



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB
FACULDADE UNB PLANALTINA - FUP
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA

TESE DE DOUTORADO

Nayara Luiz Pires

**AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE INSUMOS
AGRÍCOLAS EM RECURSOS HÍDRICOS DA
UNIDADE HIDROGRÁFICA DO ALTO RIO
JARDIM (DF): DESENVOLVIMENTO DE
MÉTODOS E QUALIDADE DA ÁGUA**

Brasília, 2023



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB
FACULDADE UNB PLANALTINA - FUP
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA

**AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE INSUMOS
AGRÍCOLAS EM RECURSOS HÍDRICOS DA
UNIDADE HIDROGRÁFICA DO ALTO RIO
JARDIM (DF): DESENVOLVIMENTO DE
MÉTODOS E QUALIDADE DA ÁGUA**

Nayara Luiz Pires

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Cyrino de Oliveira-Filho

Coorientadora: Profa. Dra. Eloisa Dutra Caldas

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade de Brasília com requisito para obtenção do título de Doutora em Ciências Ambientais. *Área de concentração:* Estrutura, dinâmica e conservação ambiental. *Linha de pesquisa:* Manejo e conservação de recursos naturais

Brasília, 2023

**AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE INSUMOS AGRÍCOLAS EM
RECURSOS HÍDRICOS DA UNIDADE HIDROGRÁFICA DO
ALTO RIO JARDIM (DF): DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS E
QUALIDADE DA ÁGUA**

Nayara Luiz Pires

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade de Brasília com requisito para obtenção do título de Doutora em Ciências Ambientais.

Área de concentração: Estrutura, dinâmica e conservação ambiental

Linha de pesquisa: Manejo e conservação de recursos naturais

Aprovada em 24/08/2023.

BANCA EXAMINADORA

Dr. Eduardo Cyrino de Oliveira-Filho
Embrapa Cerrados/Universidade de Brasília (FUP/UnB) - Presidente

Dr. Renato Zanella
Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) – Membro efetivo externo

Dr. Giuliano Marchi – Membro efetivo externo
Embrapa Cerrados

Dr. Ricardo Tezini Minoti
Universidade de Brasília (FT/UnB) – Membro efetivo interno

Dr. Luiz Fabricio Zara
Universidade de Brasília (FUP/UnB) – Membro suplente interno

Brasília, 2023

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

LP667a Luiz Pires, Nayara
AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE INSUMOS AGRÍCOLAS EM RECURSOS
HÍDRICOS DA UNIDADE HIDROGRÁFICA DO ALTO RIO JARDIM (DF):
DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS E QUALIDADE DA ÁGUA / Nayara Luiz
Pires; orientador Eduardo Cyrino de Oliveira-Filho;
co-orientador Eloisa Dutra Caldas. -- Brasília, 2023.
176 p.

Tese(Doutorado em Ciências Ambientais) -- Universidade de
Brasília, 2023.

1. Agricultura. 2. Fertilizante. 3. Agrotóxico. 4. Bacia
Hidrográfica do Rio Preto. 5. Água. I. Cyrino de
Oliveira-Filho, Eduardo, orient. II. Dutra Caldas, Eloisa,
co-orient. III. Título.

Dedico ao meu filho Levi, que nasceu
durante o doutorado e que me deu ainda
mais força durante essa jornada;
A minha primogênita Eloisa, que me
ensinou que não há nada mais
transformador do que amar um filho;
Ao meu marido Luiz pelo sustento
essencial em diversas áreas de nossa vida
compartilhada;
À minha família e amigos pelo carinho,
incentivo e amor em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

A jornada do doutorado é longa e a lista de pessoas que me ajudaram durante esse processo não é diferente. Profunda gratidão e apreço a todos (as) as pessoas se somaram durante esse período com seus inestimáveis apoios em distintos momentos e por suas presenças inesquecíveis. Não vou nomear as pessoas porque corre um grande risco de esquecer alguém.

Tudo foi possível, com muita força e fé. Agradeço a Deus pelo sustento espiritual.

Aos cientistas que dedicam suas vidas na expansão do campo científico e que foram base para realização desse trabalho.

Em especial:

- ✓ Aos orientadores desse trabalho, os professores Eduardo Cyrino de Oliveira-Filho e Eloisa Dutra Caldas;
- ✓ Aos professores membros da banca de qualificação e defesa final da tese, Renato Zanella; Ricardo Tezini Minoti e Giuliano Marchi pelas contribuições;
- ✓ Aos servidores da Embrapa Cerrados: Daphne Heloisa de Freitas Muniz, pela colaboração durante o trabalho de campo, nas análises realizadas no Laboratório de Química de Água e no tratamento dos dados; Luciano Santos Adjunto, pelo apoio e auxílio durante o trabalho de campo; e, por fim, agradeço ao Juaci Vitória Malaquias, pela valiosa ajuda prestada na realização dos testes estatísticos;
- ✓ À toda a equipe do Laboratório de Toxicologia;
- ✓ Ao programa de pós-graduação em Ciências Ambientais (PPG-CA);

Agradeço ainda as instituições que me ajudaram a alcançar esse objetivo:

- ✓ Instituto Federal de Goiás (IFG);
- ✓ Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA);
- ✓ Universidade de Brasília (UnB);



“O que vale na vida não é o ponto de partida e sim a caminhada. Caminhando e semeando, no fim terás o que colher”

Cora Coralina

“Nas estradas de todo o mundo sempre há uma lombada, um buraco, um pedágio, ou seja, sempre haverá obstáculos, mas sempre, com paciência chegamos ao destino; no caminho da vida não é diferente! Sempre haverá um obstáculo, e para termos sucesso na jornada, a receita é ter paciência, andar um pouco mais, contornar os obstáculos”.

