravo

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Francisco Beltrão (UTFPR)

  
Silvio César Sampaio

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

  
Marcio Antonio Vilas Boas

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Cascavel, 5 de maio de 2017

## BIOGRAFIA

Adir Silvério Cembranel, nascido em 06 de março de 1980, natural de Tucunduva – RS. Tecnólogo em Construção Civil pelo Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná (2003), com especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (2006). Engenheiro Ambiental pela União de Ensino do Sudoeste do Paraná (2010); Mestre em Geografia na área de concentração em Produção do Espaço e Meio Ambiente pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (2012). Profissionalmente, atuou como supervisor de obras pela empresa Punho Construtora e Serviços Ltda. (2004 – 2011); como responsável técnico e consultor nas áreas: ambiental, gestão e qualidade e segurança do trabalho no SENAI – PR, Unidade de Francisco Beltrão, PR (2011 – 2013); como professor dos Cursos de Agronomia, Engenharia Ambiental, Engenharia da Produção e Engenharia Civil na União de Ensino do Sudoeste do Paraná – UNISEP (2010-2013). Atualmente é Professor da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus* de Francisco Beltrão (2013 – atual) e Doutor em Engenharia Agrícola pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná, *Campus* de Cascavel.

“A persistência é o melhor caminho do êxito. (Charles Chaplin)”

## DEDICATÓRIA

À minha esposa, **Leandra**, e à minha filha, **Marcela**, que me motivam a continuar. Dedico, com todo amor e carinho.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade de nos permitir melhorar a cada dia, de aprender com nossos erros e por nos dar força e coragem em persistir;

Ao Prof. Dr. Silvio César Sampaio, pela confiança, o apoio e o indispensável auxílio, sem ele este trabalho não seria possível. Ao Prof. Dr. Elisandro Pires Frigo pelo seu auxílio;

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, pela oportunidade de cursar o Doutorado em Engenharia Agrícola e a todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola;

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus de Francisco Beltrão, pelo total auxílio;

À minha esposa pelo suporte nos momentos de ausência;

À minha filha por me motivar e proporcionar tantas alegrias;

À minha mãe pelo seu incentivo e otimismo.

Ao amigo Wagner de Aguiar pela valorosa amizade.

Ao amigo Marcelo Remor, pelo grande auxílio.

A professora Dra. Mafalda Nesi Francischett, pela sua contínua disponibilidade.

A todos os colegas, pela amizade e companheirismo. Sempre dispostos à auxiliar nas dúvidas e nos momentos de dificuldades.

Por fim a todos que participaram direta ou indiretamente desta conquista.

## PESTICIDAS EM SEDIMENTOS DE LAGO URBANO

**Resumo:** O reconhecimento de concentrações residuais de pesticidas no ambiente é importante para compreender as ameaças destes compostos ao meio ambiente e à saúde humana, sobretudo, quando recursos naturais são utilizados para consumo humano. Desta forma, esta pesquisa buscou determinar as concentrações de pesticidas organoclorados e organofosforados presentes nos sedimentos do lago urbano situado na região Sul do Brasil, bem como o potencial risco ecológico e as possíveis fontes de contaminação de acordo com o uso e a ocupação do solo ao longo do tempo. As amostras de sedimentos superficiais do lago foram coletadas a cada três meses, no período de abril de 2010 a junho de 2013, abrangendo as quatro estações hidrológicas, em cinco diferentes pontos de coleta, totalizando 65 amostras. A metodologia utilizada na extração, identificação e quantificação dos pesticidas foi o método QuEChERS. A leitura foi realizada em Cromatógrafo Gasoso acoplado a espectro de massa. As análises indicaram que a contaminação por pesticidas organoclorados se refere às atividades agrícolas no passado. As concentrações dos pesticidas organofosforados indicam ocorrência recente e contínua, proveniente das atividades urbanas. De modo geral, as concentrações dos organoclorados indicam raro potencial risco ecológico aos organismos em ambiente bentônico. Entretanto, para os organofosforados, especialmente o Disulfoton, o coeficiente de risco indica potencial significativo de efeito adverso aos organismos no ambiente.

**Palavras-chave:** organoclorados; organofosforados; risco ecológico; uso do solo.

## PESTICIDE SEDIMENTS IN AN URBAN LAKE

**Abstract:** Recognizing residual concentrations of pesticides in the environment is important to understand the threats that these compounds represent to the environment and to human health, especially when natural resources are used for human consumption. Thus, this research aimed to determine the concentrations of organochlorine and organophosphorus pesticides present in the sediments of an urban lake located in the Southern region of Brazil, as well as the potential ecological risk and possible sources of contamination according to the use and occupation of the soil through time. Samples of sediment on the surface of the lake were collected every three months, from April 2010 to June 2013, covering the four hydrological stations, in five different collection points, accounting for 65 samples. The methodology used in the extraction, identification and quantification of pesticides was the QuEChERS method. The reading was performed in Gas Chromatograph attached to a mass spectrum. The analyses indicated that organochlorine pesticide contamination dates back to past agricultural activity. Concentrations of organophosphorus pesticides indicate recent and continuous occurrence from urban activities. In general, concentrations of organochlorines rarely indicate a potential ecological risk to organisms in the benthic environment. However, for organophosphates, especially Disulfoton, the risk factor indicates a significant potential adverse effect on organisms in the environment.

**Key-words:** organochlorines; organophosphates; ecological risk; land use.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>x</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>xi</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>14</b>
2.1 Objetivo geral.....	14
2.2 Objetivos específicos .....	14
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>15</b>
3.1 Pesticidas – Aspectos gerais.....	15
3.2 Pesticidas no meio ambiente.....	17
3.3 Pesticidas em sedimentos.....	20
3.4 Pesticidas organoclorados .....	22
3.5 Pesticidas organofosforados .....	24
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>27</b>
4.1 Área de estudo.....	27
4.2 Coleta e preservação das amostras .....	27
4.3 Pesticidas analisados.....	27
4.4 Análise dos pesticidas.....	28
4.5 Uso e ocupação do solo ao longo do tempo.....	28
4.6 Análise de dados.....	29
4.6.1 Avaliação do risco ecológico.....	29
4.6.2 Análise estatística.....	30
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>31</b>
5.1 Pesticidas organoclorados nas amostras de sedimentos .....	31
5.2 Pesticidas organofosforados nas amostras de sedimentos .....	35
5.3 Análise da distribuição espacial .....	38
5.4 Análise da distribuição temporal.....	40
5.5 O uso e ocupação do solo e a contaminação por pesticidas organoclorados.....	41
5.6 O uso e ocupação do solo e a contaminação por pesticidas organofosforados..	43

5.7 Avaliação do risco ecológico .....	44
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>46</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>47</b>

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 Concentração dos pesticidas organoclorados e organofosforados nos pontos de coleta ( $\text{ng g}^{-1}$ d. w.).....	32
Tabela 2 Uso e ocupação do solo entre os anos de 1980 – 2013.....	41
Tabela 3 Avaliação dos riscos ecológicos pesticidas organoclorados em sedimento.....	44
Tabela 4 Avaliação dos riscos ecológicos pesticidas organofosforados em sedimento.....	45

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 Concentração dos pesticidas ( $\text{ng g}^{-1}$ ) por ponto de coleta.....	39
Figura 2 Concentração dos pesticidas ( $\text{ng g}^{-1}$ ) por estação do ano.....	40

## 1 INTRODUÇÃO

Os pesticidas organoclorados (OCs) contêm ao menos um átomo de cloro (Cl) em sua composição. Os compostos clorados são estáveis à decomposição ou a degradação no ambiente, possuem solubilidade muito baixa em água, alta solubilidade em ambientes lipofílicos, toxicidade alta para insetos e baixa para humanos. Os pesticidas organofosforados (OFs) são não persistentes e nem bioacumuladores, possuem efeito tóxico mais agudo para mamíferos que os OCs. Toda a estrutura molecular dos OFs pode ser considerada derivada do ácido fosfórico e incide de um átomo de fósforo como parte da molécula (SPIRO; STIGLIANI, 2009; BAIRD; CANN, 2011; GIRARD, 2013).

Essas substâncias podem ingressar no ambiente por meio da: volatilização, a partir de corpos hídricos e solos contaminados; dessorção de solos contaminados em água e adsorvidas às partículas de solo em meio aquoso (FERNICOLA et al., 2003). As moléculas de pesticidas na solução do solo equilibram-se à fase sólida por adsorção e dessorção. Esse equilíbrio depende das características químicas do pesticida e do tipo de adsorvente no solo, que corresponde a uma mistura de superfícies orgânicas e inorgânicas carregadas negativamente (WHITE, 2009).

Materiais dissolvidos, particulados orgânicos ou inorgânicos no ambiente aquático associam-se por processos de superfície como a adsorção, complexação e reprecipitação aos particulados suspensos, tendendo a decantar, inicialmente partículas maiores e mais pesadas, seguidas das finas e leves. A reatividade destes sólidos suspensos ou sedimentados serão maiores quanto mais finas eles forem (MOZETO; ZAGATTO, 2008).

A retenção dos pesticidas por sorventes naturais, como solo e sedimentos, é normalmente denominada de sorção e envolve os processos de adsorção, absorção e dessorção. A adsorção é a transferência das moléculas do pesticida, da fase líquida ou vapor, para a fase imóvel junto às partículas do solo. Na dessorção o processo é inverso (SILVA; FAY, 2004).

Aproximadamente 95% dos pesticidas chegam a destinos diferente do seu local de aplicação (SILVA; FAY, 2004; FLAHERTY et al., 2013). O solo é o principal receptor (BRADY; WEIL, 2013). A mobilidade dos pesticidas no solo depende de vários processos físicos, químicos, biológicos e de sorção-dessorção (GERONIMO et al., 2014).

A água, especialmente por meio do escoamento superficial é a principal via de disseminação das áreas de aplicação para outras parcelas do ambiente, como corpos d'água e sedimentos (MASIÁ et al., 2013).

Os sedimentos funcionam como arquivos, refletindo as mudanças ambientais. Eles podem ser utilizados para avaliar os sistemas biológicos, químicos e físicos, pois agregam contaminantes dispersos na atmosfera, água e solo (EL-SAYED et al., 2015; BETTINETTI et al., 2016). Os sedimentos atuam como meio de supressão ou fonte de contaminação da

coluna de água, devido à sorção e à dessorção que ocorrem na interação de partículas em suspensão, sedimentos e água. Se perturbados, eles podem voltar a circular no ecossistema (WU et al., 2013; HE et al., 2015; BETTINETTI et al., 2016).

No ambiente, os pesticidas podem sofrer alterações em sua estrutura química por processos bióticos e abióticos, resultando em compostos relativamente inofensivos ou em substâncias ainda mais tóxicas (BURATINI, 2008; MAJUMDER; DAS, 2016). No entanto, algumas substâncias são persistentes, o que significa que resistem aos processos de degradação e, uma vez na cadeia alimentar, podem ser bioconcentradas, bioacumuladas e biomagnificadas (SISINNO; OLIVEIRA-FILHO, 2013).

Inúmeros estudos investigaram as concentrações de pesticidas em sedimentos de diferentes ambientes, entre os OCs: Solé et al. (2013); Smalling et al. (2013); Pintado-Herrera et al. (2017) e Montuori et al. (2016) avaliaram áreas costeiras; Kuranchie-Mensah et al. (2012); Wu et al. (2013); Ogbeide et al. (2016); Oliveira et al. (2016) e Hunt et al. (2016) concentraram seus esforços em rios.

Entre os OFs, os estudos são mais restritos, ocorrendo predominantes em rios como os realizados por: Masiá et al. (2015); Montuori et al. (2016); Hunt et al. (2016); Ccancapa et al. (2016); e em áreas costeiras: Smalling et al. (2013); Selvaraj et al. (2014); Montuori et al. (2015) e Pintado-Herrera et al. (2017).

Comparados aos sedimentos marinhos, de rios e de estuarinos, os sedimentos de lagos podem oferecer mais informações sobre a contaminação, devido aos processos de mistura pós-deposição serem mais limitados. Estas informações são importantes para compreender a ameaça destes compostos ao meio ambiente e à saúde humana (LI et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2016).

As pesquisas realizadas em ambiente lacustre ocorrem comumente em lagos de grande extensão, principalmente nos continentes Asiático e Europeu, circundados por grandes áreas agrícolas, áreas urbanas e florestas, como os realizados por: Zhao et al. (2010); Kuranchie-Mensah et al. (2012); Wu et al. (2013); Yuan et al. (2013); Li et al. (2015); Bettinetti et al. (2016); Hijosa-Valseiro et al. (2016), que desenvolveram suas pesquisas em lagos de água doce. Pesquisas em lagos salinos foram conduzidas por: Barakat et al. (2012); Barakat et al. (2012a); Barakat et al. (2013); Kafilzadeh (2015); Pinto et al. (2016), entre outros. No entanto, praticamente inexistem pesquisas em lagos tendo seu entorno tipicamente urbano e que, o histórico de uso e ocupação era tipicamente agrícola.

Nesse contexto, o objetivo desta pesquisa foi determinar as concentrações de pesticidas OCs e OFs no sedimento de um lago urbano situado na região sul do Brasil, bem como o potencial risco ecológico e as possíveis fontes de contaminação, de acordo com o uso e ocupação do solo ao longo do tempo.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar as concentrações de pesticidas organoclorados e organofosforados presentes nos sedimentos de um lago urbano localizado na região Sul do Brasil, e a relação com o uso e a ocupação do solo da área de drenagem do lago ao longo do tempo.

### **2.2 Objetivos específicos**

- ✓ Determinar os níveis de contaminação dos sedimentos por pesticidas organoclorados e organofosforados, a partir de amostras retiradas do lago;
- ✓ Identificar as possíveis fontes de contaminação por pesticidas na área de drenagem do lago, por meio de imagens e mapeamento que indiquem o uso e a ocupação do solo entre os anos de 1980 a 2013;
- ✓ Avaliar o risco ecológico aos organismos expostos aos pesticidas organoclorados e organofosforados no ambiente bentônico.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Pesticidas – Aspectos gerais

Pesticidas são substâncias poluentes dispensadas no ambiente, principalmente no solo, causando contaminação. A propagação dos pesticidas pode ocorrer por meio da incorporação direta na superfície do solo, por conta da aplicação intencional no controle de fungos patogênicos, pelo controle de ervas daninhas por herbicidas, no tratamento de sementes com fungicidas e inseticidas; ou de maneira indireta, por pulverização e resíduos do produto existentes na estrutura das plantas que se decompõem no solo (FELIX et al., 2007).

Ao longo do tempo, a sociedade vem utilizando um ou outro tipo de pesticida, motivados pela necessidade do controle de doenças e mortes humanas decorrentes de doenças transmitidas por insetos. O uso de pesticidas tem reduzido o número de enfermidades transmitidas por insetos e roedores, como malária, febre amarela, peste bubônica, doenças do sono, tifo, entre outras. Outra importante razão para o uso dos pesticidas é o controle de insetos que prejudicam as culturas de alimentos. Mesmo com o uso extensivo destes compostos, avalia-se que aproximadamente um terço da produção mundial de grãos é destruída por agentes invasores (SPIRO; STIGLIANI, 2009; BAIRD; CANN, 2011).

O registro mais antigo do uso de pesticidas foi a queima de enxofre por fumigação em casas na Grécia a aproximadamente 1000 a.C. Fluoretos inorgânicos, como fluoreto de sódio e ácido bórico foram utilizados para matar formigas e baratas em edificações. Óleos derivados de petróleo e de fontes vivas, como peixes e baleias, também foram utilizados como inseticidas, além do uso de arsênio e seus compostos para controlar insetos, utilizados pelos romanos e chineses no século XVI, difundido até a Segunda Guerra Mundial (BAIRD; CANN, 2011).

Na década de 1920, pesticidas produzidos a partir de materiais inorgânicos, como o arseniato de cobre impuro e o arsenato de cálcio, passaram a ser utilizados e logo se tornaram objetos de preocupação, por apresentarem grandes concentrações de resíduos nos produtos tratados (SILVA; FAY, 2004).