Sandro Lucio Alves

“Para ser cientista, a pessoa tem que ter muita paciência. O trabalho do cientista pode demorar muito tempo para ficar pronto. Depois de pronto, o cientista pode perceber que ainda precisa entender mais uma coisa sobre aquele assunto e ... começa novo trabalho, que também pode demorar bastante tempo”

Marta Bouissou Morais (Bernoulli)

LISTA DE ABREVIATURAS, ACRÔNICOS E SIGLAS

ABC	Plano de Agricultura de Baixo Carbono Plano
AMPA	Ácido aminometilfosfônico, do inglês <i>Aminomethyl Phosphonic Acid</i>
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APCI	Ionização Química a Pressão Atmosférica, do inglês <i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i>
CAS	Serviço de Resumo Químico, do inglês <i>Chemical Abstract Service</i>
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DF	Distrito Federal
DIA	Atrazina-desisopropil
DLLME	Microextração dispersiva líquido-líquido, do inglês <i>Dispersive Liquid-Liquid Microextraction</i>
FAO	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura, do inglês <i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
FBN	Fixação Biológica do Nitrogênio
GC	Cromatografia Gasosa, do inglês <i>Gas Chromatography</i>
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas, do inglês <i>Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometer</i>
GC-MS/MS	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas em Série, do inglês <i>Gas Chromatography coupled to Tandem Mass Spectrometry</i>
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
HU-35	Unidade Hidrográfica do Alto Rio Jardim
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IDA	Ingestão Diária Aceitável
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IPEDF	Instituto de Pesquisa e Estatística do Distrito Federal
K	Potássio
K ⁺	Íon potássio
LC	Cromatografia Líquida, do inglês <i>Liquid Chromatography</i>
LC-MS/MS	Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas em Série, do inglês <i>Liquid Chromatography coupled to Tandem Mass Spectrometry</i>
LC-UPLCMS	Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa de alta resolução, do inglês <i>Liquid chromatography-high resolution mass spectrometry</i>
LLE	Extração líquida-líquida, do inglês <i>Liquid Liquid Extraction</i>
LMR	Limite Máximo de Resíduo
LOQ	Limite de Quantificação, do inglês <i>Limit of Quantification</i>
LPME-SFO	Microextração em Fase Líquida Baseada na Solidificação de uma Gota Orgânica Flutuante, do <i>Liquid Phase Microextraction Based on The Solidification of a Floating Organic Drop</i>
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MS	Ministério da Saúde
MS/MS	Espectrometria de Massas em Série, do inglês <i>Mass Spectrometry in Tandem</i>
N	Nitrogênio
NH ₄ ⁺	Íon amônio
NO ₂ ⁻	Íon nitrito

NO ₃ ⁻	Íon nitrato
P	Fósforo
pH	Potencial hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
PO ₄ ³⁻	Íon fosfato
PSAA	Prestadores de Serviços de Abastecimento de Água
PT	Fósforo total
SBSE	Extração Sorvente de Barra de Agitação do inglês <i>Stir Bar Sorptive Extraction</i>
SES/RS	Secretaria de Saúde do Estado do Rio Grande do Sul
Sisagua	Sistema de Informação de Monitoramento da Qualidade da Água
SPD	Sistema Plantio Direto
SPE	Extração em Fase Sólida do inglês <i>Solid Phase Extraction</i>
SPME	Microextração em Fase Sólida do inglês <i>Solid Phase Microextraction</i>
UHPLC	Cromatografia líquida de ultra eficiência, do inglês <i>Ultra-high performance liquid chromatography</i>
UHPLC-MS/MS	Cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada à Espectrometria de Massas em Série, do inglês <i>Ultra-high performance liquid chromatography coupled to Tandem Mass</i>
Vigiagua	Programa Nacional de Vigilância da Qualidade da Água Potável
VMP	Valor Máximo Permitido

LISTA DE FIGURAS

REVISÃO DA LITERATURA

- Figura 1.** (A, B) Localização da Bacia Hidrográfica do Rio Preto (BHRP) no Distrito Federal (DF). (C) Indica as unidades hidrográficas (HU). (D) Unidade Hidrográfica do Alto Rio Jardim (HU-35). Preparado usando MapBiomas (2022) e SIEG (2015)22
- Figura 2.** Número de produtos de agrotóxicos registrados no Brasil desde 200037
- Figura 3.** Classificações ambientais para os agrotóxicos, seus componentes e afins registrado no Brasil segundo IBAMA ao longo dos anos 2000 e 2022.....38

CAPÍTULO 1. Caracterização sazonal e evolução temporal de nitrogênio, fósforo e potássio em águas superficiais e subterrâneas de uma bacia hidrográfica agrícola no Cerrado brasileiro

- Figura 1.** Localização da Bacia do Alto Rio Jardim (UH-35) e pontos de amostragem. Preparado usando (MapBiomas, 2022) e (SIEG,2015)50
- Figura 2.** Dendograma apresentando semelhanças entre os pontos amostrais62
- Figura 4.** Número ótimo de clusters pelo método da soma total dos quadrados 62
- Figura 5.** Dendograma apresentando semelhanças entre os pontos amostra.....62

CAPÍTULO 3. Determinação multirresíduo de agrotóxicos empregando UHPLC-MS/MS: validação de método e análise de água superficial e subterrânea da Unidade Hidrográfica do Alto Rio Jardim - DF

- Figura 1.** Localização da Bacia experimental do Alto Rio Jardim (HU-35), indicando os pontos de amostragem. Preparado usando MapBiomas (2022) e SIEG (2015)71
- Figura 2.** Cromatograma de íon total obtido por UHPLC-MS/MS da curva analítica padrão preparada em e MeOH e água ultrapura (50/50), fortificada com 78 analitos nos 5 níveis da curva para cada analito74
- Figura 3.** Resultado da validação do método utilizando liofilização para determinação dos 78 compostos em 5 níveis de fortificação (Tabelas 1 e 2). (A) Recuperação; (B) Repetibilidade e (C) Precisão intermediária76
- Figura 4.** Concentrações médias (n = 3) das amostras quantificadas em águas subterrâneas e superficiais ($\mu\text{g L}^{-1}$) coletadas durante as estações seca (A) e (B) chuvosa (2021–2022) na HU-35.....80

Figura 5. Cromatograma de íons extraídos da análise de amostra de água subterrânea P17, coletada durante a estação seca, obtidos em modo positivo (ESI+) contendo acetamiprido (< LOQ); atrazina (0,305 $\mu\text{g L}^{-1}$); atrazina – desetil (< LOQ); atrazina-2-hidroxi (0,291 $\mu\text{g L}^{-1}$); carbendazim.....82

Figura 6. Análise da amostra de água subterrânea PT, coletada durante a estação seca. (A) Cromatograma de íons totais (TIC) (B) íons extraídos, obtidos em modo positivo (ESI+) atrazina-2-hidroxi e atrazina (0,016 $\mu\text{g L}^{-1}$) e 2,4-D (1,045 $\mu\text{g L}^{-1}$) obtido em modo negativo (ESI-)83

Figura 7. Correlação entre Log Kow e recuperação média dos compostos média entre os níveis de fortificação.....84