Os primeiros produtos químicos utilizados no controle de ervas daninhas não eram seletivos e incluíam compostos de clorato de sódio, ácido sulfúrico, sais de cobre e vários outros produtos químicos inorgânicos, que matavam tanto as plantas daninhas quanto as espécies cultivadas com que entravam em contato. A intensificação na utilização de herbicidas começou nos anos 1950, com a criação dos herbicidas orgânicos seletivos 2,4-D e 2,4,5-T, além de outros compostos clorofenoxi relacionados (GIRARD, 2013).

No início do século XX, milhares de substâncias orgânicas como pesticidas organoclorados (OCs), bifenilas policloradas, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, dibenzofuranos policlorados e dibenzo-p-dioxinas foram produzidos e liberados no ambiente. Desde os anos 1960 a humanidade se preocupa com os potenciais efeitos adversos do uso

dessas substâncias em longo prazo, especialmente para os ecossistemas aquáticos e terrestres (FERNICOLA et al., 2003).

A introdução dos compostos ditiocarbamatos em meados de 1934 representou o início da era moderna dos pesticidas orgânicos sintéticos, seguidos pelo DDT, que passou a ser o produto mais utilizado. Na sequência, análogos do DDT com o Methoxychlor foram descobertos e diferentes tipos de produtos OCs foram desenvolvidos. Posteriormente, apareceram os organofosforados (OFs), outra importante classe de pesticidas orgânicos, com a vantagem de serem compostos de rápida degradação, menos resistentes e que não tendem a acumular no ambiente e na cadeia alimentar (SILVA e FAY, 2004).

Devido a sua persistência e sua bioacumulação, os pesticidas OCs foram substituídos por substâncias menos persistentes, como os OFs (SPIRO e STIGLIANI, 2009; BAIRD; CANN, 2011). Entretanto, os compostos OCs ainda são amplamente utilizados no mundo, devido às propriedades como estabilidade à degradação ambiental, baixa solubilidade em água e alta toxicidade para os insetos (GUARATINI et al., 2008).

Atualmente são três as principais classes de pesticidas orgânicos sintéticos, os OCs, os OFs e os carbamatos. Os OCs eliminam uma grande variedade de insetos, incluindo muitos benéficos, mas possui seu uso restrito devido às características adversas ao ambiente. A maioria dos OFs e carbamatos constitui um inseticida de pequeno espectro, que significa que são tóxicos somente para alguns tipos de insetos. Estes pesticidas são considerados não persistentes devido a sua rápida degradação no ambiente (GIRARD, 2013).

Os pesticidas são classificados em 14 categorias, de acordo com o organismo alvo: Acaricida (ácaros), algicidas (algas), avicida (aves), bactericida (bactérias), desinfetante (micro-organismos), fungicida (fungos), herbicida (plantas), inseticida (insetos), larvicida (larvas de insetos), moluscicida (caracóis, lesmas), nematicida (nematoides), piscicida (peixes), raticida (ratos) e cupincida (cupins). Os inseticidas, herbicidas e fungicidas são os mais utilizados na agricultura (BAIRD; CANN, 2011), sendo aplicados como soluções, suspensões, emulsões ou sólidos no solo, sementes e nas plantas (WHITE, 2009).

Os pesticidas ainda podem ser classificados em: de contato, não sistêmico e sistêmico. Os não sistêmicos não penetram no tecido vegetal e não são transportados dentro do sistema vascular das plantas. Os não sistêmicos eram predominantes entre os primeiros pesticidas e apresentavam como desvantagem a susceptibilidade ao clima, deixando a planta desprotegida em curto período de tempo; desta forma, não apresentavam problemas de fitotoxicidade (SILVA; FAY, 2004).

Os compostos sistêmicos penetram na planta e movimentam-se pelo sistema vascular. Estes pesticidas protegem as plantas e também curam ou inibem infecções estabelecidas, são pouco afetados pelo clima e proporcionam imunidade em todo o desenvolvimento da planta. Os pesticidas são elaborados para aderir às culturas durante sua aplicação; portanto, geralmente são hidrofóbicos, com solubilidade em água limitada (FLAHERTY et al., 2013).

Os pesticidas são desenvolvidos para interromper o funcionamento normal de organismos de diversas maneiras, interrompendo as vias metabólicas, segmentando o sistema nervoso e muscular ou prevenindo a fosforilação oxidativa. Os efeitos em longo prazo de muitos pesticidas sobre os seres humanos ainda não são completamente compreendidos; portanto, estes produtos podem representar um risco para a saúde (FLAHERTY et al., 2013).

Diante da diversidade dos pesticidas e das distintas características de uso, cinética e residual, o produto pesticida ideal é aquele que controla somente o organismo alvo e persiste tempo suficiente para cumprir o seu objetivo antes de ser degradado. Além disso, deve ter baixa toxicidade principalmente para mamíferos (WHITE, 2009)

### **3.2 Pesticidas no meio ambiente**

O sistema intensivo de produção gera a necessidade do uso de agroquímicos, alterando os níveis de nitrato, fosfato e as concentrações residuais de pesticidas e seus metabólicos, resultando em processos de degradação no solo e da qualidade das águas superficiais e subterrâneas. As consequências são: o desbalanceamento no equilíbrio natural; modificações na microfauna do solo; alterações no ciclo da matéria orgânica, com efeito na relação carbono nitrogênio e na capacidade de troca catiônica; além do favorecimento dos processos de lixiviação e escoamento superficial (SILVA; FAY, 2004).

Intensamente utilizado, pesticidas persistentes como os OCs disseminaram amplamente resíduos no ambiente, ocasionando prejuízos sobre insetos e plantas benéficas, além de animais domésticos e vida selvagem (WHITE, 2009).

Uma vez liberada, a substância química pode entrar na atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera por diferentes formas. Os pesticidas podem ingressar no ambiente pela: volatilização a partir de corpos hídricos contaminados e serem transportadas pelo ar, integrando-se à água por dissolução; por meio de solos contaminados e dispostos em água pelo processo de dessorção; adsorção a partículas de solo em meio aquoso; e a partir de solos contaminados para a atmosfera por volatilização (FERNICOLA et al., 2003).

As estimativas mostram que aproximadamente 95% dos pesticidas aplicados chegam a destinos diferentes do seu local de aplicação, atingindo águas superficiais e subterrâneas, solo, plantas não visadas e animais no ambiente circundante (FLAHERTY et al., 2013).

A deriva dos pesticidas durante a aplicação compromete a qualidade da fauna e da flora nativas, assim como da água local e de outras regiões. Além da saúde dos trabalhadores e da população vizinha, a disseminação destes compostos ocorre nos compartimentos solo, água, sedimentos e atmosfera (SILVA; FAY, 2004).

O solo é o principal receptor de resíduos, substâncias químicas e uma variedade de outros produtos, anualmente milhões de toneladas de resíduos industriais, agrícolas e domésticos são depositados no solo no mundo inteiro (BRADY; WEIL, 2013). A acumulação

de pesticidas no ambiente, especialmente no solo é de particular interesse ambiental. Devido à sua toxicidade, a acumulação destes compostos pode ter um impacto significativo sobre a produtividade (FLAHERTY et al., 2013).

Ao atingirem o solo, os pesticidas estão sujeitos a processos de lixiviação, volatilização, escoamento superficial, degradação fotoquímica, química, biodegradação, entre outros. A maior parte dos pesticidas é transformada por processos biológicos, por meio de enzimas existentes em animais, plantas e micro-organismos, que resultam na degradação da estrutura molecular. No entanto, as moléculas podem resistir caso as condições ambientais não sejam favoráveis (SILVA; FAY, 2004; SISINNO; OLIVEIRA-FILHO, 2013).

Os pesticidas lançados no ambiente podem sofrer alterações na estrutura química por processos bióticos e abióticos. Destas alterações podem resultar produtos relativamente inofensivos ou em compostos ainda mais tóxicos para os organismos alvo e não alvo (FERNICOLA et al., 2003; BURATINI, 2008; MAJUMDER; DAS, 2016).

Quando a transformação é provocada por micro-organismos, o processo é chamado de biodegradação ou biotransformação. Neste processo as substâncias químicas podem servir de elementos estruturais para as células ou fonte de energia para os organismos (FERNICOLA et al., 2003).

A biodegradação é considerada um mecanismo primário e o mais importante entre os processos de degradação de poluentes. A biotransformação utiliza enzimas específicas presentes nas várias espécies de micro-organismos presentes no solo, resultando no aumento das atividades dos organismos decompositores (MAJUMDER; DAS, 2016).

Experimentos demonstram que a degradação biológica consegue mineralizar parcial ou completamente determinados pesticidas. A biodegradação é um método ambientalmente e economicamente eficiente, quando comparado a métodos físico-químicos (ABRAHAM et al., 2014).

Os agrotóxicos podem ser decompostos por um simples micro-organismo, ou por um conjunto de micro-organismos. No entanto, geralmente ocorre a interação de comunidade mista destes agentes (BURATINI, 2008; SISINNO; OLIVEIRA-FILHO, 2013; ABRAHAM et al., 2014), além de algas, fungos, plantas, invertebrados, vertebrados, mamíferos entre outros para metabolização destes compostos (GUARATINI et al., 2008).

Os fatores climáticos e características do solo como: umidade, temperatura, pH e potencial de redução-oxidação, influenciam na atividade dos micro-organismos. A presença de substâncias pesticidas influencia na composição da estrutura da comunidade microbiana por meio da modulação do metabolismo (MAJUMDER; DAS, 2016).

A taxa de decomposição do pesticida depende do tipo do solo e das características do pesticida (TROEH; THOMPSON, 2007). A maior contaminação acontece em solos arenosos, áreas de relevo planáltico e de alta incidência de chuva. No entanto, a cobertura vegetal, o

manejo agrícola adequado e a mata ciliar podem reduzir os níveis de contaminação (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014).

A biodegradação microbiana desempenha importante papel na remoção desses compostos do ambiente, especialmente nos casos em que a degradação abiótica não ocorre facilmente. Em ambientes anaeróbios, a degradação microbiana é mais lenta, e nem sempre ocorre a mineralização completa das substâncias químicas (FERNICOLA et al., 2003).

Abioticamente os processos de degradação podem ocorrer por meio da: hidrólise, pela alteração da estrutura química por reação direta com a água; da oxidação, que ocasiona modificações químicas que envolvem as transferências de elétrons do pesticida para receptores de elétrons; da redução, que gera a modificação química que envolve a transferência de elétrons de um agente redutor para o composto químico a ser reduzido; e por degradação fotoquímica, que proporciona a transformação pela interação com a luz solar (FERNICOLA et al., 2003; BURATINI, 2008; SISINNO; OLIVEIRA-FILHO, 2013).

Fatores como solubilidade do pesticida em água, pressão de vapor, fator de bioconcentração, velocidade de transformação e de degradação, densidade e tamanho da partícula, coeficiente de partição de carbono inorgânico (Koc) e coeficiente de partição de octanal/água (Kow) influenciam na cinética dos contaminantes. Além disso, existem fatores intrínsecos ao local de estudo que influenciam no transporte das substâncias. Muitos fatores dependem de condições climáticas e características físicas, como: taxa de precipitação anual, temperatura, velocidade e direções dos ventos, condições diurnas e estacionais – além de características geomorfológicas, características hidrogeológicas, canais de água superficiais, características do solo, cobertura do solo e características da vegetação, fauna e flora e obras civis (SISINNO; OLIVEIRA-FILHO, 2013).

A água é a principal via de disseminação dos pesticidas das áreas de aplicação a outras parcelas do ambiente. Estudos revelam que os pesticidas são comumente identificados em águas superficiais e sedimentos. Os principais meios de contaminação dos corpos d'água são as atividades agrícolas, o despejo de efluentes industriais e o escoamento superficial (MASIÁ et al., 2013).

No caso dos lagos, a via de entrada mais comum dos poluentes é o escoamento de terras agrícolas após irrigação ou precipitações. No entanto, a deposição atmosférica seca ou molhada também é possível. A concentração de pesticidas na água e no sedimento está relacionada com a quantidade de terra cultivadas em torno do lago e a intensidade do cultivo agrícola, uma vez que substâncias como pesticidas têm relação estreita com a agricultura. A distância entre o lago e as fontes de poluição pontuais ou difusas, como áreas urbanas, indústrias, usinas térmicas e estradas também podem estar relacionada com a quantidade de compostos químicos detectados nos ecossistemas aquáticos (HIJOSA-VALSERO et al., 2016).

A maior parcela dos resíduos de pesticidas encontrados em análises de sedimentos deve-se provavelmente ao escoamento superficial, adsorvido ao material particulado (POSSAVATZ et al., 2014).

Algumas substâncias são persistentes nos ambientes. Isso significa que são resistentes aos processos naturais de degradação e, quando incorporadas na cadeia alimentar, podem ser bioconcentradas, bioacumuladas e biomagnificadas. A bioconcentração é o processo no qual a substância alcança no organismo concentração mais elevada que aquela observada no ambiente de exposição do organismo. A bioacumulação é o aumento progressivo na quantidade de substância química no organismo, consequência da taxa de absorção exceder a capacidade de eliminação. Na biomagnificação ocorre o aumento das concentrações da substância ao longo da cadeia alimentar, ou seja, concentrações mais elevadas são observadas nos organismos pertencentes aos níveis tróficos mais altos (SISINNO; OLIVEIRA-FILHO, 2013).

### **3.3 Pesticidas em sedimentos**

Os sedimentos aquáticos funcionam como arquivos ambientais, refletindo as mudanças do meio, mantendo registros históricos das atividades humanas mais recentes, e são utilizados para avaliar a poluição ambiental e o acúmulo de substâncias químicas, pois agregam contaminantes dispersos na atmosfera, na água e no solo (EL-SAYED et al., 2015; BETTINETTI et al., 2016).

Os registros históricos capturados pelos sedimentos de lagos representam arquivos das mudanças ambientais do passado ao presente. Os sedimentos contêm informações sobre a coluna de água, a área de captação do corpo hídrico e da atmosfera. Eles podem ajudar na avaliação das condições dos diferentes sistemas biológicos, químicos e físicos, bem como os impactos gerados e o tempo de recuperação de qualquer tipo de perturbação. Os sedimentos são depósitos de detritos, sumidouros físicos e biológicos para ampla variedade de produtos químicos persistentes (SOLÉ et al., 2013; BETTINETTI et al., 2016).

Os resíduos de pesticidas OCs em sedimentos superficiais refletem contaminação recente, ao passo que os resíduos em núcleos de sedimentos podem fornecer informações ao longo de décadas (WU et al., 2013).

Informações detalhadas da contaminação, assim como a construção da cronologia da propagação no ambiente aquáticos dos pesticidas, especialmente os OCs, podem ser obtidas por meio das análises de sedimentos. Vários estudos investigaram os registros históricos dos OCs em sedimentos de ambientes marinhos e estuarinos. No entanto, informações sobre estas substâncias em lagos são limitadas (LI et al., 2015).

Comparados aos sedimentos marinhos e estuarinos, os sedimentos de lagos podem oferecer mais informações sobre a contaminação histórica, devido aos processos de mistura

pós-deposição serem significativamente mais limitados nestes ambientes. Informações sobre os processos de acumulação históricos de pesticidas OCs em sedimentos de lago são importantes para a compreensão de como estes compostos ameaçam o meio ambiente e a saúde humana (LI et al., 2015).

Sedimentos podem ser considerados a consequência de processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem nos ecossistemas aquáticos, influenciando o metabolismo de todo o sistema. Sendo uma das matrizes mais complexas do ecossistema aquático desde a origem do material particulado em solução, que compete com a água pela adsorção dos compostos, até a sedimentação no leito de rios, lagos ou reservatórios, as alterações são inúmeras. Portanto, é um dos compartimentos mais importantes a serem estudados quanto ao nível de contaminação, devido à capacidade de acumular compostos orgânicos e inorgânicos (ARAÚJO et al., 2008).

Em todos os sistemas aquáticos, os sedimentos são os compartimentos em que as partículas e substâncias dissolvidas na coluna de água tendem a acumular, devido à exposição a agentes limpadores e componentes de adsorção (AKCIL, 2015).

Materiais dissolvidos e particulados, orgânicos ou inorgânicos, introduzidos em ambientes aquáticos associam-se por meio de processos de superfície, como a adsorção, complexação e reprecipitação aos particulados suspensos no ambiente, tendendo a decantar, inicialmente partículas maiores e mais pesadas e em seguida as mais finas e leves (MOZETO; ZAGATTO, 2008).

Eles representam um substrato para ampla gama de espécies, habitat da flora e da fauna. A identificação de contaminantes responsáveis pela toxicidade de sedimentos pode fornecer informações significativas na avaliação da qualidade do sedimento (KE et al., 2015).

Incorporados ao sedimento, os contaminantes podem se associar a determinadas partículas, tornando-se indisponíveis para o ecossistema, ou ainda, sofrer transformações, originando formar mais ou menos tóxicas, além de migrar do sedimento para os organismos bentônicos ou para o corpo d' água. Níveis elevados de contaminantes persistentes no sedimento podem ou não ocasionar danos para a biota aquática, variando de acordo com uma série de fatores que alteram a biodisponibilidade e a toxicidade (ARAÚJO et al., 2008).

A capacidade de adsorção do solo com relação ao pesticida é o fator dominante no retardamento da lixiviação para a água subterrânea, sendo que a biodisponibilidade destes compostos tende a diminuir com o passar do tempo e do contato do sedimento com o contaminante, este processo é conhecido como envelhecimento. A eliminação dos agrotóxicos no solo é constante ao longo do tempo; o solo desativa a ação biológica dos pesticidas, tornando-os mais resistentes a degradação (SILVA; FAY, 2004).

A retenção dos pesticidas por sorbentes naturais como solo e os sedimentos é normalmente denominada de sorção e envolve os processos de adsorção, absorção e dessorção. A adsorção é a transferência das moléculas do pesticida da fase líquida ou vapor

para fase imóvel junto às partículas do solo. Portanto, a retenção define a eficiência dos agrotóxicos e é fundamental para qualidade ambiental, a dessorção apresenta o processo inverso (SILVA; FAY, 2004).

Os sedimentos podem funcionar como meio de supressão ou fonte de contaminantes da coluna de água, devido à sorção e a dessorção, que ocorre na interação de partículas em suspensão, sedimento e água (KE et al., 2015; HE et al., 2015). Quando ligados aos sedimentos, os produtos químicos podem realizar uma troca dinâmica com a coluna de água, podendo entrar na cadeia alimentar através dos organismos que estabelecem seu ciclo de vida no ambiente bentônico. A transferência direta de produtos químicos dos sedimentos para os organismos pode ser considerada uma das principais vias de exposição para muitas espécies (BETTINETTI et al., 2016).

Uma vez perturbados, os contaminantes podem voltar a entrar no ambiente aquático e circular nos ecossistemas, resultando em segunda contaminação (WU et al., 2013).

Partículas em suspensão desempenham a função de controle da exposição e destino dos poluentes orgânicos persistentes no ambiente aquático; desta forma, os seus riscos dependem da sorção e dessorção. A hidrofobicidade e a lipofilicidade dos compostos OCs são responsáveis pela sua insolubilidade em água e pela forte adsorção à superfície dos sólidos em suspensão e sedimentos (HE et al., 2015).

Os pesticidas OCs têm uma elevada afinidade com as partículas. Portanto, podem ser eliminados a partir da coluna de água através da sorção pelos materiais em suspensão e depositados em sedimentos. Os sedimentos de fundo muitas vezes tornam-se dissipadores destas substâncias, bem como fonte potencial destes poluentes no ecossistema aquático (ZHAO et al., 2010).

### **3.4 Pesticidas organoclorados**

Geralmente, pequenas quantidades dos compostos orgânicos são necessárias para a obtenção da eficiência contra algumas pragas quando comparadas a compostos inorgânicos e organometálicos; portanto, menor a quantidade de composto químico no meio ambiente, e menor a toxicidade para os humanos. Diante deste conceito e acreditando na biodegradabilidade, os compostos orgânicos foram amplamente utilizados nas décadas de 1940 e 1950, embora isso não seja verdade em muitos casos (BAIRD; CANN, 2011).

Os ingredientes ativos em muitos pesticidas orgânicos foram os compostos OCs, substâncias que contêm cloro (Cl). Os compostos OCs apresentam estabilidade diante da decomposição ou da degradação no ambiente, possuem solubilidade muito baixa em água, alta solubilidade em ambientes lipofílicos e toxicidade relativamente alta para insetos e baixa para humano (SPIRO; STIGLIANI, 2009; BAIRD; CANN, 2011; GIRARD, 2013).

Os pesticidas OCs têm sido amplamente usados na agricultura, devido à sua eficácia no controle de pragas, doenças e consequente aumento da produção de alimentos. No entanto, a maioria destes pesticidas são poluentes orgânicos persistentes, que podem acumular na cadeia alimentar e consequentemente prejudicar animais e humanos. Alguns destes componentes podem ser adsorvidos e degradados no solo. Entretanto, a maioria permanece por longo período de tempo no ambiente, devido à sua baixa pressão de vapor e a resistência à foto-oxidação (ZHAO et al., 2013).

Os OCs podem entrar no ambiente aquático por meio de escoamento superficial, descarga de efluentes de fábricas de pesticidas, deposição atmosférica seca e molhada, assim como lavagem das embalagens dos pesticidas e dos equipamentos agrícolas (HE et al., 2015).

Muitos OCs são denominados de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), por apresentarem características de toxicidade, resistência à degradação e possibilidade de bioacumulação, além de estarem sujeitos a serem transportados pelo ar, pela água e por espécies migratórias. Estas características motivaram a adoção de medidas internacionais para a eliminação da produção, utilização e comércio de compostos como Aldrin, Chlordano, Dieldrin, Endrin Heptachloro, Hexachlorobenzeno, Mirex e Toxafeno, além da restrição para a produção e a utilização de compostos como o DDT (GUARATINI et al., 2008; GIRARD, 2013).

Os POPs permanecem por um longo tempo em sedimentos, solos, na biota e no ar, podendo apresentar tempo de meia vida de anos ou décadas nos sedimentos e solos, e vários dias na atmosfera. Estes compostos são hidrofóbicos e lipofílicos, em ambientes aquáticos e solo eles aderem à matéria orgânica, evitando a fase aquosa e a solução do solo (JONES; VOOGT, 1999; BARAKAT et al., 2013).

Os resíduos e metabólitos de muitas destas substâncias são muito estáveis, com meias-vidas longas no ambiente. Estudos têm mostrado que o DDT ainda é encontrado em elevadas concentração na biota em várias localidades em todo o mundo. A persistente de resíduos OCs no ambiente pode causar problemas da toxicidade crônica em animais e seres humanos, por meio do ar, água e ingestão de alimentos (KAFILZADEH, 2015).

Muitos destes pesticidas e seus metabólitos estão sendo associados a uma grande variedade de efeitos adversos em humanos e no meio ambiente, incluindo problemas na reprodução, disfunção do sistema imunológico, perturbações endócrinas, câncer entre outras (KAFILZADEH, 2015).

Em geral, os OCs são facilmente adsorvidos às partículas no solo ou suspensas em água, acumulando nos sedimentos devido ao seu coeficiente de partição octanol-água elevada. Os sedimentos no ambiente aquático podem servir como importante sumidouro destas substâncias; além disso, a presença dos OCs ameaça à biota neles associadas (LI et al., 2015).

No Brasil o uso, a comercialização e a distribuição dos produtos agrotóxicos OCs, destinados à agropecuária, foram proibidos pela Portaria nº 329, de 02 de setembro de 1985. A portaria proíbe compostos como o Aldrin, Hexachlorobenzeno (BHC), Canfenochlorado (toxafeno), DDT, Dodecachloro, Endrin, Heptachloro, Lindani, Endosulfan, Metoxychloro, Nonachloro, Pentachlorofenol, Dicofol e Chlorobenzilato (BRASIL, 1985)

Uma lista ainda mais ampla de pesticidas persistentes foi estabelecida pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP), denominado Avaliação Regional de Substâncias Tóxicas Persistentes, que tem como objetivo erradicar a utilização destes compostos. A lista compreende as Bifenilas Polichloradas (PCB), os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH), o Hexachlorobenzeno (HCB), o Aldrin, o Dieldrin, o Endrin, o p,p,-DDT, o p,p,-DDE, p,p,-DDD, os hexachlorocicloexanos ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH e  $\delta$ -HCH), o Endosulfan, o Heptachlor e o Pentachlorofenol (ALMEIDA et al., 2007).

Muitas substâncias tóxicas persistentes definidas pelos Programas das Nações Unidas estão proibidas no Brasil desde a década de 1980, mas ainda são encontradas em diversas matrizes ambientais, apresentando elevados índices de concentração. Isso se deve a um histórico de inexistência de programas de gerenciamento de resíduos que vem se acumulando ao longo do tempo (ALMEIDA et al., 2007).

A maioria dos países desenvolvidos baniram ou restringiram a produção e o uso destas substâncias entre os anos 1970 e 1980. No entanto, alguns países em desenvolvimento ainda utilizam estes produtos na agricultura, indústria e em campanhas de saúde pública devido a seu baixo custo e a versatilidade (ZHAO et al., 2010).

A identificação das concentrações e a avaliação dos pesticidas no ambiente é importante por conta de seus efeitos ecotoxicológicos, mutagênicos, carcinogênicos, do seu potencial de desregulação endócrina, principalmente em humanos, além da persistência ambiental e potencial bioacumulação (SOLÉ et al., 2013).

### **3.5 Pesticidas organofosforados**

Os pesticidas OFs juntamente com os carbamatos são as classes de agrotóxicos mais utilizadas na agricultura, devido a sua eficiência como inseticida. Estes pesticidas, amplamente utilizados nas culturas de milho e soja, também são empregados em atividades domésticas (OLIVEIRA-FILHO, 2013; DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014).

Eles são não persistentes e nem bioacumuladores, sendo metabolizados rapidamente e eliminados pela urina dos organismos receptores. Possuem efeito tóxico mais agudo para mamíferos que os OCs, principalmente para aqueles que os aplicam e para quem entra em contato direto com o produto (BAIRD; CANN, 2011).

A toxicidade das substâncias fosforadas é muito maior que das cloradas. Alguns dos OFs mais utilizados, como o Parathion e Aldicarb são altamente tóxicos e têm causado morte

e danos a muitos trabalhadores agrícolas. Devido aos riscos à saúde, o uso de algumas destas substâncias vem sendo reduzido. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos restringiu o uso do Methyl Parathion e banuiu o Chlorpyrifos, anteriormente os inseticidas domésticos mais utilizados (SPIRO; STIGLIANI, 2009).

Contudo, as características como a curta/média persistência ambiental, alta eficácia e o amplo espectro de ação têm feito com que os OFs sejam cada vez mais utilizados em todo o mundo (MAJUMDER; DAS, 2016).

Este tipo de agrotóxico resolveu os problemas da persistência e da bioacumulação relacionada aos compostos clorados; no entanto, ocorreu o aumento da toxicidade aguda para os humanos e animais, resultando em vários envenenamentos fatais. A rápida degradação no ambiente torna necessária a aplicação com frequência para serem eficientes (BAIRD; CANN, 2011; OLIVEIRA-FILHO, 2013; GIRARD, 2013).

Depois de aplicados os OFs se decompõem em dias ou semanas; desse modo, raramente se bioconcentram na cadeia alimentar. Entretanto, o uso intensivo destes pesticidas, especialmente em casas, gramas, jardins, edifícios entre outros, expõe um número muito grande de pessoas ao contato (BAIRD; CANN, 2011).

Embora os compostos OFs geralmente apresentem processos de degradação rápidos e vida relativamente curta no ambiente, os efeitos tóxicos agudos sobre insetos não alvo e a capacidade de atingir águas superficiais ou subterrâneas por meio de escoamento superficial aumentam a probabilidade de contaminação do ecossistema (FARIA et al., 2016).

Desta forma, os pesticidas OFs têm sido encontrados com frequência em pesquisas realizadas por Hossain et al. (2013); Masiá et al. (2013); Abraham et al. (2014); Ccancapa et al. (2016), entre outras.

Toda a estrutura molecular dos pesticidas OFs pode ser considerada como derivada do ácido fosfórico, e incidem de um átomo de fósforo central pentavalente, que são atrelados a um átomo de oxigênio ou enxofre ligado ao átomo P por uma ligação dupla, dois grupos metóxi (-OCH<sub>3</sub>) ou etóxi (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ligados ao átomo P por ligação simples, e um grupo R longo e complexo ligado ao átomo de fósforo por um átomo de oxigênio ou enxofre (SPIRO; STIGLIANI, 2009; BAIRD; CANN, 2011; SISINNO; OLIVEIRA-FILHO, 2013).

Os compostos orgânicos fosforados atuam inibindo a enzima acetilcolinesterase, que hidrolisa o neurotransmissor acetilcolina. Os neurotransmissores são moléculas liberadas por células nervosas para estimular outra célula adjacente, proliferando-se através do espaço entre as células, denominada sinapse, e se unem a receptores na segunda célula. Quando a acetilcolina se liga aos receptores uma célula nervosa motora continua a gerar estímulo, até a acetilcolina ser quebrada pela acetilcolinesterase na sinapse. Se a acetilcolinesterase for inibida os estímulos nervosos continuarão levando o indivíduo a paralisia e a morte (SPIRO; STIGLIANI, 2009; BAIRD; CANN, 2011; CAMPILLO et al., 2013).

A avaliação da atividade da acetilcolinesterase é valioso bioindicador em organismos vertebrados e invertebrados da exposição a compostos neurotóxicos, como os pesticidas OFs utilizados na agricultura (CAMPILLO et al., 2013).

De baixo custo de produção e muito eficazes contra vários insetos diferentes, os OFs são neurotoxinas, ou seja, veneno para o sistema nervoso que inativam a colinesterase, uma enzima que desempenha um papel fundamental na transmissão de impulsos nervosos entre as fibras nervosas. A ingestão destes compostos por humanos pode resultar em arritmia cardíaca, convulsões e até morte (GIRARD, 2013; ABRAHAM et al., 2014).

O pesticida fosforado mais utilizado atualmente é o herbicida Glifosato, nome químico N-(phosphonomethyl)glycine vendido comercialmente como Roundup, derivado de fosfato do aminoácido glicina. Com a capacidade de formar íon, ele é atraído pelos sites de troca iônica no solo, em que adere mesmo sendo muito solúvel em água. Este composto não é bioacumulativo; é metabolizado por micro-organismos do solo e tem tempo de meia vida de aproximadamente 60 dias no ambiente (GIRARD, 2013).

O glifosato age por meio da inibição das enzimas necessárias para a síntese dos aminoácidos fundamentais tirosina e fenilalanina. A interrupção dessa via biossintética essencial mata a planta, enquanto que os animais não são afetados pelo composto; no entanto, todas as plantas são afetadas pelo glifosato, não podendo ser utilizado como herbicida seletivo (GIRARD, 2013).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Área de estudo

O lago analisado nesse estudo está localizado em município da região Sul do Brasil. O corpo hídrico encontra-se inserido na reserva ecológica existente na área urbana do município, que possui população de aproximadamente 300.000 habitantes. O lago foi constituído no início da década de 1980, passando por remodelagem no ano de 1996 e por um processo de desassoreamento em 2010. A reserva ecológica possui aproximadamente 111 ha, sendo 59 ha de floresta, e 34 ha de espelho d'água.

O volume do lago é de aproximadamente 4.060.000 m<sup>3</sup> e representa 70% da água utilizada no abastecimento do município. O lago é formado por nascentes localizadas na área de drenagem que possui 650 há. O uso e a ocupação do solo predominante na microbacia são áreas urbanas (70%) e áreas de preservação (23%). No entanto, a área de drenagem já foi ocupada por atividades agrícolas e pastagens, além de uma área de solo alagado.