LISTA DE QUADROS

REVISÃO DA LITERATURA

Quadro 1. Diferentes tipos de fertilizantes descritos na legislação brasileira	29
Quadro 2. Classificação Toxicológica para Agrotóxicos de acordo com as diretrizes estabelecidas pelo IBAMA	38
Quadro 3. Parâmetros envolvidos no processo de validação de um método analítico.....	43

LISTA DE TABELAS

REVISÃO DA LITERATURA

Tabela 1. Os dez ingredientes ativos agrotóxicos mais vendidos no Brasil em 2021.....	28
Tabela 2. VMP para compostos nitrogenados e fósforo total previstos na resolução CONAMA n° 357/05 para águas superficiais.....	30
Tabela 3. Valores Máximos Permitidos de compostos nitrogenados de acordo com a Resolução Conama n° 396/08 para águas subterrâneas, em mg L ⁻¹	31
Tabela 4. VMP de agrotóxicos estabelecidos na Portaria n° 888/2021 para água potável.....	32
Tabela 5. VMP para agrotóxicos em água potável no Estado do Rio Grande do Sul de acordo com a Portaria da SES/RS 320.....	34
Tabela 6. VMP de agrotóxicos estabelecidos na Resolução CONAMA n° 357/05 para águas superficiais.....	35
Tabela 7. VMP máximo estabelecido na Resolução Conama n° 396/08 para águas subterrâneas e os Limites de Quantificação Praticáveis (LQP), em µg L ⁻¹	36
Tabela 8. Classificação toxicológica para agrotóxicos de acordo com as diretrizes estabelecidas pela Anvisa em 2019.....	39

CAPÍTULO 1. Caracterização sazonal e evolução temporal de nitrogênio, fósforo e potássio em águas superficiais e subterrâneas de uma bacia hidrográfica agrícola no Cerrado brasileiro

Tabela 1. Informações das amostras coletadas no Alto Rio Jardim (UH-35), Distrito Federal, Brasil.....	52
Tabela 2. Valores de pH das águas subterrâneas e superficiais coletadas na UH-35.....	55
Tabela 3. Média, desvio padrão e faixa dos parâmetros analisados nas amostras de água subterrânea da UH-35, Distrito Federal, Brasil	56
Tabela 4. Média, desvio padrão e faixa dos parâmetros analisados nas amostras de água superficial da UH-35, Distrito Federal, Brasil	57
Tabela 5. Valores de <i>p</i> para o teste de comparação entre os períodos hidrológicos na água subterrânea, por meio do teste U	60

CAPÍTULO 3. Determinação multirresíduo de agrotóxicos empregando UHPLC-MS/MS: validação de método e análise de água superficial e subterrânea da Unidade Hidrográfica do Alto Rio Jardim - DF

Tabela 1. Grupo dos compostos e suas respectivas curvas analíticas estabelecida com base na intensidade apresentada no sistema Q-trap 6500+ (SCIEX) para análise dos 78 agrotóxicos	69
Tabela 2. Nível de fortificação em ($\mu\text{g L}^{-1}$) no branco conforme o grupo de cada analito	73
Tabela 3. Limite de Quantificação do instrumento (LOQi), Limite de Detecção do instrumento (LODi), Limite de Quantificação do método (LOQm) e Limite de Detecção do método (LODm) para todos os 78 analitos	77
Tabela 4. Amostras de água coletadas na UH-35, liofilizadas e analisadas em triplicata e identificadas como positivas	81
Tabela 5. Aplicação da técnica de liofilização para determinação de agrotóxicos em amostras de água	86

SUMÁRIO

RESUMO	17
ABSTRACT	18
1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1. Bacia Hidrográfica do Rio Preto, Unidade Hidrográfica do Alto Rio Jardim e a expansão do agronegócio	21
2.2. Fertilizantes	23
2.3. Agrotóxicos	26
2.4. Legislação brasileira sobre fertilizantes e agrotóxicos	29
2.4.1. Fertilizantes	29
2.4.2. Agrotóxicos	31
2.5. Monitoramento de agrotóxicos na água	39
2.6. Métodos analíticos para determinação de agrotóxico em água.....	41
2.7. Validação de métodos analíticos	43
3. OBJETIVOS	45
3.1. Objetivo geral	45
3.2. Objetivos específicos	45
4. ESTRUTURA DA TESE	46
CAPÍTULO 1. Caracterização sazonal e evolução temporal de nitrogênio, fósforo e potássio em águas superficiais e subterrâneas de uma bacia hidrográfica agrícola no Cerrado brasileiro	
Resumo	47
1. Introdução	48
2. Materiais e métodos	50
2.1. Área de estudo	50
2.2. Coleta de amostras e métodos analíticos	51
2.3. Processamento de dados e análise estatística.....	53
3. Resultados e Discussão	54
3.1. Análises de pH e NPK	54
3.2. Diferença entre períodos hidrológicos	60
3.3. Análise de Agrupamento Hierárquico (AAH)	61

4. Conclusão	63
CAPÍTULO 2. An ultrasensitive LC-MS/MS method for the determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in water – analysis of surface and groundwater from a hydrographic basin in the Midwestern region of Brazil	
Abstract	64
Resumo	65
CAPÍTULO 3. Determinação multirresíduo de agrotóxicos empregando UHPLC-MS/MS: validação de método e análise de água superficial e subterrânea da Unidade Hidrográfica do Alto Rio Jardim - DF	
Resumo	66
1. Introdução	67
2. Materiais e Métodos	68
2.1. Padrões analíticos	68
2.2. Preparo das soluções analíticas	68
2.3. UHPLC-MS/MS	69
2.4. Área de estudo e coleta de amostras	70
2.5. Preparação de amostra para análise	71
2.6. Validação do Método	72
3. Resultados	73
3.1. Validação do Método	73
3.2. Análises das amostras de água	79
4. Discussão	83
5. Conclusão	89
CONCLUSÃO GERAL DA TESE.....	90
DESTINO DOS RESÍDUOS GERADOS	92
REFERÊNCIAS	93
ANEXO I	112
ANEXO II	126
ANEXO III	137
ANEXO IV	148

RESUMO

AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE INSUMOS AGRÍCOLAS EM RECURSOS HÍDRICOS DA UNIDADE HIDROGRÁFICA DO ALTO RIO JARDIM (DF): DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS E QUALIDADE DA ÁGUA

O uso de agrotóxicos e fertilizantes na agricultura do Cerrado brasileiro é intenso e quantidades excessivas desses compostos podem afetar e alterar a qualidade das águas superficiais e subterrâneas. O objetivo deste estudo foi desenvolver métodos analíticos para análise de agrotóxicos em água, bem como avaliar a presença de agrotóxicos e compostos ligados a fertilizantes, em água superficial e subterrânea da Unidade Hidrográfica do Alto Rio Jardim (UH-35), incluindo outras áreas da Bacia Hidrográfica do Rio Preto (BHRP) no Distrito Federal. Fósforo total, pH e íons dissolvidos de nitrato, nitrito, amônio, fosfato e potássio foram medidos em 207 amostras de água subterrânea (2014/2015 e 2019/2020) e 23 amostras de água superficial (2019/2020) coletadas na UH-35. Em geral, maiores concentrações de íons ocorreram no período seco. Um método para análise de glifosato, AMPA e glufosinato foi desenvolvido e validado utilizando Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas em Série (LC-MS/MS) com um Limite de Quantificação (LOQ) de $0,0025 \mu\text{g L}^{-1}$ (após liofilização), e 90 amostras de água superficial e 52 de água subterrânea coletadas na BHRP em 2021/2022 foram analisadas. Todas as amostras de água subterrânea foram positivas para glifosato (até $1,587 \mu\text{g L}^{-1}$, seca). Um total de 27 amostras de água superficial foram positivas para glifosato (até $0,0236 \mu\text{g L}^{-1}$) das quais mais de 70 % foram coletadas na estação seca. Glufosinato foi detectado em cinco amostras, quatro de água subterrânea (até $0,0256 \mu\text{g L}^{-1}$). Um método multirresíduo (liofilização/UHPLC-MS/MS) foi desenvolvido para determinação de 78 agrotóxicos, e aplicado na análise de 68 amostras coletadas na UH-35 (2021/2022), sendo 54 de água subterrânea e 14 de água superficial. No método multirresíduo, atrazina e seus produtos de degradação, carbendazim e fipronil foram os pesticidas mais detectados nas amostras e 2,4-D o pesticida encontrado no maior nível ($1,045 \mu\text{g L}^{-1}$; água subterrânea, seca). Os níveis encontrados nas amostras são muito inferiores aos níveis máximos estabelecidos pela legislação brasileira. A qualidade da água dos hídricos da região é adequada no que se refere a estes parâmetros, o que pode indicar um bom manejo dos insumos na área de estudo. No entanto, é necessário um monitoramento constante, exigindo métodos sensíveis que permitam detectar os níveis muito baixos desses agrotóxicos na água.

Palavras-chave: agricultura; fertilizante; agrotóxico; glifosato; água superficial; água subterrânea; Bacia Hidrográfica do Rio Preto.

ABSTRACT

EVALUATION OF THE PRESENCE OF AGRICULTURAL INPUTS IN WATER RESOURCES OF THE ALTO RIO JARDIM HYDROGRAPHIC UNIT (DF): DEVELOPMENT OF METHODS AND WATER QUALITY

The use of pesticides and fertilizers in agriculture in the Brazilian Cerrado is intense and may affect the quality of surface and groundwater. The objective of this study was to develop analytical methods for the analysis of pesticides in water, as well as to evaluate the presence of pesticides and compounds linked to fertilizers in surface water and groundwater of the Alto Rio Jardim Hydrographic Unit (HU-35), including other areas of the Rio Preto Hydrographic Basin (RPHB) in the Federal District. Total phosphorus, pH and dissolved nitrate, nitrite, ammonium, phosphate and potassium ions were measured in 207 groundwater samples (2014/2015 and 2019/2020) and 23 surface water samples (2019/2020) collected at UH-35. In general, the highest ion concentrations occurred in the dry period. A method for the analysis of glyphosate, AMPA and glufosinate was developed and validated using Liquid Chromatography Coupled to Serial Mass Spectrometry (LC-MS/MS), with a Limit of Quantification (LOQ) of $0.0025 \mu\text{g L}^{-1}$ (after lyophilization). The method was applied to analyse 90 samples of surface water and 52 of groundwater collected at the RPHB in 2021/2022. A total of 27 surface water samples were positive for glyphosate (up to $0.0236 \mu\text{g L}^{-1}$) of which over 70% was collected during the dry season. Glufosinate was detected in five samples, four from groundwater (up to $0.0256 \mu\text{g L}^{-1}$). A multi-residue method (lyophilization/UHPLC-MS/MS) was developed for the determination of 78 pesticides, and applied for the analysis of 68 samples collected at UH-35 (2021/2022), 54 of groundwater and 14 of surface water. Atrazine and its degradation products, carbendazim and fipronil were the most frequently detected pesticides in the multiresidue method and 2,4-D was the pesticide found at the highest level ($1.045 \mu\text{g L}^{-1}$; groundwater, dry season). The levels found in the samples are much lower than the maximum levels established by the Brazilian legislation. The water quality of the region's water sources is adequate with regard to these parameters, which may indicate good management of inputs in the study area. However, constant monitoring is necessary, demanding sensitive methods that allow detecting of extremely low of these pesticides in the water.

Keywords: agriculture; fertilizer; pesticides; glyphosate; surface water; groundwater; Rio Preto Hydrographic Basin

1. INTRODUÇÃO

O aumento na demanda por alimentos em função do crescimento da população mundial a partir do século XIX levou ao desenvolvimento da agricultura que culminou na Revolução Verde. Esta revolução se inicia em meados dos anos 1960, que incorporou novas tecnologias de cultivo e manejo de pragas (Pingali, 2012; Nehring, 2022). A utilização de fertilizantes com o objetivo de aumentar a quantidade de nutrientes do solo e o uso de agrotóxicos para o controle de pragas teve um grande impacto positivo na produtividade agrícola (Solomon *et al.*, 2010).

Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), “insumos agrícolas são todos os fatores de produção utilizados com objetivo de garantir a nutrição e a proteção das plantas para obter boa produtividade, bem com um produto final de boa qualidade” (MAPA, 2023), sendo considerados nessa tese o uso de fertilizantes e agrotóxicos como insumos agrícolas.

De acordo com a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), em 2020 foram utilizados 201 milhões de toneladas de fertilizantes e 2,59 milhões de toneladas de agrotóxicos na agricultura em todo mundo (FAO, 2023), uso que deve aumentar nos próximos anos diante do cenário crescente da população e demanda alimentos (Crist *et al.*, 2017; Bolfe *et al.*, 2020).

O Brasil atualmente é um dos maiores produtores mundiais de grãos e ocupa posição de destaque no uso de insumos químicos, sendo responsável, por cerca de 8% do consumo global de fertilizantes, ocupando a quarta posição, atrás da China, Índia e dos Estados Unidos (Brasil, 2021a). O principal nutriente aplicado no Brasil é o nitrogênio (37% do consumo total de nutrientes), seguido por fósforo (33%), e potássio (29%) (IFA, 2023). As culturas de soja, milho e cana-de-açúcar consomem mais de 73% do consumo de fertilizantes no país (Brasil, 2021a).