O clima da região apresenta-se como temperado mesotérmico e superúmido, tipo climático Cfa – Köppen, com temperaturas moderadas, verão quente, chuvas bem distribuídas com variação de menos de 100 mm a mais de 300 mm mensais. Nos meses de inverno, a temperatura média é inferior a 16 °C e nos meses de verão as máximas superam 30 °C, com temperatura média anual de 21 °C. A região está sujeita a geadas, embora não sejam frequentes. O solo na área estudada é classificado como Latossolo Vermelho.

### 4.2 Coleta e preservação das amostras

As coletas das amostras de sedimentos superficial (0 - 5 cm) foram realizadas com o auxílio de draga Ekman, a cada três meses, no período de abril de 2010 a junho de 2013, abrangendo as quatro estações hidrológicas, totalizando 13 coletas em cinco diferentes pontos, no total de 65 amostras.

As amostras foram secas a temperatura ambiente, em local fechado ao abrigo do sol, em bandejas de poliestireno expandido. Os sedimentos foram peneirados em peneira de teflon com malha de 63 µm para realização das análises, como recomendado pela WHO (1982).

### 4.3 Pesticidas analisados

Os pesticidas OCs analisados foram:  $\alpha$ -BHC;  $\beta$ -BHC  $\gamma$ -BHC;  $\delta$ -BHC; Aldrin; p, p'-DDD; p, p'-DDE; p, p'-DDT; Dieldrin; Endosulfan I ( $\alpha$ ); Endosulfan II ( $\beta$ ); Endosulfan sulfate; Endrin; Endrin aldehyde; Heptachlor; Heptachlor epoxide e Methoxychlor; enquanto OFs foram:

Azinphos-methyl; Chlorpyrifos; Disulfoton; Ethoprophos; Methyl Parathion; O (2,4-dichlorophenyl); e Ronnel Fenclorphos.

#### 4.4 Análise dos pesticidas

A metodologia utilizada na extração, identificação e quantificação dos pesticidas foi a descrita por Fernandes et al. (2013), por meio do método denominado QuEChERS, baseado na extração por acetonitrila.

Os analitos foram separados em coluna capilar RTX® - 5MS da Restek (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), a temperatura do forno da coluna de 150 °C, a temperatura de injeção de 250°C, volume injetado de 1 µL, o gás de arraste utilizado foi o Hélio e tempo de corrida de 41,50 minutos. Os compostos OCs e OFs foram identificados por meio da comparação do tempo de retenção dos íons com o padrão utilizado. Entre os OCs, o limite de detecção (LD) foi de 0,02 ng g<sup>-1</sup>, o limite de quantificação (LQ) foi de 0,03 ng g<sup>-1</sup>. Entre os OFs o LD = 0,1 ng g<sup>-1</sup> e o LQ = 0,2 ng g<sup>-1</sup>.

#### 4.5 Uso e ocupação do solo ao longo do tempo

Na análise da variação do uso e ocupação do solo da área de drenagem do lago foi desenvolvido um mapeamento, por meio de imagens aéreas digitalizadas do local dos anos de 1980, 1985, 1995, 2003, 2006 e 2013. As imagens foram definidas de acordo com a disponibilidade e a constatação de alterações significativas no uso e na ocupação do solo.

Na avaliação dos anos de 1980, 1985 e 1995, foram utilizadas fotos aéreas obtidas na prefeitura do município, geradas pelas empresas Esteio Engenharia e Aerolevantamentos S.A (1980) e Engefotos S.A. (1985 e 1995). Entre os anos 2003 e 2013 foram utilizadas imagens do Google Earth Pro. As imagens foram georreferenciadas por meio da ferramenta Georeferencing, presente no SIG ArcGis 10.

As coordenadas dos pontos de controle foram obtidas mediante reconhecimento visual por meio do software Google Earth Pro, de alvos invariáveis. Na definição dos canais e da área de drenagem foi utilizado um modelo digital de elevação do projeto TOPODATA, desenvolvido pelo Instituto Nacional de Pesquisa Espacial. A extração dos canais e da área de drenagem foi realizada por meio do conjunto de ferramentas presentes no módulo *Spatial Analyst Tools* do software ArcGis 10.

Inicialmente geraram-se os canais de drenagem para toda a imagem e, com base nos canais de drenagem, definiu-se o ponto de exutório, gerando posteriormente a área de drenagem do lago. Na definição do mapeamento de uso e ocupação do solo foram definidas quatro categorias: floresta, área urbana, pastagem e área agrícola. A classificação foi

realizada por meio do software ArcGis 10, ocorrendo de modo visual para todas as datas consideradas.

## 4.6 Análise de dados

### 4.6.1 Avaliação do risco ecológico

Na avaliação dos possíveis riscos ecológicos causados pela contaminação dos pesticidas OCs nos sedimentos, as concentrações identificadas nas amostras foram comparadas às Diretrizes da Qualidade de Sedimentos para Ambientes Aquáticos (DQSAA): Effect Low Range (ERL) e Effects Median Range (ERM) (LONG et al., 1995; MACDONALD et al., 1996), bem como Threshold Effect Level (TEL) e Probable Effect Level (PEL) do Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 2002), para os compostos Heptachlor epoxide; p, p'-DDE; p, p'-DDD e p, p'-DDT.

Os demais compostos não estão inclusos nas diretrizes da qualidade de sedimentos (LONG et al., 1995; MACDONALD et al., 1996; CCME, 2002). Os níveis estabelecidos pelas diretrizes delimitam os intervalos entre as concentrações dos pesticidas, com probabilidade de ocorrência de efeitos biológicos adversos aos organismos em sedimentos.

As concentrações abaixo dos valores de ERL representam que efeitos adversos raramente são observados. Concentrações iguais ou superiores a ERL, mas abaixo de ERM, representam que ocasionalmente ocorrerão efeitos adversos. As concentrações iguais ou acima de ERM representam que efeitos adversos provavelmente ocorrerão com frequência. Concentrações com valores abaixo do TEL representam mínimo nível de efeito, em que danos adversos raramente ocorrem.

Valores entre TEL e PEL indicam que efeitos adversos ocorrem ocasionalmente. Concentrações acima do PEL representam que possíveis efeitos adversos ocorrerão com frequência. Estas diretrizes de avaliação foram utilizadas em estudos desenvolvidos por Barakat et al. (2012); Wu et al. (2013); Barakat et al. (2013); Li et al. (2015); Oliveira et al. (2016) entre outros.

A avaliação dos riscos ecológicos causados pelos compostos OFs foi baseada na metodologia de avaliação de risco ecológico da United States Environmental Protection Agency (USEPA), estabelecendo o Risk Quotient (RQ) por meio da Equação 1:

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC} = \frac{MEC}{(LC_{50}/f)} \quad \text{Eq. (1)}$$

Em que, MEC é a concentração detectada do pesticida nas amostras e PNEC é a concentração letal do pesticida para 50% da população em exposição aguda ( $LC_{50}$ ), dividido

por f, que é o fator de segurança (1000). A definição do  $LC_{50}$ /organismo de teste para cada pesticida foi determinada pela disponibilidade de dados em bibliografias de referência. Na interpretação dos dados foi utilizado o máximo risco provável, aplicando a concentração máxima das amostras, conforme Cristale et al. (2013).

RQ < 1.0 indica que não há risco significativo;  $1,0 \leq RQ < 10$  indica um pequeno potencial de efeitos adversos;  $10 \leq RQ < 100$  indica um potencial significativo de efeitos adversos;  $RQ \geq 100$  indica que efeitos adversos potenciais devem ser esperados.

O Risk Quotient foi calculado para os OFs que apresentaram as três maiores concentrações médias: Methyl Parathion, Disulfoton e Azinphos-methyl, respectivamente. Esta metodologia foi utilizada em pesquisas desenvolvidas por: Cristale et al. (2013); Selvaraj et al. (2014); Chen et al. (2014); Ccancapa et al. (2016); Montuori et al. (2016); entre outros.

#### **4.6.2 Análise estatística**

As concentrações dos pesticidas em cada ponto de coleta foram submetidas à análise estatística descritiva, determinando média, desvio padrão, concentração mínima e máxima de cada ponto de coleta

Na avaliação da distribuição espacial e temporal, foi aplicado o teste comparativo de média Tukey, a 5% de significância. Na análise da distribuição espacial os dados foram classificados por pontos de coleta (P1-P5). Na avaliação da distribuição temporal os dados foram classificados em estações do ano (outono, inverno, primavera e verão) e por ano de coleta (2010 - 2013).

Por meio do mapeamento foram definidas as áreas (hectares) das parcelas de solo ocupadas por floresta, área urbana, agricultura e pastagem na área de drenagem do lago nos anos de 1980, 1985, 1995, 2003, 2006 e 2013. Desta forma, as análises ocorreram inferindo acerca das quantidades e porcentagem da variação de uso e ocupação do solo por categoria e ano.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Pesticidas organoclorados nas amostras de sedimentos

Dos dezessete OCs pesquisados, oito foram quantificados ou tiveram sua presença detectados, conforme pode ser identificado na Tabela 1. O Aldrin foi o OC de menor incidência nas análises: somente em 3% do total das amostras foi possível quantificar o produto. Não ocorreram amostras em que o Aldrin tenha tido somente sua presença detectada. Os pontos P2 (1,37 ng g<sup>-1</sup> d.w.) e P5 (0,733 ng g<sup>-1</sup> d.w.) apresentaram somente uma amostra contaminada. O Aldrin adsorve-se fortemente às partículas de sedimento e permanece intacta durante longos períodos no ambiente aquático (KURANCHIE-MENSAH et al., 2012).

O trabalho de Pinto et al. (2016), no lago Óbidos, em Portugal, mostra a concentração do Aldrin em 21% das amostras coletadas. A pesquisa desenvolvida por Barakat et al. (2012) no lago Maryut, no Egito, em 77% das amostras o Aldrin foi quantificado, com concentrações de até 9,62 (ng g<sup>-1</sup> d.w.).

Na pesquisa realizada por Barakat et al. (2012a), no lago Manzala, no Egito, em 81% das amostras o Aldrin foi quantificado. Contudo, estes exemplos são referentes a lagos salinos de grandes dimensões. Os lagos egípcios são predominantemente circundados por áreas agrícolas e o Óbidos mescla atividades urbanas, agrícolas e florestais.

No estudo desenvolvido por Kuranchie-Mensah et al. (2012), no lago de água doce do reservatório Weija, em Gana, o Aldrin foi o OC mais quantificado entre os quatorze pesquisados, variando de 7,50-13,54 (ng g<sup>-1</sup> d.w.). No entanto, o uso de pesticidas OCs nos continentes Asiático e Africano é menos restrito que em outros continentes. Neste estudo, o Aldrin foi quantificado em somente duas amostras; desta forma, a frequência e as concentrações do Aldrin indicam contaminação do passado.

O p, p'-DDT foi quantificado em 21% das amostras, com concentrações variando de 0,040 a 0,398 (ng g<sup>-1</sup> d.w.). Não ocorreram amostras em que o p, p'-DDT tenha tido somente sua presença detectada. No ponto P1, 38% das amostras estavam contaminadas, tornando-se o ponto de maior frequência de contaminação. Nos pontos P3, P4 e P5, 15% das amostras de cada ponto estavam contaminadas. No ponto P4 foi quantificada a amostra com a maior concentração de p, p'-DDT, 0,398 (ng g<sup>-1</sup> d.w.).

No ambiente, o DDT é transformado por meio de processos bióticos e abióticos, resultando predominantemente nos metabólitos DDD em condições anaeróbias e DDE em condições aeróbias, substâncias mais estáveis no ambiente que o produto de origem (BOSCH et al., 2015). Sua degradação biológica é enantiosseletiva, sendo que um elemento se degrada mais rapidamente e pode ser mais tóxico que o outro (GARRISON et al., 2014).

Tabela 1 Concentração dos pesticidas organoclorados e organofosforados nos pontos de coleta (ng g<sup>-1</sup> d. w.)

Pesticidas organoclorados																				
Pesticidas	P1				P2				P3				P4				P5			
	$\bar{X}$	DP	Mín	Máx																
Aldrin	n.d.	*	n.d.	n.d.	0,106	0,367	n.d.	1,378	n.d.	*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,056	0,196	n.d.	0,734
p, p'-DDT	0,149	0,189	n.d.	0,394	0,088	0,160	n.d.	0,387	0,032	0,099	n.d.	0,374	0,061	0,142	n.d.	0,398	0,058	0,136	n.d.	0,384
p, p'-DDD	<LQ	*	n.d.	<LQ	<LQ	*	n.d.	<LQ	n.d.	*	n.d.	<LQ	<LQ	*	n.d.	<LQ	<LQ	*	n.d.	<LQ
p, p'-DDE	<LQ	*	n.d.	<LQ	<LQ	*	n.d.	<LQ	n.d.	*	n.d.	n.d.	<LQ	*	n.d.	<LQ	<LQ	*	n.d.	<LQ
Endosulfan II ( $\beta$ )	<LQ	*	n.d.	<LQ	n.d.	*	n.d.	n.d.	<LQ	*	n.d.	<LQ	<LQ	*	n.d.	<LQ	<LQ	*	n.d.	<LQ
Heptachlor	0,008	0,015	n.d.	0,038	0,003	0,009	n.d.	0,033	0,005	0,012	n.d.	0,038	n.d.	0,000	n.d.	0,000	0,007	0,013	n.d.	0,037
Heptachlor epoxide	0,003	0,007	n.d.	0,025	0,009	0,021	n.d.	0,063	<LQ	*	n.d.	<LQ	0,154	0,283	n.d.	1,014	0,030	0,047	n.d.	0,155
Methoxychlor	0,010	0,036	n.d.	0,133	0,140	0,371	n.d.	1,411	0,011	0,037	n.d.	0,138	0,036	0,066	n.d.	0,182	0,053	0,067	n.d.	0,139

Pesticidas organofosforados																				
Pesticidas	P1				P2				P3				P4				P5			
	$\bar{X}$	DP	Min	Max																
Azinphos-methyl	0,572	1,981	n.d.	7,435	1,145	2,685	n.d.	7,448	0,572	1,982	n.d.	7,438	2,289	3,434	n.d.	7,445	1,718	3,137	n.d.	7,445
Chlorpyrifos	n.d.	*	n.d.	n.d.	0,321	1,112	n.d.	4,174												
Disulfoton	1,573	2,871	n.d.	6,815	1,573	2,871	n.d.	6,815	2,097	3,146	n.d.	6,820	1,048	2,458	n.d.	6,814	3,145	3,397	n.d.	6,815
Ethoprophos	0,467	1,096	n.d.	3,048	0,474	1,113	n.d.	3,087	0,237	0,821	n.d.	3,081	0,233	0,808	n.d.	3,033	1,197	1,516	n.d.	3,351
Methyl Parathion	2,902	3,134	n.d.	6,293	0,967	2,268	n.d.	6,288	2,899	3,132	n.d.	6,292	4,361	2,907	n.d.	6,316	4,360	2,907	n.d.	6,353
Ronnel	0,193	0,353	n.d.	0,837	0,193	0,352	n.d.	0,837	0,064	0,223	n.d.	0,838	0,196	0,358	n.d.	0,879	0,516	0,408	n.d.	0,844
Fenclorophos																				

<LQ- detectado, mas abaixo do limite de quantificação; n.d.- não detectado; \* - não calculado;  $\bar{X}$  - Média das 13 amostras; DP- Desvio Padrão; Min - concentração mínimo; Max - concentração máxima. P1-P5- pontos de coleta.

Os metabólitos p, p'-DDD e o p, p'-DDE não foram quantificados em nenhuma das amostras. No entanto, tiveram sua presença detectada em 13% e 63% do total de amostras, respectivamente. No ponto P3 não foi detectada a presença de p, p'-DDD; no ponto P4 este metabólito foi detectado em 23% das amostras, sendo o ponto com a maior frequência de amostras contaminadas.

A presença do p, p'-DDE foi detectada em todos os pontos de coleta; no ponto P5 ele foi detectado 100% das amostras. Nos pontos P3 e P4, em 84 e 76% das amostras, respectivamente. No ponto P1, o composto foi detectado em 15% das amostras.

A pesquisa realizada por Wu et al. (2013), no lago West em Hangzhou, na China, indicou concentrações de p, p'-DDE e p, p'-DDD superiores às de p, p'-DDT. No estudo desenvolvido por Kuranchie-Mensah et al. (2012), no lago do reservatório Weija, em Gana, as concentrações de p, p'-DDE foram superiores às de p, p'-DDT, diferente do que ocorreu no lago deste estudo.

No lago Como, na Itália, as concentrações de p, p'-DDE e p, p'-DDD também foram mais expressivas (BETTINETTI et al., 2016). Em pesquisa realizada em lagos na região do Mediterrâneo, na Espanha, as concentrações de p, p'-DDE foram superiores às de p, p'-DDT (HIJOSA-VALSERO et al., 2016). No trabalho desenvolvido por Yuan et al. (2013), no lago Honghu, China, as concentrações de p, p'-DDE e p, p'-DDD, foram maiores que as de p, p'-DDT.

No lago Taihu, localizado na bacia hidrográfica mais desenvolvida e urbanizada da China, as concentrações de p, p'-DDT, foram maiores que as de seus metabólitos (ZHAO et al., 2010). Assim como ocorreu no lago brasileiro. O lago Chaohu, na China é um importante recurso para a indústria, a agricultura e a navegação e sofre influência humana há décadas. Neste lago foram quantificadas concentrações de p, p'-DDT em todas as amostras, já o p, p'-DDE e o p, p'-DDD não foram encontradas em todas as amostras (LI et al., 2015).

Os lagos West, Weija e Taihu são extremamente populosos em seu entorno; os lagos Chaohu, Honghu e o da região do mediterrâneo, na Espanha, são contornados por intensa atividade agrícola. O lago Como é cercado de áreas montanhosas e floresta com alguma atividade urbana. Todos os exemplos acima são lagos de água doce de grandes dimensões.

Na China, a restrição de uso e produção dos OCs ocorreu no ano de 1983 (WU et al., 2015), diferente dos países Europeus, em que as restrições ocorreram na década de 1970. No entanto, a relação entre as concentrações do DDT e seus subprodutos na China e na Europa são similares, diferente do que ocorreu nesta pesquisa, em que a presença do p, p'-DDE e do p, p'-DDD foi apenas detectada e o p, p'-DDT foi quantificado em 21% das amostras.

Dado que o p, p'-DDE é metabólito do p, p'-DDT e não está presente no DDT técnico, elevadas proporções deste composto denotam uso passado de DDT técnico (BARAKAT et al., 2013). Esta forma a detecção do p, p'-DDE em 63% do total de amostra indicam contaminação do passado.

As concentrações de DDT e dos metabólitos DDE e DDD podem ser utilizadas como indicativo da idade da contaminação pelo pesticida. A relação  $DDT/(DDE+DDD) > 1$  é indicativo de contaminação recente por DDT, enquanto  $< 1$ , indica contaminação passada. Esta metodologia foi aplicada nas pesquisas desenvolvidas por Hijosa-Valsero et al. (2016); Wu et al. (2013); Oliveira et al. (2016); entre outros. Desta forma, as concentrações médias encontradas no lago brasileiro indicam contaminação de DDT no passado.

O  $\beta$  Endosulfan não foi quantificado em nenhuma das amostras; no entanto, teve presença detectada em 10% do total das coletas. O ponto P5 apresentou o maior número de amostras contaminadas com 23% das coletas. No ponto P2 não ocorreu a detecção do composto. Os pontos P4 e P1 apresentaram apenas uma amostra contaminada.

O  $\beta$  Endosulfan é isômero do Endosulfan e tem características de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar. Disseminam-se amplamente no ambiente, sobretudo pelo solo, transportados principalmente por meio do escoamento superficial e água corrente, e de forma significativa pela atmosfera. (ATSDR, 2015; ASTOVIZA et al., 2016).

Na pesquisa realizada por Barakat et al. (2013), o  $\beta$  Endosulfan foi detectado ou quantificado em 82% das amostras com concentrações variando de 0,00 - 12.4 ( $ng\ g^{-1}$ ). Estes valores podem sugerir entrada recente do Endosulfan, diferente do que ocorreu nesta pesquisa, em que o  $\beta$  Endosulfan não foi quantificado em nenhuma amostra e teve presença detectada em 10% das coletas, indicando contaminação do passado.

Na pesquisa realizada por Hijosa-Valsero et al. (2016), em lagos de água doce na região do Mediterrâneo, na Espanha, o  $\beta$  Endosulfan não foi identificado em nenhuma das amostras. O trabalho de Pinto et al. (2016) no lago salino Óbidos, em Portugal, mostra concentrações do  $\beta$  Endosulfan em 21% das amostras. Na pesquisa realizada por Barakat et al. (2012), no lago salino Maryut, no Egito, o composto foi quantificado em 46% das amostras. Contudo, estes exemplos são referentes a lagos de grandes dimensões, rodeados por atividades agrícola, urbana e por florestas.

O Heptachlor foi quantificado em 13% do total de amostras, com concentrações variando de 0,00 a 0,037 ( $ng\ g^{-1}\ d.w.$ ). Não ocorreram amostras em que o Heptachlor tenha tido somente sua presença detectada. No ponto P4 não foram encontradas amostras contaminadas. Os pontos P1 e P5 foram os mais contaminados, com 23% das amostras. O ponto P1 apresentou a maior concentração média 0,008 ( $ng\ g^{-1}\ d.w.$ ).

O Heptachlor epoxide é o resultado da rápida degradação por oxidação do pesticida Heptachlor, mais estável, ligeiramente solúvel em água, mais persistente, tóxicos e bioacumulativo que o produto de origem (FENOGLIO et al., 2009; BARAKAT et al., 2013).

O metabólito Heptachlor epoxide foi quantificado ou detectado em 29% do total de amostras. O ponto P4 apresentou a maior variação nas concentrações 0,00 - 1,014 ( $ng\ g^{-1}\ d.w.$ ). No ponto P5 ocorreu o maior número de amostras contaminadas,

totalizando 46%. O ponto com os menores índices de contaminação foi o P3; somente em duas amostras o metabólito teve presença detectada e não quantificada.

Na pesquisa desenvolvida por Barakat et al. (2013), o Heptachlor epoxide foi detectado ou quantificado em 91% do total de amostras. Segundo os autorres, este elevado índice pode indicar a presença envelhecida do Heptachlor.

No lago Qarun, no Egito, as concentrações do Heptachlor epoxide foram similares às encontradas neste trabalho (BARAKAT et al., 2013). Em pesquisa realizada por Kafilzadeh (2015), no lago Tashk, no Iran, o Heptachlor epoxide apresentou a maior concentração média entre os OCs pesquisados.

O Methoxychlor foi o composto que apresentou as maiores variação e concentração entre os pesticidas analisados ( $0,00 - 1,41 \text{ ng g}^{-1} \text{ d.w.}$ ), quantificado em 21% do total de amostras. Não ocorreram amostras em que o Methoxychlor tenha sido somente detectado. O ponto P5 foi o local em que ocorreu o maior número de amostras contaminadas, somando 38%. Nos pontos P1 e P3 foram quantificadas apenas uma amostra contaminada com Methoxychlor.

No estudo desenvolvido por Kuranchie-Mensah et al. (2012), no lago de água doce do reservatório Weija em Gana, o Methoxychlor apresentou as menores concentrações entre os quatorze pesticidas pesquisados, variando de  $0,00$  a  $0,10 \text{ (ng g}^{-1} \text{ d.w.)}$ , diferente do ocorrido neste estudo. Na pesquisa realizada por Zhao et al. (2010), no lago Taihu, na China, terceiro maior lago de água doce do país, o Methoxychlor foi detectado em 70% das amostras, com concentração variando de  $0,27$  a  $1,20 \text{ (ng g}^{-1} \text{ d.w.)}$ . No trabalho realizado por Barakat et al. (2013), no lago salino Qarun, no Egito, o Methoxychlor foi encontrado em 38% das amostras, com concentrações variando de  $0,00$  a  $0,77 \text{ (ng g}^{-1} \text{ d.w.)}$ .

As concentrações máximas do Methoxychlor encontradas nos exemplos citados acima não foram tão elevadas quanto as do lago sul brasileiro. Entretanto, a concentração de  $1,41 \text{ (ng g}^{-1})$  foi encontrada em apenas uma amostra no ponto P2. As demais concentrações variaram de  $0,00$  a  $0,181 \text{ (ng g}^{-1} \text{ d.w.)}$  e foram, no geral, menores que as citadas, indicando contaminação do passado. Desta forma, as concentrações dos pesticidas nas amostras são, em média, superiores em todos os exemplos observados.

Entre os OCs, o ponto P5 apresentou o maior número de amostras contaminadas. As exceções foram: p, p'-DDT em que o ponto P1 apresentou maior número de amostras contaminadas; e o p, p'-DDD, em que o P4 obteve o maior percentual de contaminação. O P3 indicou o menor número de amostras contaminadas. As exceções foram: o Heptachlor, em que o ponto P4 apresentou o menor número; o  $\beta$  Endosulfan, com menos incidência no ponto P2 e o p, p'-DDE, em que o ponto P1 obteve o menor índice.

## 5.2 Pesticidas organofosforados nas amostras de sedimentos

Dos oito pesticidas OFs pesquisados, seis foram encontrados, conforme pode ser identificado na Tabela 1. Neste grupo não ocorreram amostras em que os pesticidas tenham sido somente detectados: eles foram quantificados ou não tiveram presença detectada.

Estudos sobre os níveis de contaminação por pesticidas OCs em sedimentos são prioridade, por representar a persistência e o risco destes compostos para o meio aquático, mesmo após décadas de proibição (OLIVEIRA et al., 2016). Desta forma, publicações envolvendo compostos OFs em sedimentos são restritas, tendo o pesticida Chlorpyrifos como o mais investigado. Assim, alguns compostos considerados nesta pesquisa não foram identificados em outras publicações. Outra característica das pesquisas com este grupo de pesticidas é o ambiente, predominantemente fluvial e marinho.

O Azinphos-methyl foi o pesticida que apresentou maior concentração entre os OFs, variando de 0,00 a 7,447 ( $\text{ng g}^{-1}$  d.w.), quantificado em 16% do total de amostras. O ponto P4 demonstrou o maior número de amostras contaminadas, com 30%, seguido do ponto P5 com 23% das coletas. Os pontos P1 e P3 indicaram apenas uma amostra contaminada cada.

A pesquisa realizada por Montuori et al. (2015) no rio Sarno, na Itália, não indicou a presença de Azinphos-methyl em nenhuma das amostras. No trabalho desenvolvido por Ccancapa et al. (2016) entre 2010 e 2013, este pesticida foi identificado em somente duas amostras. No estudo realizado por Masiá et al. (2013), na bacia do rio Guadalquivir, na Espanha, o Azinphos-methyl foi detectado esporadicamente. Entretanto, o Azinphos-methyl teve seu uso proibido na Europa em 2009 (MASIÁ et al., 2015; MONTUORI et al., 2016).

Este pesticida é relativamente persistente no ambiente e tem alta toxicidade, inclusive para organismos não alvos. A principal forma de contaminação dos corpos hídricos é o escoamento superficial das áreas de aplicação do produto. O Azinphos-methyl tem solubilidade moderadamente elevada em água, podendo ser transportado pelo solo para águas superficiais e subterrâneas e, desta forma, apresenta preocupação ambiental significativa, com possível impacto à qualidade da água e a biota aquática (YEASMIN et al., 2009; CACCIATORE et al., 2015). As concentrações e a frequência com que este pesticida foi quantificado nas análises deste estudo indicam que o seu uso na área de drenagem do lago é constante.

O composto com menor índice de contaminação identificado nesta pesquisa foi o Chlorpyrifos, encontrado em apenas uma amostra no ponto P5 ( $4,174 \text{ ng g}^{-1}$  d.w.). Na pesquisa realizada por Pinto et al. (2016), no lago salino Óbidos, em Portugal, o pesticida foi encontrado em 50% dos pontos de coleta. Na pesquisa realizada por Barakat et al. (2012a), no lago salino Manzala, no Egito, 54% das amostras apresentaram concentrações variando de 0,04 a 17,11 ( $\text{ng g}^{-1}$  d.w.).

No trabalho realizado por Barakat et al. (2012) no lago salino Maryut, no Egito, 61% das amostras apresentavam concentrações variando de 0,06 a 41,25 ( $\text{ng g}^{-1}$  d.w.). Os lagos

egípcios são grandes lagos, circundados predominantemente por áreas agrícolas, o Óbidos é um grande lago mescla no entorno atividades urbanas, agrícolas e florestais.

No estudo desenvolvido por Ccancapa et al. (2016), o Chlorpyrifos esteve presente em todas as mostras entre os anos de 2010 a 2013. Para os autores, os pesticidas detectados em alta frequência são aqueles que apresentam meias-vidas longa, que no caso do Chlorpyrifos pode ser de até 50 dias.

O Chlorpyrifos tem uso urbano e agrícola, sendo aplicado sobre todos os tipos de culturas, para controle de insetos (MASIÁ et al., 2015). Os principais meios de acesso do Chlorpyrifos ao meio aquático ocorrem durante a aplicação do produto por meio de escoamento superficial, lixiviação, além de derrames acidentais, descarte de água residual do processo de fabricação e depósitos inadequados resíduos (CACCIATORE et al., 2015). Portanto, a contaminação do lago por Chlorpyrifos é de pouca intensidade e de baixa frequência.

O inseticida Disulfoton foi encontrado em 27% do total de amostras, com incidência em todos os pontos de coleta. Quando quantificada, a variação das concentrações foi pequena, de 6,813 a 6,820 ( $\text{ng g}^{-1}$  d.w.). O ponto P5 apresentou o maior índice de contaminação, com 46% das amostras. O ponto P4 obteve o menor índice, com 15% das amostras. O ponto P3 foi o segundo ponto com maior contaminação por Disulfoton, com 30% das amostras.

O Ethoprophos foi quantificado em 17% do total de amostras. Quando quantificado, a variação das concentrações foi pequena, de 3,026 a 3,351 ( $\text{ng g}^{-1}$  d.w.). O ponto P5 foi o que apresentou o maior número de amostras contaminadas, 38% das coletas. Nos pontos P3 e P4 foram identificadas uma amostra contaminada em cada ponto. Nos pontos P1 e P2, 15% das amostras continham o produto.

O Methyl Parathion foi o mais encontrado, somando 49% do total de amostras, com concentrações variando de 0,00 – 6,352 ( $\text{ng g}^{-1}$  d.w.). Nos pontos P5 e P4, 69% das amostras continham o produto. No ponto P2 apenas em 15% das amostras o pesticida foi encontrado. Os pontos P1 e P3 apresentaram o composto em 46% das amostras. Quando quantificado, a variação das concentrações foi pequena, de 6,276 a 6,352 ( $\text{ng g}^{-1}$  d.w.).

Este pesticida é considerado altamente eficiente, de baixa bioacumulação e apresenta meia vida relativamente curta no ambiente. No entanto, devido à alta toxicidade é classificado como inseticida extremamente perigoso (ALVARENGA et al., 2014). Esta forma, o Methyl Parathion tem uso proibido em alguns países, mas ainda é amplamente utilizado em todo o mundo (NITA et al., 2016).

O Methyl Parathion apresenta ligeira solubilidade em água, o principal meio de contaminação de corpos hídricos é o escoamento superficial, geralmente após a aplicação (WHO, 2004). No Brasil não existem restrições quanto ao uso do Methyl Parathion, portanto,

a regularidade nas concentrações e a frequência deste pesticida indica uso contínuo e recente na área de drenagem do lago.