De acordo com o último levantamento realizado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), o Brasil consumiu um total de 720,87 mil toneladas de agrotóxicos no ano de 2021, um aumento de 5% em relação ao ano anterior. Os ingredientes ativos mais comercializado no país são os herbicidas, sendo

o glifosato e seus sais, o primeiro do *ranking*. No grupo dos inseticidas o acefato é o mais usado e entre os fungicidas, o mancozebe é o mais utilizado (IBAMA, 2023).

Embora a atividade agrícola seja predominante no Brasil há poucas informações sobre a qualidade das águas superficiais e subterrânea no que se refere a avaliação química de agrotóxicos e fertilizantes. Nesse sentido, há intensa demanda pela implementação de estratégias de conscientização sobre os perigos ambientais do uso indiscriminado de agrotóxicos e a implementação de programas de monitoramento de resíduos de agrotóxicos, em geral, é necessária, bem como o desenvolvimento de métodos analíticos para determinar agrotóxicos em água (Souza *et al.*, 2023).

O Distrito Federal (DF), possui alta densidade populacional e, apesar de ser uma unidade da federação com forte atividade econômica na área de serviços, possui áreas rurais e uma agricultura local diversificada, que engloba diferentes culturas e sistemas de produção (CODEPLAN, 2019; Almeida *et al.*, 2017).

Uma das preocupações, porém, é o uso inadequado de agrotóxicos e fertilizantes, que pode aumentar o custo da produção e o potencial de degradação ambiental (Gondwe *et al.*, 2020). Os recursos hídricos podem ser impactados pelo escoamento superficial e da lixiviação (Ribeiro *et al.*, 2007; Solomon *et al.*, 2010), podendo ocasionar eutrofização, entre outros eventos, que levam a perda da biodiversidade e serviços ecossistêmicos (Deru *et al.*, 2023; Eliasson *et al.*, 2023).

Nesse contexto, o presente trabalho visou contribuir com informações sobre a qualidade dos recursos hídricos na Bacia Hidrográfica do Rio Preto (BHRP), que inclui a Unidade Hidrográfica do Alto Rio Jardim (UH-35), área com intensa atividade agrícola no DF, avaliando indicadores do uso de fertilizantes, fósforo total, e os íons dissolvidos nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), amônio (NH_4^+), fosfato (PO_4^{3-}) e potássio (K^+), desenvolver e validar métodos e determinar os níveis de agrotóxicos em água, empregando a técnica da Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas em Série, do inglês *Liquid Chromatography coupled to Tandem Mass Spectrometry* (LC-MS/MS).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Bacia Hidrográfica do Rio Preto, Unidade Hidrográfica do Alto Rio Jardim e a expansão do agronegócio

O Brasil se caracteriza sobretudo como um país exportador de produtos agrícolas (Maranhão *et al.*, 2019). Considerando o desempenho da economia brasileira nos últimos cinquenta anos, o setor agropecuário foi a atividade econômica que mais cresceu no Brasil e representou o total de 24,8% do Produto Interno Bruto (PIB) nacional em 2022 (CNA, 2023). Entre os principais fatores que coloca o Brasil entre as principais potências agrícolas mundiais estão os avanços tecnológicos vivenciada no país a partir da segunda metade do século XX, e a expansão da fronteira agrícola para o interior do território (Cattelan *et al.*, 2018; Freitas *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2022).

A produção de grãos no Brasil no ciclo 2022/23 está estimada em 312,5 milhões de toneladas, e representa alta de 15% quando comparada com a temporada 2021/22 (CONAB, 2023). Estima-se que em 2050, o crescimento da produção agrícola brasileira seja da ordem de 40% para atender a demanda global, considerando as estimativas de crescimento populacional (Brasil, 2021a), sendo necessário o uso de insumos químicos para atender essa demanda.

O Distrito Federal, situado na região Centro-Oeste do país, onde é localizado a capital federal do Brasil, Brasília, recebe investimentos na área desenvolvimento agrícola que são importantes ferramentas para difusão do agronegócio para outras regiões brasileiras (Silva, 2018). Abriga a sede da Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias (EMBRAPA), e outras 5 unidades descentralizadas, além do Serviço de Assistência Técnica e Extensão Rural (EMATER).

Segundo os dados do Instituto de Pesquisa e Estatística do Distrito Federal (IPEDEF), o setor agropecuário é o de menor participação na economia brasiliense, mas cresceu 52,7% de 2011 a 2020, com média anual de 4,3%, totalizando R\$ 1,624 bilhão de valor adicionado bruto em 2020. No âmbito nacional, o setor evoluiu 4,2% entre 2019 e 2020, acumulando alta de 30,5% (IPEDEF, 2022).

Recentemente, o DF foi destaque na produção de soja, com produtividade média 3.720 quilos por hectare, na safra 2020/2021, sendo a unidade da federação com maior

produção de área plantada (CONAB, 2022). Na porção leste do território do DF (Figura 1) estão localizadas as Regiões Administrativas de Planaltina e Paranoá, responsáveis pela maior parte da produção de grãos como soja e milho no DF com uso expressivo de pivôs centrais de irrigação (Borges *et al.*, 2007; CODEPLAN, 2019; Salles *et al.*, 2018; EMATER-DF, 2021) e uso de fertilizantes e agrotóxicos.

A Bacia Hidrográfica do Rio Preto (BHRP), localizada na região leste do DF (Figura 1), é uma região de uso predominantemente agrícola, e inclui a Unidade Hidrográfica do Alto Rio Jardim (UH-35), que possui poços piezométricos instalados para realização do monitoramento das águas subterrâneas.

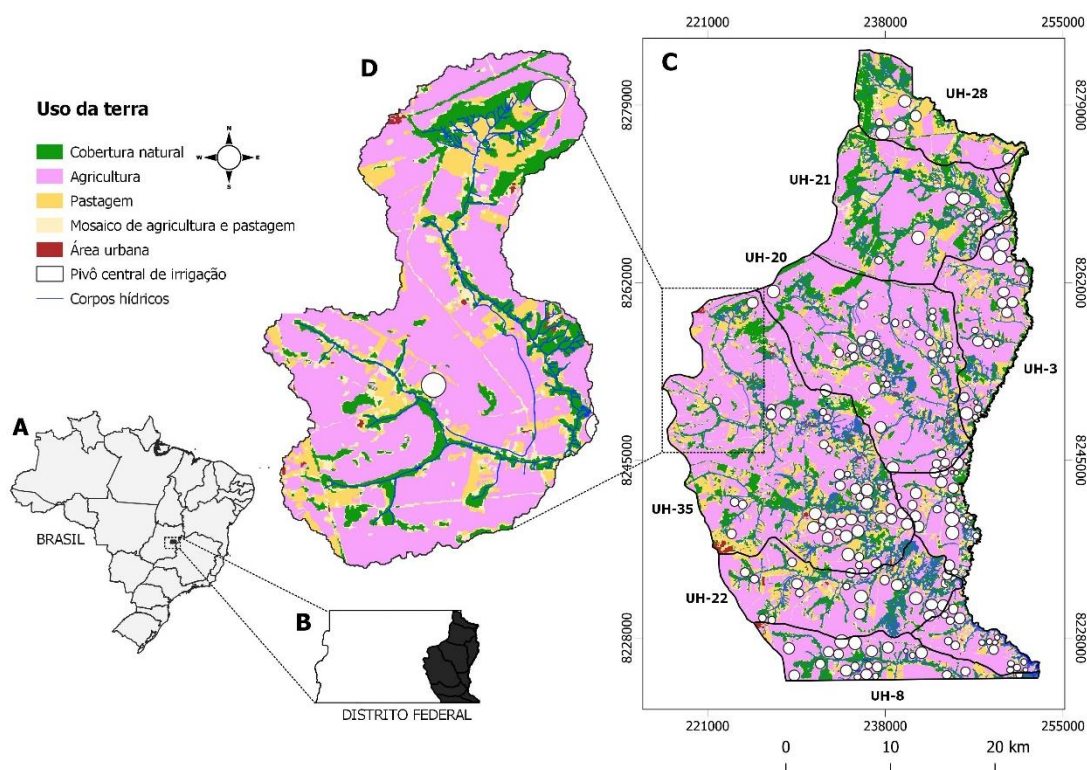


Figura 1. (A, B) Localização da Bacia Hidrográfica do Rio Preto (BHRP) no Distrito Federal (DF). (C) Indica as unidades hidrográficas (HU). (D) Unidade Hidrográfica do Alto Rio Jardim (HU-35). Preparado usando MapBiomas (2022) e SIEG (2015).

A UH-35, possui a área de drenagem corresponde ao total de 104,86 km², constituindo basicamente de áreas úmidas, nascentes e rios com pequeno volume d'água.

É afluente da BHRP, que faz parte da bacia hidrográfica do Paracatu, que gera energia por meio da Usina Hidrelétrica de Queimados, no estado de Minas Gerais, e chega ao Rio São Francisco um dos mais importantes cursos d'água do Brasil e da América do Sul (Pires *et al.*, 2015; Lima *et al.*, 2014).

2.2. Fertilizantes

A crescente demanda por alimentos e o domínio de técnicas de síntese de nutrientes a partir da Revolução Industrial estimularam a utilização de fertilizantes industriais em detrimento de fontes orgânicas de nutrição vegetal (Miao *et al.*, 2011). Introduzir, principalmente, N, P e K no solo a partir de fertilizantes industriais significou superar um fator limitante à produtividade primária e, conseqüentemente, iniciar um processo de alteração antrópica na ciclagem desses nutrientes (Steffen *et al.*, 2015).

A principal função dos fertilizantes é repor o solo com elementos retirados em cada colheita, com a finalidade de manter ou mesmo ampliar o seu potencial produtivo (De Ridder *et al.*, 1990; Timsina, 2018). Os componentes dos fertilizantes podem ser divididos em categorias conforme a quantidade ou proporção: macronutrientes primários (N, P, K); macronutrientes secundários (carbono, hidrogênio, oxigênio, cálcio, magnésio e enxofre) e micronutrientes (boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco, sódio, silício e cobalto) (Reetz-Jr., 2016).

Os macronutrientes primários são absorvidos em grandes quantidades pelas plantas, geralmente fornecidos às plantas na forma de misturas ou formulações, pertencentes ao grupo NPK. Os demais macronutrientes e micronutrientes, apesar da importância biológica, não têm valorização comercial e expressão econômica significativas na indústria de fertilizantes, por serem utilizados em quantidades muito pequenas (Dias e Fernando, 2005).

Globalmente, a aplicação de fertilizantes nitrogenados aumentou rapidamente e espera-se um aumento de quatro a cinco vezes até 2050, com dois terços dessa aplicação em países em desenvolvimento (Nadarajan e Sukumaran, 2021; Sanullah *et al.*, 2022). No Brasil, o consumo de fertilizantes nitrogenados sintéticos vem crescendo substancialmente ao longo dos anos: em 2019, o consumo foi de 4.691.273 toneladas, um

aumento de 1.698% em relação a 1970. Atualmente a região Centro-Oeste é responsável pelo consumo de 32% desses fertilizantes (Brasil, 2021; Cunha-Zeri *et al.*, 2022).

O uso global de fertilizantes a base de fósforo (P) aumentou de 4,6 milhões de toneladas em 1961 para aproximadamente 21 milhões de toneladas em 2015, sendo estimados um consumo de 22 a 27 milhões de toneladas de P por ano até 2050 para terras agrícolas e um adicional de 4 a 12 milhões de toneladas por ano para pastagens (Bindraban *et al.*, 2020). No Brasil, o consumo de fertilizantes fosfatados em 2019 foi de 5,2 milhões de toneladas. A produção brasileira não supre a demanda nacional e a dependência externa em 2020 em nutrientes de P foi de 72%. A região Centro-Oeste é responsável por cerca de 40% do consumo nacional de fosfatados (Brasil, 2021a).

O potássio (K) constitui um nutriente vital para as plantas e é amplamente requisitado na agricultura. Juntamente com o nitrogênio, é o elemento absorvido em maiores proporções pelas plantas (Souza-Junior *et al.*, 2022). Para os solos do Cerrado, a adubação adequada com K é essencial para a produção agrícola devido à alta demanda por culturas (Ferreira *et al.*, 2022). Estudos mostram uma perda de K^+ por parte de cultivares de soja, evidenciando que na maior parte do Brasil, as substituições de K^+ ultrapassam a real necessidade das plantas (Filippi *et al.*, 2021). Apesar da alta probabilidade de perdas por lixiviação, o K^+ tem sido objeto de menor foco em comparação com outros nutrientes, não estando previstos Valores Máximos Permitidos (VPMs) para o íon nas legislações brasileiras de água (Brasil, 2005; Brasil, 2008).