No trabalho desenvolvido por Galindo-Reyes et al. (1999), na baía Ohuira, no Golfo da Califórnia, as concentrações de Methyl Parathion foram superiores às identificadas no lago brasileiro, variando de 6,94 a 98,68 (ng g<sup>-1</sup> d.w.). Na pesquisa realizada por Ccancapa et al. (2016) nos rios Turia e Júcar, na Espanha, a concentração média e a frequência do Methyl Parathion foram muito baixas; no rio Turia, o composto não foi identificado em nenhuma análise; no rio Júcar foi identificado em 15% das amostras, com concentração média inferior a 0,01 (ng g<sup>-1</sup> d.w.).

O pesticida Ronnel Fenchlorphos esteve presente em 27% do total de amostras. No entanto, foi o composto com as menores concentrações, variando de 0,00 a 0,879 (ng g<sup>-1</sup> d.w.). O ponto com o maior número de amostras contaminadas foi o P5, com 61%. No ponto P3, em apenas uma amostra o inseticida foi identificado. Os pontos P1, P2 e P4 contabilizaram 23% das amostras contaminadas cada.

Entre os OFs, o ponto P5 apresentou o maior número de amostras contaminadas. A exceção foi o Azinphos-methyl, em que o ponto P4 apresentou a maior frequência de contaminação. O ponto P3 foi o local em que quatro, dos seis pesticidas encontrados, obtiveram menor percentual de amostras contaminadas. As exceções foram o Disulfoton, em que o ponto P4 apresentou o menor número e o Methyl Parathion, em que o ponto P2 obteve o menor índice.

### 5.3 Análise da distribuição espacial

Na avaliação da distribuição espacial entre os compostos OCs (Figura 1a), o teste Tukey indicou que não houve diferença estatística nas concentrações médias entre os pontos de coleta para os compostos p, p'-DDT, Heptachlor, Methoxychlor e Aldrin. Os compostos p, p'-DDD, p, p' -DDE e  $\beta$  Endosulfan, não foram quantificados em nenhuma das coletas.

Somente o Heptachlor epoxide apresentou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os pontos de coleta. Nos pontos P2, P4 e P5 as concentrações médias do metabólito foram estatisticamente iguais, o ponto P4 apresentou a maior concentração média (0,154 ng g<sup>-1</sup>). A concentração média do ponto P4 é estatisticamente diferente dos pontos 1 e 3. As concentrações médias dos pontos 5, 2, 1 e 3 são estatisticamente iguais.

Entre os OFs, Disulfoton, Ethoprophos, Azinphos-methyl e Chlorpyrifos (Figura 1b), não houve diferença estatística significativa nas concentrações médias entre os pontos de coleta. No entanto, para o pesticida Ronnel Fenchlorphos o ponto 5 apresentou a maior concentração média (0,516 ng g<sup>-1</sup>), estatisticamente igual à concentração dos pontos 1, 2 e 4 e, diferente do ponto 3. A concentração do Ronnel nos pontos 4, 1, 2 e 3 são estatisticamente iguais e diferentes do ponto 5.

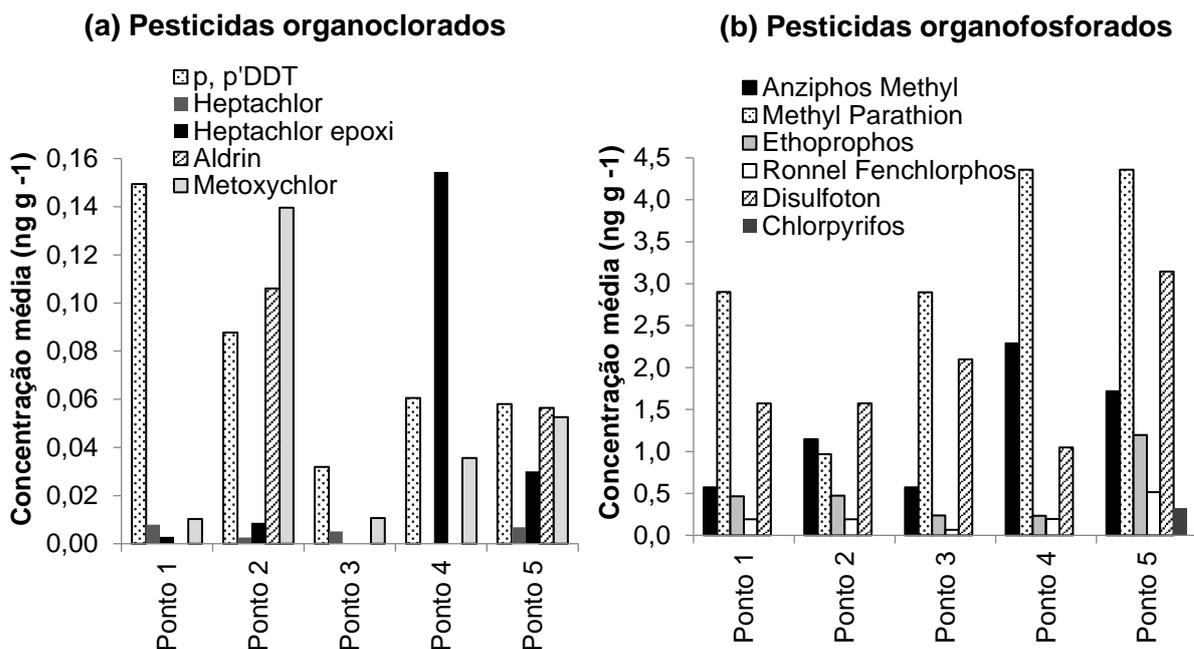


Figura 1 Concentração dos pesticidas ( $\text{ng g}^{-1}$ ) por ponto de coleta.

O Methyl Parathion apresentou a maior concentração média no ponto 4 ( $4.360 \text{ ng g}^{-1}$ ), sendo estatisticamente igual aos pontos 5, 1, e 3 e diferente do ponto 2. As concentrações nos pontos 1, 3 e 2 são estatisticamente iguais entre si e diferentes dos pontos 4 e 5.

O ponto P4 está localizado na área de maior profundidade do lago, local que antes da construção do lago era ocupado por área de solo alagado, cercado por áreas de pastagem e agricultura. O ponto P5 está localizado próximo ao exutório do lago, junto à barragem de formação do reservatório. A localização destes pontos potencializa as concentrações de partículas de solo/sedimento provenientes de todo o lago, por conta da gravidade e do fluxo de água.

O ponto 3 apresentou as menores concentrações médias para os pesticidas Ronnel Fenchlorphos e Heptachlor epoxide, e o ponto 2 para o Methyl Parathion. Antes da existência do lago, a área de drenagem que influencia diretamente o P3 era ocupada por pequena parcela de floresta, grandes áreas de agriculturas e intensa atividade urbana. A partir das imagens do ano de 2003 as atividades agrícolas foram encerradas, passando a ser predominantemente urbana. Portanto, a contaminação por OFs neste ponto não tem origem agrícola. As concentrações médias encontradas no P3 indicam que existe uma grande movimentação dos sedimentos no local, impedindo a acumulação.

A área de drenagem que contribui para o escoamento até o ponto 2 foi ocupada por áreas de floresta, pastagem e urbana entre os anos de 1980 e 2006. A partir do ano de 2013 as parcelas de solo com pastagens não são identificadas, ocorrendo predomínio das atividades urbanas. As características do local de aplicação e dos pesticidas contribuem no

grau de contaminação do ambiente, sendo que a maior contaminação acontece em solos arenosos, áreas de relevo planáltico e de alta incidência de chuva. No entanto, a cobertura vegetal, o manejo agrícola adequado e mata ciliar, podem reduzir os níveis de contaminação (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014).

#### 5.4 Análise da distribuição temporal

Na avaliação da distribuição temporal em relação às estações do ano, nenhum dos compostos OCs apresentou concentração média com diferença estatisticamente significativa (Figura 2a). Com relação aos OFs (Figura 2b), as concentrações médias dos compostos Methyl Parathion, Ethoprophos, Azinphos-methyl, Chlorpyrifos e Ronnel Fenchlorphos não apresentaram diferença estatística entre as estações do ano.

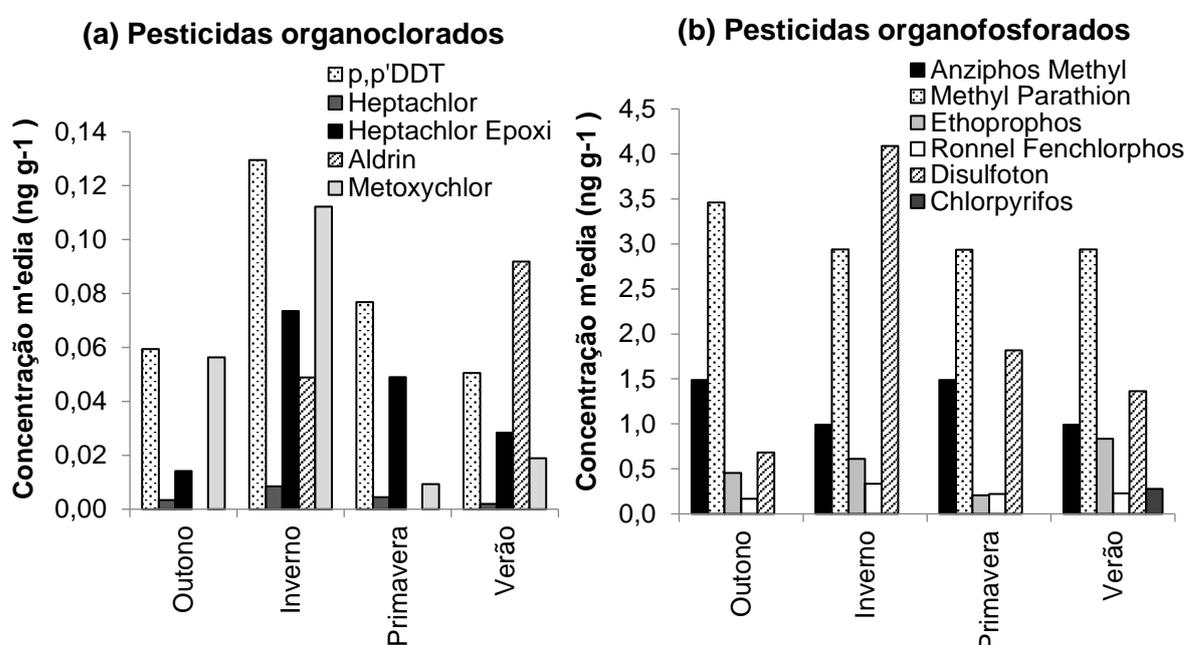


Figura 2 Concentração dos pesticidas ( $\text{ng g}^{-1}$ ) por estação do ano.

Somente o pesticida Disulfoton apresentou concentração média no inverno ( $4,089 \text{ ng g}^{-1}$ ), estatística igual à da primavera ( $1,817 \text{ ng g}^{-1}$ ) e diferente do verão ( $1,362 \text{ ng g}^{-1}$ ) e do outono ( $0,681 \text{ ng g}^{-1}$ ). As concentrações médias do Disulfoton na primavera são estatisticamente iguais às do verão e do outono.

O lago analisado neste estudo está localizado em um município em que o inverno se caracteriza como a estação com menores índices pluviométricos. A chuva interfere diretamente na entrada de água para o lago, interferindo na movimentação e na sedimentação de partículas contaminadas por pesticidas (POSSAVATZ et al., 2014).

Portanto, a concentração média do Disulfoton no inverno é estatisticamente maior devido à menor movimentação da água e a maior estabilidade dos sedimentos e contaminantes. Em todos os sistemas aquáticos, os sedimentos são os compartimentos em que as partículas e substâncias dissolvidas na coluna de água tendem a acumular, devido à exposição a agentes limpadores e componentes de adsorção (AKCIL, 2015).

O teste Tukey realizado por ano de coleta, 2010, 2011, 2012, 2013, constatou que as concentrações médias dos pesticidas OCs e OFs não apresentaram diferenças estatísticas significativas.

## 5.5 O uso e ocupação do solo e a contaminação por pesticidas organoclorados

A implantação do lago ocorreu no início dos anos de 1980, sobre uma área de solo alagado, margeada por parcelas de solo com atividades agrícolas, pastagens, florestas e por pequena área urbana. A imagem de 1985 revela que a área anteriormente ocupada por solo alagado foi ocupada pelo lago, que avançou sobre parcelas de solos o margeavam.

Nos anos de 1980, 1985 e 1995, as parcelas de solo cobertas por atividades agrícolas correspondiam a 7,19, 6,89 e 5,55%, da área de drenagem do lago, respectivamente. As imagens a partir do ano de 2003 revelam que as áreas agrícolas foram extintas, cedendo espaço às áreas de florestas, pastagens e áreas urbanas, o que pode ser corroborado na avaliação do uso e ocupação do solo representado pela Tabela 2.

Tabela 2 Uso e ocupação do solo entre os anos de 1980-2013

Uso e ocupação do solo	Área e ano de ocupação (hectares)					
	1980	1985	1995	2003	2006	2013
Agricultura	46,74	44,83	36,10	-	-	-
Lago	-	35,02	33,78	32,90	33,17	34,38
Banhado	10,87	-	-	-	-	-
Floresta	121,10	139,12	131,51	146,09	151,63	154,27
Pastagem	74,96	32,07	25,53	34,43	19,92	8,78
Atividade urbana	396,81	399,43	423,55	437,04	445,75	453,03
Área total	650,46	650,46	650,46	650,46	650,46	650,46

Entre os anos de 1980 e 2013 ocorreram significativas transformações no uso e na ocupação do solo na área de drenagem. A mais intensa foi a exclusão das práticas agrícolas, que, em 1980 representavam 7,19% da área, e a partir de 2003 não foram identificadas.

Outra expressiva variação ocorreu nas áreas de pastagens, que em 1980 ocupavam 11,52% da área de drenagem e em 2013 apenas 1,34%, caracterizando a maior diferença percentual entre as categorias analisadas. Em termos absolutos, a área urbana cresceu 56,42 hectares, o que representa acréscimo de 8,67% entre 1980 e 2013. As áreas de floresta obtiveram incremento de 5,11% desde o início da criação do lago até 2013.

A concentração de pesticidas na água e no sedimento de lagos está relacionada à quantidade e a intensidade de terra agrícola cultivada no entorno, uma vez que os pesticidas têm relação estreita com a agricultura. A distância entre o lago e as fontes de poluição, como áreas urbanas, indústrias, usinas térmicas e estradas, também pode estar relacionada com estas concentrações (HIJOSA-VALSERO et al., 2016).

Neste contexto é possível identificar que, mesmo antes da criação do lago, a área de drenagem apresentava baixa ocupação por atividades agrícolas (7,19%), que diminuiu ao longo dos anos até completa extinção entre os anos de 1995 e 2003. Portanto, o uso de pesticidas agrícolas nestas áreas tem sido proporcional às áreas cultivadas.

A água é a principal via de disseminação dos pesticidas das áreas de aplicação para outras parcelas do ambiente (MASIÁ et al., 2013), em lagos a via de entrada mais comum dos poluentes é o escoamento de terras agrícolas após a irrigação ou precipitações (HIJOSA-VALSERO et al., 2016). Da mesma forma, a maior parcela dos resíduos de pesticidas encontrados em análises de sedimentos deve-se provavelmente ao escoamento superficial adsorvido ao material particulado (POSSAVATZ et al. 2014). Portanto, o fim da principal fonte de entrada de pesticidas para o lago ocorreu entre os anos de 1995 e 2003, com o encerramento das atividades agrícolas na área de drenagem.

Devemos considerar, ainda, que no Brasil o uso, a comercialização e a distribuição dos produtos agrotóxicos OCs destinados à agropecuária foram proibidos pela Portaria nº 329, de 02 de setembro de 1985 (BRASIL, 1985), avaliando que mesmo décadas após da sua proibição, concentrações do DDT e seus metabólitos ainda estão presentes no solo, sedimento, água e ar (TIAN et al., 2015) e que o DDT, seus isômeros e metabólitos poluíram o ambiente durante décadas e ainda podem ser encontrados em uma variedade de compartimentos ambientais, organismos humanos e animais (GARRISON et al., 2014).

Visto que o tempo de permanência do DDT e seus metabólitos no ambiente é muito longa, podendo chegar a centenas de anos, e depende de fatores como temperatura, tipo de solo, umidade, entre outros (ATSDR, 2002). Diante do exposto, podemos afirmar que as concentrações de pesticidas OCs identificadas nas amostras tem como origem atividades agrícolas do passado.

Esta afirmação pode ser corroborado por meio da relação entre as concentrações médias DDT/(DDE+DDD) menores que 1 identificada no lago, que sugere uma contaminação por DDT no passado. Este fato também é sustentado pelos uso e ocupação do solo da área de drenagem, que revelam pequena área de cultivo agrícola desde a criação do lago até sua total extinção há aproximadamente duas décadas.

Outro fator relevante é que não ocorreram diferenças estatísticas ( $p < 0,05$ ) entre as concentrações médias dos pesticidas OCs por estações do ano. Uma vez que os padrões climáticos refletem a intensidade da chuva e, por consequência, o escoamento superficial. Desta forma, o escoamento poderia indicar entradas recentes de pesticidas OCs.

Contudo, as concentrações do p, p'-DDT poderiam indicar contaminação recente. No entanto, este fato se deve, possivelmente, ao processo de desassoreamento por meio de dragagem realizado no lago em 2010, que causou recirculação e movimentação dos resíduos de pesticidas das camadas inferiores dos sedimentos.

Os sedimentos podem funcionar como meio de supressão ou fonte de contaminantes da coluna de água, devido à sorção e a dessorção, que ocorrem na interação de partículas em suspensão, sedimentos e água (KE et al., 2015; HE et al., 2015). Uma vez perturbados, os contaminantes podem voltar a entrar no ambiente aquático e circular nos ecossistemas, resultando em uma segunda contaminação (WU et al., 2013).

## **5.6 O uso e ocupação do solo e a contaminação por pesticidas organofosforados**

Com características de curta/média persistência no ambiental, alta eficácia e o amplo espectro de ação têm feito com que os OFs sejam cada vez mais utilizados em todo o mundo (MAJUMDER; DAS, 2016). Depois de aplicados, os OFs se decompõem em dias ou semanas e, desse modo, raramente se bioconcentram na cadeia alimentar. Entretanto, o uso intensivo destes pesticidas, especialmente em casas, gramas, jardins, edifícios, entre outros, expõe número muito grande de pessoas ao contato (BAIRD; CANN, 2011).

Embora os compostos OFs geralmente apresentem processos de degradação rápidos e vida relativamente curta no ambiente, os efeitos tóxicos agudos sobre insetos não alvo e a capacidade de atingir águas superficiais ou subterrâneas por meio de escoamento superficial aumentam a probabilidade de contaminação do ecossistema (FARIA et al., 2016). Apesar da rápida degradação, pesticidas OFs têm sido encontrados com frequência em pesquisas realizadas por Hossain et al. (2013); Masiá et al. (2013); Abraham et al. (2014); Ccanccapa et al. (2016), entre outras.

Como a exemplo do lago de água doce Chaohu, na China, que possui 720 km<sup>2</sup>, margeado predominantemente por atividades agrícolas, além de duas grandes cidades. As pequenas concentrações de pesticidas OFs (0,68 a 0,03 ng g<sup>-1</sup>) identificadas nas amostras de sedimentos do lago têm como origem principal fontes não pontuais associadas às atividades agrícolas (WANG et al., 2012).

Na pesquisa realizada por Cristale et al. (2013), no sedimento dos rios Arga, Nalón e Besòs, na Espanha, sujeitos a diferentes pressões antropogênicas, os pesticidas OFs são onipresentes. No rio Besòs, afetado mais intensamente por atividades industriais e urbanas, as concentrações de pesticidas OFs foram maiores que nos rios Arga e Nalón.

O estudo realizado por Huizhen et al. (2011) também identificou pesticidas OFs em sedimentos na área urbana no delta do rio Pearl, na China. O trabalho desenvolvido por Chen et al. (2014), também no rio Pearl, China, indica que as maiores concentrações de OFs estavam em locais de descargas de águas residuais domésticas e industriais.

A pesquisa realizada Ccancappa et al. (2016), em amostras de sedimentos nos rios Turia e Júcar, na Espanha, apresentou frequente contaminação por pesticidas OFs devido à influência de áreas agrícolas e urbanas no entorno.

As entradas de OFs no rio Tiber, na região central da Itália, têm como origem escoamento de água superficial, afluentes, descargas de efluentes industriais, deposição atmosférica e más práticas agrícolas (MONTUORI et al., 2016).

As concentrações dos pesticidas OFs encontradas nas amostras de sedimentos do lago deste estudo constataam o descrito pelos autores acima. Mesmo sem a existência de áreas agrícolas na área de drenagem do lago há aproximadamente duas décadas, as concentrações indicam contaminação recente.

## 5.7 Avaliação do risco ecológico

Para os pesticidas OCs em que as DQSAA estão disponíveis para a avaliação de risco ecológico, o composto com maior variação nas concentrações foi o Heptachlor epoxide, conforme pode ser observado na Tabela 3. No entanto, somente em uma das amostras, no ponto P4, a concentração de 1,014 ng g<sup>-1</sup> foi superior a TEL, o que indica que efeitos adversos podem ocorrer ocasionalmente. As outras 16 amostras indicaram concentrações de Heptachlor epoxide inferiores a TEL, indicando que raramente efeitos adversos ocorrerão.

Tabela 3 Avaliação dos riscos ecológicos pesticidas organoclorados em sedimento

Pesticidas	Variação da concentração (ng g <sup>-1</sup> )	TEL (ng g <sup>-1</sup> )	PEL (ng g <sup>-1</sup> )	ERL (ng g <sup>-1</sup> )	ERM (ng g <sup>-1</sup> )
Heptachlor epoxide	n.d. – 1.014	0,6	2,74	n.g.	n.g.
p,p'-DDE	n.d. – p	2,07	374	2,2	27
p,p'-DDD	n.d. – p	1,22	7,81	2	20
p,p'-DDT	n.d. – 0,398	1,19	4,77	1	7

n.d. - não detectado; n.g. - não possui valor de referência; p - não quantificado;

TEL- threshold effect level; PEL - probable effect level (CCME, 2002);

ERL - effect low range; ERM - effects median range (LONG et al., 1995; MACDONALD et al., 1996).

Os metabólitos p, p'-DDE, e p, p'-DDD não foram detectados ou apresentaram concentrações inferiores ao limite de quantificação em todas as amostras, não apresentando risco ecológico de acordo com Long et al. (1995); Macdonald et al. (1996); e CCME (2002). O pesticida p, p'-DDT foi quantificado em no mínimo duas amostras em cada ponto de coleta, totalizando 14 amostras contaminadas, porém em concentrações inferiores a ERL, em que raramente danos adversos são observados (Tabela 3).

Na pesquisa realizada por Li et al. (2015), o p, p'-DDT também não representaram potencial risco ecológico aos organismos bentônicos. Os estudos de Wu et al. (2013) indicaram potencial risco ecológico para este composto. Nas pesquisas de Barakat et al. (2013), os índices variaram entre amostras com e sem potencial risco ecológico.

De acordo com a metodologia da USEPA, para determinação do Risk Quotient (RQ) dos compostos OFs, a máxima concentração dos pesticidas Methyl Parathion e Azinphos-methyl, não apresenta risco significativo aos organismos em meio bentônico, com coeficientes  $< 1$ , como pode ser observado na Tabela 4. No entanto, a concentração máxima do pesticida Disulfoton indica coeficiente de risco com potencial significativo de efeito adverso aos organismos (Tabela 4).

Tabela 4 Avaliação dos riscos ecológicos pesticidas organofosforados em sedimento

Pesticidas	Variação da concentração (ng g <sup>-1</sup> )	Concentração média (ng g <sup>-1</sup> )	LC <sub>50</sub> (ng g <sup>-1</sup> )	RQ (concentração máxima)
Methyl Parathion	n.d. – 6,352	3,097	6900 <sup>a</sup>	0,920
Disulfoton	n.d. – 6,820	1,887	240 <sup>b</sup>	28,41
Azinphos-methyl	n.d. – 7,447	1,259	21800 <sup>c</sup>	0,341

RQ - MEC (ng. g<sup>-1</sup>)/LC<sub>50</sub>/f;

<sup>a</sup> LC<sub>50</sub> para *H. Azteca* from Weston et al. (2013).

<sup>b</sup> LC<sub>50</sub> para *G. Lacustris* from ECOTOX;

<sup>c</sup> LC<sub>50</sub> para *A. Tenuirem* from Klosterhaus et al. (2003).

Em todos os pontos de coleta existiram no mínimo duas amostras com concentrações de Disulfoton na mesma situação de risco, totalizando 18 amostras nestas condições. O ponto 5 apresentou 33% do total de amostras de Disulfoton com potencial significativo de efeito adverso.

Em literatura consultada não foram identificadas pesquisas que avaliaram o risco ecológico do Disulfoton em sedimentos. Entre os OFs, o pesticida mais estudado é o Chlorpyrifos, presente nas pesquisas realizadas por Weston et al. (2013); Li et al. (2013); Hunt et al. (2016); Nowell et al. (2016); Xu et al. (2016). Neste estudo, o Chlorpyrifos foi identificado em somente uma amostra (4,174 ng g<sup>-1</sup>), gerando um coeficiente de risco de 1,003, que indica pequeno potencial de efeitos adversos.

O inverno foi a estação do ano que apresentou o maior número de amostras (50%) de Disulfoton, com  $10 \leq RQ < 100$ , apontando um potencial significativo de efeito adverso. Entre os OCs, a única amostra com concentração sinalizando que efeitos adversos podem ocorrer ocasionalmente foi do pesticida Heptachlor epoxide, também no inverno. Esta estação se caracteriza pelo menor índice pluviométrico na região. A estação seca também apresentou os maiores RQ na pesquisa desenvolvida por Chen et al. (2014).

No estudo realizado Ccanccapa et al. (2016), os OFs também causaram maior preocupação quanto ao risco ecológico entre os pesticidas analisados. O risco potencial ecológico associado aos pesticidas OFs não deve ser negligenciado, e estes devem ser monitorados, pois podem causar danos potenciais aos organismos do ambiente bentônico. A utilização sustentável de pesticidas e a sua substituição por compostos com propriedades físico-químicas mais favoráveis e de menor toxicidade deve ser considerada como medida de mitigação (MONTUORI et al., 2016).

## 6 CONCLUSÃO

As análises dos pesticidas OCs indicam que a contaminação se refere às atividades agrícolas no passado. No entanto, as avaliações dos pesticidas OFs indicam contaminação recente e contínua, proveniente das atividades urbanas. De modo geral, as concentrações dos OCs indicam raro potencial risco ecológico ao ambiente bentônico. Entretanto, no caso dos OFs, especialmente o Disulfoton, o coeficiente de risco indica potencial significativo de efeito adverso aos organismos em ambiente bentônicos em elevado número de amostras. Em geral, os resultados obtidos não indicam risco imediato a saúde pública.

## 7 REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, J.; SILAMBARASAN, S.; LOGESWARI, P. Simultaneous degradation of organophosphorus and organochlorine pesticides by bacterial consortium. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 2590–2596, 2014.
- AKCIL, A.; ERUST, C.; OZDEMIROGLU, S.; FONTI, V.; BEOLCHINI, F. A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 86, p. 24-36, 2015.
- ALMEIDA, F. V.; CENTENO, A. J.; BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. Substâncias tóxicas persistentes (STP) no Brasil. São Paulo-SP. **Química Nova**, v.30, n.8, p.1976- 1985, 2007.
- ALVARENGA, N.; BIROLI, W. G.; SELEGHIM, M. H. R.; PORTO, A. L.M. Biodegradation of methyl parathion by whole cells of marine-derived fungi *Aspergillus sydowii* and *Penicillium decaturense*. **Chemosphere**, v. 117 p. 47-52, 2014.
- ARAÚJO, R. P. A.; SHIMIZU, G. Y.; BOHRER, M. B. C.; JARDIM, W. Avaliação da qualidade de sedimentos. In: ZAGATTO, P. A. (org.); BERTOLETTI, E. (org.). **Ecotoxicologia aquática – princípios e aplicações**. 2 ed. São Carlos: Rima, 2008.
- ASTOVIZA, M. J.; CAPPELLETTI, N.; BILOS, C.; MIGOYA, M. C.; COLOMBO, J. C. Massive airborne Endosulfan inputs related to intensive agriculture in Argentina's Pampa. **Chemosphere**, v. 144, p. 1459-1466, 2016.
- ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology and Environmental Medicine/Applied Toxicology Branch. **Toxicological profile for endosulfan**. Atlanta, 2015.
- ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology and Environmental Medicine/Applied Toxicology Branch. **Toxicological profile for DDT, DDE and DDD**. Atlanta, 2002.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- BARAKAT, A. O.; KHAIRY, M.; AUKAILY, I. Persistent organochlorine pesticide and PCB residues in surface sediments of Lake Qarun, a protected area of Egypt. **Chemosphere**, v. 90, p. 2467-2476, 2013.
- BARAKAT, A. O.; MOSTAFA, A.; WADE, T. L.; SWEET, S.T.; EL SAYED, N.B. Spatial distribution and temporal trends of persistent organochlorine pollutants in sediments from Lake Maryut, Alexandria, Egypt. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, p. 395-404, 2012.
- BARAKAT, A. O.; MOSTAFA, A.; WADE, T. L.; SWEET, S.T.; EL SAYED, N.B. Assessment of persistent organochlorine pollutants in sediments from Lake Manzala, Egypt. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, p. 1713-1720, 2012a.
- BETTINETTI, R.; QUADRONI, S.; BOGGIO, E.; GALASSI, S. Recent DDT and PCB contamination in the sediment and biota of the Como Bay (Lake Como, Italy). **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 404-410, 2016.
- BOSCH, C.; GRIMALT, J. O.; FERNÁNDEZ, P. Enantiomeric fraction and isomeric composition to assess sources of DDT residues in soils. **Chemosphere**, v. 138, p. 40-46, 2015.

BRADY, N.C.; WEIL, R. R. **Elementos da natureza e propriedades dos solos**. Tradução de LEPSCH, I. F. Porto Alegre: Bookman, 2013.

BRASIL. Ministério da Agricultura. **Portaria nº 329**, de 02 de setembro de 1985.

BURATINI, S. V. Biodegradação. In: ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. (Org.). **Ecotoxicologia aquática – princípios e aplicações**. 2 ed. São Carlos: Rima, 2008.

CACCIATORE, L. C.; GUERRERO, N. V.; COCHÓN, A. C. Cholinesterase and carboxylesterase inhibition in *Planorbium corneum* exposed to binary mixtures of azinphos-methyl and Chlorpyrifos. **Aquatic Toxicology**, v. 128-129, p. 124-134, 2103.

CAMPILLO, J. A.; ALBENTOSA, M.; VALDÉS, N. J.; MORENO-GONZÁLEZ, R.; LEÓN.V.M. Impact assessment of agricultural inputs into a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, SE Spain) on transplanted clams (*Ruditapes decussatus*) by biochemical and physiological responses. **Aquatic Toxicology**, v. 142-143, p. 365- 379, 2013.

CCANCCAPA, A.; MASIÁ, A.; NAVARRO-ORTEGA, A.; PICÓ, Y.; BARCELÓ, D. Pesticides in the Ebro River basin: Occurrence and risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 211, p. 414-424, 2016.

CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment, 2002. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. **Canadian Environmental Quality Guidelines**. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, MB.

CHEN, R.; YIN, P.; ZHAO, L.; YU, Q.; HONG, A.; DUAN, S. Spatial–temporal distribution and potential ecological risk assessment of nonylphenol and octylphenol in riverine outlets of Pearl River Delta, China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, p. 2340-2347, 2014.