O uso de tecnologias e suporte técnico em áreas rurais tem o potencial de aumentar o manejo dos recursos naturais e reduzir o uso de fertilizantes, minimizando seu impacto ambiental (Bolfé *et al.*, 2020). Alternativas de adaptação e mitigação dos impactos negativos decorrentes do uso de fertilizantes são necessárias para enfrentar o desafio da segurança alimentar e proteção ambiental (Howarth *et al.*, 2012; Brasil, 2021a). Algumas propostas incluem mudanças na dieta humana (Houben *et al.*, 2020), substituindo a carne bovina por outras fontes de proteína para reduzir a demanda por ração animal e reduzir os fluxos de nutrientes em países com produção intensiva de ruminantes (Ripple *et al.*, 2014; Shepon *et al.*, 2018).

Outras alternativas envolvem o incentivo à produção de fertilizantes de liberação lenta e controlada para reduzir as perdas e, conseqüentemente, a taxa e frequência de

aplicação (Kanter *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2019; Fertahi *et al.*, 2020). Além disso, o uso de fertilizantes solúveis em água, NPKs líquidos e bioestimulantes vegetais permite alcançar altos níveis de eficiência no uso de nutrientes e o uso de microrganismos para ajudar a fixar o nitrogênio do ar ou aumentar a disponibilidade de nutrientes confinados no solo ou na rizosfera (GlobalFest, 2022); aplicação de nanofertilizantes altamente solúveis e menos ecotóxicos (Kumar *et al.*, 2023); a combinação de fertilizante sintético e orgânico que melhora a fertilidade do solo e diminui a acidificação (Diacono *et al.*, 2010); e a possibilidade de direcionar os nutrientes das Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) para reaproveitamento na agricultura (Sasabuchi *et al.*, 2023).

Ações no âmbito internacional propõem uma “Estrutura Global de Administração de Nutrientes 4Rs (*Right Nutrient Source, at the Right Rate, at the Right Time, in the Right Place*) que diz respeito à seleção adequada da fonte de nutrientes, taxa, tempo e local de aplicação do fertilizante. Outras diretrizes foram desenvolvidas pela indústria de fertilizantes como um processo para orientar as Melhores Práticas de Manejo de Fertilizantes (BMP) (Johnston *et al.*, 2014). O uso inadequado de fertilizantes é uma preocupação recorrente na literatura, não só no Brasil (Soares *et al.*, 2009; Sanches *et al.*, 2021; Eliassom *et al.*, 2023), mas também em outros países (Miao *et al.*, 2011; Withers *et al.*, 2014; Krasilnikov *et al.*, 2022; Liu *et al.*, 2021; Savci, 2012)

O uso excessivo de fertilizantes provoca a acumulação dos nutrientes no solo que causam poluição na água, solo e atmosfera (Ribeiro *et al.*, 2007; Steffen *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2017). Alguns autores consideram que a expansão da agricultura convencional (monocultura em larga escala) seja um dos principais vetores de perda de nutrientes do solo para os ecossistemas aquáticos e a atmosfera (Lu e Tian, 2017). Essas perdas podem decorrer de inadequações na escolha do tipo de fertilizante, bem como da taxa, tempo e local de aplicação. Tais problemas resultam especialmente da não consideração de características fisiográficas (clima, material parental, topografia e biota potencial) e do tipo de cultura para o manejo dos fertilizantes (IFA, 2009).

No Brasil, o Plano de Agricultura de Baixo Carbono (ABC), lançado em 2012 (Brasil, 2012), estimula mudanças dos sistemas de produção convencionais para sistemas que adotem práticas conservacionistas no manejo do solo (Prado *et al.* 2022). Dentre algumas ações do Plano está a ampliação de área de aplicação da Fixação Biológica do

Nitrogênio (FBN) com objetivo de reduzir o uso do N de origem fóssil, e também a ampliação da área de Sistema Plantio Direto (SPD) que consiste em manter os resíduos da cultura no solo para aumentar a decomposição de matéria orgânica e consequentemente, a nutrição natural. Em 2021 um novo ciclo do Plano ABC foi lançado, com escopo mais amplo e forte estímulo da inovação tecnológica com metas até 2030 (Brasil, 2021a).

Em águas continentais, o excesso de N e P causam eutrofização, e em zonas costeiras o efeito direto da disponibilidade de N e P são as marés vermelhas (Howarth *et al.*, 2012). Em ecossistemas aquáticos, a poluição por fertilizantes é uma das principais ameaças para integridade ecológica dos estuários e ecossistemas marinhos e ecossistemas continentais (Diacono e Montemurro, 2010, Sodré, 2012). A produção de algas em função do excesso de nutriente em ambientes aquáticos leva a hipóxia, que desencadeia na morte de invertebrados e peixes nas áreas afetadas (Howarth *et al.*, 2012).

2.3. Agrotóxicos

O acelerado aumento da população humana e do consumo de alimentos *per capita* resultou na demanda crescente por alimentos e rações que gera pressão para os meios de produção agrícola (Barão *et al.*, 2019). Medidas para aumentar a produção agrícola, a fim de garantir a segurança alimentar são fundamentais. Reduzir a perda de culturas devido a danos causados por pragas é uma das principais tarefas e o uso de agrotóxicos tornou um componente importante dos sistemas agrícolas mundiais durante o último século, permitindo um notável aumento no rendimento das colheitas e na produção de alimentos (Wang *et al.*, 2022b).

Os agrotóxicos são usados há muito tempo para controlar pragas e doenças na agricultura (Solomon *et al.*, 2010). Em 2500 a.C, os sumérios usaram compostos de enxofre para controle de insetos. Mais tarde, as sementes foram tratadas por agricultores chineses com substâncias orgânicas naturais para proteção contra insetos, ratos e pássaros, enquanto compostos inorgânicos de mercúrio e arsênico além do uso na agricultura foram usados para controlar os piolhos do corpo. Em 1939, o reconhecimento das notáveis propriedades inseticidas do DDT, e de outros hidrocarbonetos clorados, incluindo aldrin,

endrin, heptacloro e endrin, levaram ao uso intensivo destes produtos na agricultura (Pretty e Bharucha, 2019). Devido à persistência química e bioacumulação nos organismos, com grande impacto no meio ambiente, a maioria destes compostos organoclorados foram proibidos para uso na agricultura no mundo todo, e hoje são considerados contaminantes ambientais, incluídos na lista de Poluentes Orgânicos Persistentes (Solomon *et al.*, 2010).