COMBI, T.; TANIGUCHI, S.; FIGUEIRA, R. C. L.; MAHIQUES, M. M. de; MARTINS, C. C. Spatial distribution and historical input of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from a subtropical estuary (Guaratuba Bay, SW Atlantic). **Marine Pollution Bulletin**, v. 70, p. 247-252, 2013.

CRISTALE, J.; VÁZQUEZ, A. G.; BARATA, C.; LACORTE, C. Priority and emerging flame retardants in rivers: Occurrence in water and sediment, *Daphnia magna* toxicity and risk assessment. **Environment International**, v. 59, p. 232-243, 2013.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 12, p. 1296-1301, 2014.

ECOTOX. **Ecotox Knowledgebase**. Disponível em: <<https://cfpub.epa.gov/ecotox/>>. Acesso em: 10 ago. 2016.

EL-SAYED, S. A.; MOUSSA, E. M. M.; EL-SABAGH, M. E. I. Evaluation of heavy metal content in Qaroun Lake, El-Fayoum, Egypt. Part I: Bottom sediments. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 8, p. 276-285, 2015.

FARIA, A. M. de; NORONHA, L. M. S. de; DARDENGO, E. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R. de. Mobility and degradation of disulfoton in coffee culture soil. **Environmental Technology & Innovation**, v. 5, p. 1–9, 2016.

FELIX, F. F.; NAVICKIENE, S.; DÓREA, H. S. Poluentes orgânicos persistentes (POPs) como indicadores da qualidade do solo. **Fapese**, v. 3, n. 2, p. 39-62, 2007.

FENOGLIO, C.; GROSSO, A.; BONCOMPAGNI, E.; GANDINI, C.; MILANESI, G.; BARNI, S. Exposure to heptachlor: Evaluation of the effects on the larval and adult epidermis of *Rana kl. Esculenta*. **Aquatic Toxicology**, v. 91, p. 151–160, 2009.

FERNANDES, V. C.; DOMINGUES, V. F.; MATEUS, N.; DELERUE-MATOS, C. Multiresidue pesticides analysis in soils using modified QuEChERS with disposable pipette extraction and dispersive solid-phase extraction. **Journal Separation Science**, v. 36, p. 376–382, 2013.

FERNICOLA, M. A. G. G. de; MOREL-BOHRER, M. B. C.; BAINY, A. C. D. Ecotoxicologia. In: AZEVEDO, F. A. de; CHASIN, A. A. da M. (Coord.). **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. São Carlos: Rima, 2003.

FLAHERTY, R. J.; NSHIME, B.; DELAMARRE, M.; DEJONG, S.; SCOTT, P.; LANTZ, A. W. Cyclodextrins as complexation and extraction agents for pesticides from contaminated soil. **Chemosphere**, v. 91, p. 912-920, 2013.

GALINDO-REYES, J. C.; FOSSATO, V. U.; VILLAGRANA-LIZARRAGA, C.; DOLCI, F. Pesticides in Water, Sediments, and Shrimp from a Costal Lagoon off the Gulf of California. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, p. 837-841, 1999.

GARRISON, A. W.; CYTERSKI, M.; ROBERTS, K. D.; BURDETTE, D.; WILLIAMSON, J.; AVANTS, J. K. Occurrences and fate of DDT principal isomers/metabolites, DDA, and o,p'-DDD enantiomers in fish, sediment and water at a DDT-impacted superfund site. **Environmental Pollution**, v. 194, p. 224-234, 2014.

GERONIMO, E. de; APARÍCIO, V. C.; BARBARO, S.; PORTOCARRERO, R.; JAIME, S.; COSTA, J. Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina. **Chemosphere**, v. 107, p. 423-431, 2014.

GIRARD, J. **Princípios da química ambiental**. Tradução de OLIVEIRA, M. J. de. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

GUARATINI, T.; CARDOZO, K. H. M.; PAVANELLI, D. D.; COLEPICOLO, P.; PINTO, E. Ecotoxicologia. In: OGA, S.; CAMARGO, M. M. de A.; BATISTUZZO, J. A. de O. **Fundamentos da toxicologia**. 3 ed. São Paulo: Atheneu, 2008.

HE, Q.; WANG, Q.; WANG, Y.; HE, W.; QIN, N.; KONG, X.; LIU, W.; YANG, B. XU, F. Temporal and spatial variations of organochlorine pesticides in the suspended particulate matter from Lake Chaohu, China. **Ecological Engineering**, v. 80, p. 214-222, 2015.

HIJOSA-VALSERO, M.; BÉCARES, E.; FERNÁNDEZ-ALÁEZ, C.; FERNÁNDEZ-ALÁEZ, M.; MAYO, R.; JIMÉNEZ, J.J. Chemical pollution in inland shallow lakes in the Mediterranean region (NW Spain): PAHs, insecticides and herbicides in water and sediments. **Science of the Total Environment**, v. 544, p. 797-810, 2016.

HOSSAIN, M.S.; FAKNRUDDIN, A. N. M.; CHOWDHURY, M. A. Z.; ALAM, M. K. Degradation of chlorpyrifos, an organophosphorus insecticide in aqueous solution with gamma irradiation and natural sunlight. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 270-274, 2013.

HUIZHEN, L. W.; MEHLER, T.; LYDY, M. J.; YOU, J. Occurrence and distribution of sediment-associated insecticides in urban waterways in the Pearl River Delta, China. **Chemosphere**, v. 82, p. 1373-1379, 2011.

HUNT, L.; BONETTO, C.; RESH, V. H.; BUSS, D. F.; FANELLI, S.; MARROCHI, N.; LYDY, M. J. Insecticide concentrations in stream sediments of soy production regions of South America. **Science of the Total Environment**, v. 547, p. 114-124, 2016.

JONES, K. C.; VOOGT, P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. **Environmental Pollution**, v. 100, p. 209-221, 1999.

KAFILZADEH, F. Assessment of organochlorine pesticide residues in water, sediments and fish from Lake Tashk, Iran. **Achievements in the Life Sciences**, v. 9, p. 107–111, 2015.

KE, X.; GAO, L.; HUANG, H.; KUMAR, S. Toxicity identification evaluation of sediments in Liaohe River. **Marine Pollution Bulletin**, v. 93, p. 259–265, 2015.

KLOSTERHAUS, S. L.; DIPINTO, L.M.; CHANDLER, G.T. A comparative assessment of azinphosmethyl bioaccumulation and toxicity in two estuarine meiobenthic harpacticoid copepods. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.22, p. 2960–2968, 2003.

KURANCHIE-MENSAH, H.; ATIEMO, S. M.; PALM, L. M. N.; BLANKSON-ARTHUR, S.; TUTU, A. O.; FOSU, P. Determination of organochlorine pesticide residue in sediment and water from the Densu river basin, Ghana. **Chemosphere**, v. 86, p. 286–292, 2012.

LI, C.; HUO, S.; XI, B.; YU, Z.; ZENG, X.; ZHANG, J.; WU, F.; LIU, H. Historical deposition behaviors of organochlorine pesticides (OCPs) in the sediments of a shallow eutrophic lake in Eastern China: Roles of the sources and sedimentological conditions. **Ecological Indicators**, v. 53, p. 1-10, 2015.

LONG, E. R.; MACDONALD, D. D.; SMITH, S.; CALDER, F. D. Incidence of Adverse Biological Effects Within Ranges of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments. **Environmental Management**, v. 19, p. 81-97, 1995.

MACDONALD, D. D.; CARR, R. S.; CALDER, F. D.; LONG, E. R.; INGERSOLL, C. G.; Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. **Ecotoxicology**, v. 5, p. 253-278, 1996.

MAJUMDER, S. P.; DAS, A. C. Phosphate-solubility and phosphatase activity in Gangetic alluvial soil as influenced by organophosphate insecticide residues. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 126, p. 56-61, 2016.

MASIÁ, A.; CAMPO, J.; VÁZQUEZ-ROIG, P.; BLASCO, C.; PICÓ, Y. Screening of currently used pesticides in water, sediments and biota of the Guadalquivir River Basin (Spain). **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, p. 95-104, 2013.

MASIÁ, A.; CAMPO, J.; NAVARRO-ORTEGA, A.; BARCELÓ, D.; PICÓ, Y. Pesticide monitoring in the basin of Llobregat River (Catalonia, Spain) and comparison with historical data. **Science of the Total Environment**, v. 503–504, p. 58-68, 2015.

MONTUORI, P.; AURINO, S.; GARZONIO, F.; SARNACCHIARO, P.; POLICHETTI, S.; NARDONE, A.; TRIASSI, M. Estimates of Tiber River organophosphate pesticide loads to the Tyrrhenian Sea and ecological risk. **Science of the Total Environment**, v. 559, p. 218-231, 2016.

MONTUORI, P.; AURINO, S.; NARDONE, A.; CIRILLO, T.; TRIASSI, M. Spatial distribution and partitioning of organophosphates pesticide in water sediment from Sarno River and Estuary Southern Italy. **Environmental Science Pollution Research**, v. 22, p.8629-8642, 2015.

MOZETO, A. A.; ZAGATTO, P. A. Introdução de agentes químicos no ambiente. In: ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. (Org.). **Ecotoxicologia aquática – princípios e aplicações**. 2 ed. São Carlos: Rima, 2008.

NITA, R.; TRAMMELL, S.A.; ELLIS, G. A.; MOORE, M. H.; SOTO, C. M.; LEARY, D. H.; FONTANA, J.; TALEBZADEH, S.F.; KNIGHT, D. A. Kinetic analysis of the hydrolysis of methyl parathion using citrate-stabilized 10 nm gold nanoparticles. **Chemosphere**, v. 144, p. 1916-1919, 2016.

NOWELL, L. H.; NORMAN, J. E.; INGERSOLL, C. G.; MORAN, P. W. Development and application of freshwater sediment-toxicity benchmarks for currently used pesticides. **Science of the Total Environment**, v. 550, p.835-850, 2016.

OLIVEIRA, A. H. B.; CAVALCANTE, R. M.; DUAVÍ, W. C.; FERNANDES, G. M.; NASCIMENTO, R. F.; QUEIROZ, M. E. L. R.; MENDONÇA, K. V. The legacy of organochlorine pesticide usage in a tropical semi-arid region (Jaguaribe River, Ceará, Brazil): Implications of the influence of sediment parameters on occurrence, distribution and fate. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 254-263, 2016.

OLIVEIRA-FILHO, E. C. **Princípios de toxicologia ambiental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2013.

PINTADO-HERRERA, M. G.; WANG, C.; LU, J.; CHANG, Y.; CHEN, W.; LI, X.; LARA-MARTÍN, P. A. Distribution, mass inventories, and ecological risk assessment of legacy and emerging contaminants in sediments from the Pearl River Estuary in China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 128-138, 2017.

PINTO, M. I.; VALE, C.; SONTAG, G.; NORONHA, J. P. Pathways of priority pesticides in sediments of coastal lagoons: The case study of Óbidos Lagoon, Portugal. **Marine Pollution Bulletin**, v. 106, p. 335-340, 2016.

POSSAVATZ, J.; ZEILHOFER, P. PINTO, A. A.; TIVES, A. L.; DORES, E. F. G. de C. Resíduos de pesticidas em sedimentos de fundo de rio na Bacia Hidrográfica do Rio Cuiabá, Mato Grosso, Brasil. **Revista Ambiente & Água**, v. 9, n. 1, 83-96, 2014.

SELVARAJ, K. K.; SHANMUGAM, G.; SAMPATH, S.; LARSSON, D. G. J.; RAMASWAMY, B. R. GC-MS determination of bisphenol A and alkylphenol ethoxylates in river water from India and their ecotoxicological risk assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 99, p. 13-20, 2014.

SILVA, C. M. M. de S.; FAY, E.F. (Org). **Agrotóxicos e ambiente**. Brasília: Embrapa, 2004.

SISINNO, C. L. S.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. (Org.). **Princípios de toxicologia ambiental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2013.

SMALLING, K. L.; KUIVILA, K. M.; ORLANDO, J. L.; PHILLIPS, B. M.; ANDERSON, B.S.; SIEGLER, K.; HUNT, J. W.; HAMILTON, M. Environmental fate of fungicides and other current-use pesticides in a central California estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v, 73, p. 144-153, 2013.

SOLÉ, M.; MANZANERA, M.; BARTOLOMÉ, A.; TORT, LL.; CAIXACH, J. Persistent organic pollutants (POPs) in sediments from fishing grounds in the NW Mediterranean: Ecotoxicological implications for the benthic fish *Solea* sp. **Marine Pollution Bulletin**, v. 67, p.158-165, 2013.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. **Química ambiental**. 2 ed. Tradução de YAMAMOTO, S. M. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2009.

TIAN, H.; CHEN, J.; HE, J.; LIU, F. Pd-loaded magnetic mesoporous nanocomposites: A magnetically recoverable catalyst with effective enrichment and high activity for DDT and DDE

removal under mild conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 457, p. 195-202, 2015.

TROEH, F.; THOMPSON, L. M. **Solos e fertilidade do solo**. Tradução de DOURADO NETO, D.; DOURADO, M. N. São Paulo: Andrei, 2007.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Toxicity testing and ecological Risk assessment guidance for benthic invertebrates. Disponível em: <[https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/toxtesting\\_ecoriskassessmentforbenthicinvertebrates.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/toxtesting_ecoriskassessmentforbenthicinvertebrates.pdf)>. Acesso em: 07 jul. 2016.

WANG, J.; LI, H.; YOU, J. Distribution and toxicity of current-use insecticides in sediment of a lake receiving waters from areas in transition to urbanization. **Environmental Pollution**, v. 161, p. 128-133, 2012.

WESTON, D.P.; DING, Y.; ZHANG, M.; LYDY, M. J. Identifying the cause of sediment toxicity in agricultural sediments: the role of pyrethroids and nine seldom-measured hydrophobic pesticides. **Chemosphere**, v. 90, p. 958–964, 2013.

WHITE, R. E. **Princípios e práticas da ciência do solo: o solo como recurso natural**. Tradução de SILVA, I. F.; DOURADO NETO, D. São Paulo: Andrei, 2009.

WHO – World Health Organization. **Micropollutants in river sediments**. World Health Organization, Copenhagen. 1982. 85 p.

WHO – World Health Organization. Methyl Parathion in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization, 2004. Disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/methylparathion.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/methylparathion.pdf)>. Acesso em: 27 abr. 2016

WU, C.; ZHANG, A.; LIU, W. Risks from sediments contaminated with organochlorine pesticides in Hangzhou, China. **Chemosphere**, v. 90, p. 2341-2346, 2013.

WU, Q.; LEUNG, J. Y.S.; YUAN, X.; HUANG, X.; LI, H.; HUANG, Z.; LI, Y. Biological risk, source and pollution history of organochlorine pesticides (OCPs) in the sediment in Nansha mangrove, South China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 96, p. 57-64, 2015.

XU, E. B.; BUI, C.; LAMERDIN, C. SCHLENK, D. Spatial and temporal assessment of environmental contaminants in water, sediments and fish of the Salton Sea and its two primary tributaries, California, USA, from 2002 to 2012. **Science of the Total Environment**, v. 559, p. 130-140, 2016.

YEASMIN, L.; MACDOUGALL, S. A.; WAGNER, B. D. UV-A photochemistry of the pesticide azinphos-methyl: Generation of the highly fluorescent intermediate N-methylantranilic acid. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 204, p. 217-223, 2009.

YUAN, L.; QI, S.; WU, X.; WU, C.; XING, X.; GONG, X. Spatial and temporal variations of organochlorine pesticides (OCPs) in water and sediments from Honghu Lake, China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 132, p. 181-187, 2013.

ZHAO, C.; XIE, H.; ZHANG, J.; XU, J.; LIANG, S. Spatial distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and effect of soil characters: a case study of a pesticide producing factory. **Chemosphere**, v. 90, p. 2381-2387, 2013.

ZHAO, Z.; ZHANG, L.; WU, J.; FAN, C.; SHANG, J. Assessment of the potential mutagenicity of organochlorine pesticides (OCPs) in contaminated sediments from Taihu Lake, China. **Mutation Research**, v. 696, p. 62-68, 2010.