Os agrotóxicos são produzidos para causar danos a organismos vivos e são lançados no meio ambiente, onde vários organismos não alvo e o ambiente em geral, incluindo a água podem ser expostos a estas substâncias através de vários processos como por exemplo: lixiviação, escoamento superficial, dispersão, deposição, poeira, deriva, volatilização e deriva de *spray* (Rebelo e Caldas, 2014).

Os agrotóxicos podem ser classificados com base no organismo-alvo pretendido, como inseticidas (para controlar insetos e outros artrópodes), herbicidas (plantas daninhas), fungicidas (fungos), nematicidas (nematóides), raticidas (para controlar ratos e outros roedores) e acaricidas (ácaros), além de desfolhantes, desseccantes, fumigantes, e reguladores de crescimento vegetal (Singh *et al.*, 2020).

Os agrotóxicos também podem ser classificados como: (i) não sistêmicos (onde o agrotóxico está em contato direto com a praga e permanece apenas no exterior da planta), (ii) sistêmicos (onde o agrotóxico é absorvido pela planta através de sua folhagem ou folhas e age somente após uma parte da planta ser consumida pela praga), (iii) de amplo espectro (de natureza não seletiva e usado para várias pragas em geral), (iv) corretivo (aplicado após a ocorrência do dano por pragas) e (v) preventivo (aplicados para interromper a perda antes que ela comece) (Zhang *et al.*, 2011)

De acordo com a classe química, os agrotóxicos podem ser classificados em organofosforados, neonicotinóides, piretróides, triazóis, entre outros. Subcategorias dos agrotóxicos podem ser definidas também por características químicas compartilhadas ou qualidades comuns que seriam úteis ao conduzir uma avaliação de exposição. Por exemplo, agrotóxicos organofosforados uma vez liberados no meio ambiente tendem a se degradar de forma relativamente rápida por meio de reações de hidrólise (EPA, 2023).

Os primeiros inseticidas organofosforados, como o paration e o malation, começaram a serem comercializados no século XX (Santos *et al.*, 2007), alguns

considerados tóxicos para os mamíferos, mas todos se degradando rapidamente no ambiente em compostos secundários não tóxicos. As gerações posteriores de compostos incluíram os carbamatos e os piretróides sintéticos, ambos com menor toxicidade para os seres humanos, herbicidas e fungicidas modernos e, recentemente, os neonicotinóides que são quimicamente semelhantes à nicotina (Martins *et al.*, 2007; Pretty e Bharucha, 2019).

O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas mundiais e também um dos três maiores consumidores de agrotóxicos (Rembiscchevski e Caldas, 2018, Brasil, 2021b). A Tabela 1 apresenta os 10 ingredientes ativos mais comercializados no país em 2021, bem como suas respectivas classes e as principais culturas onde são utilizados.

Tabela 1. Os dez ingredientes ativos agrotóxicos mais vendidos no Brasil em 2021.

Ranking	Ingrediente ativo	Vendas (ton.)	Classe	Cultura onde é utilizado
1º	Glifosato e seus sais	219.585,51	Herbicida	Algodão, arroz, cacau, café, cana-de-açúcar, feijão, milho, soja, trigo e outros
2º	2,4-D	62.165,70	Herbicida	Algodão, arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, cevada, milho, soja, sorgo e trigo e outros
3º	Mancozebe	50.340,249	Fungicida	Arroz, algodão, cana-de-açúcar, trigo, soja, milho, batata, café, feijão, fumo e outros.
4º	Clorotalonil	38.320,40	Fungicida	Algodão, batata, café, milho, soja, feijão, mandioca, manga, sorgo e outros
5º	Atrazina	37.298,57	Herbicida	Abacaxi, cana-de-açúcar, gramado, milho, pastagem, soja, sorgo e outros
6º	Acefato	35.856,00	Inseticida e acaricida	Algodão, batata, citros, feijão, melão, milho, soja, tomate, cenoura e outros
7º	Malationa	13.291,23	Inseticida e acaricida	Algodão, arroz, café, feijão, milho, soja, sorgo, tomate, trigo, cacau e outros
8º	Cletodim	9.750,70	Herbicida	Algodão, arroz, café, cana-de-açúcar, centeio, citros, milho, soja e outros
9º	Enxofre	9.434,95	Acaricida e fungicida	Abacaxi, abobrinha, café, dendê, eucalipto, feijão, milho, soja e outros.
10º	S-metolacoloro	9.374,02	Herbicida	Algodão, arroz, centeio, cevada, dendê e outros.

Fonte: Adaptado de IBAMA (2023), ANVISA (2023).

2.4. Legislação brasileira sobre fertilizantes e agrotóxicos

O Brasil possui duas resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA): a Resolução nº 357 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água superficiais de acordo com os usos, e a Resolução nº 396 de abril de 2008 que classifica as águas subterrâneas (Brasil, 2005; Brasil, 2008). Essas normas preveem limites máximos para parâmetros físicos e químicos e teores microbiológicos na água para diferentes usos.

2.4.1. Fertilizantes

Os fertilizantes estão definidos conforme a Lei 6.894 como “*substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes vegetais*” (Brasil, 1980). A Lei foi posteriormente regulamentada pelo Decreto 4.954 (Brasil, 2004), que descreve e diferencia vários tipos de fertilizantes conforme descritos no Quadro 1.

Quadro 1. Diferentes tipos de fertilizantes descritos na legislação brasileira.

Denominações	Descrição
Fertilizante mineral	Produto de natureza fundamentalmente mineral, natural ou sintética, obtido por processo físico, químico ou físico-químico, fornecedor de um ou mais nutrientes de plantas
Fertilizante orgânico	Produto de natureza fundamentalmente orgânica, obtido por processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, natural ou controlado, a partir de matérias-primas de origem industrial, urbana ou rural, vegetal ou animal, enriquecido ou não de nutrientes minerais.
Fertilizante mononutriente	Produto que contém um só dos macronutrientes primários
Fertilizante binário	Produto que contém dois macronutrientes primários
Fertilizante ternário	Produto que contém os três macronutrientes primários
Fertilizante com outros macronutrientes	Produto que contém os macronutrientes secundários, isoladamente ou em misturas destes, ou ainda com outros nutrientes
Fertilizante com micronutrientes	Produto que contém micronutrientes, isoladamente ou em misturas destes, ou com outros nutrientes
Fertilizante mineral simples	Produto formado, fundamentalmente, por um químico, contendo um ou mais nutrientes de plantas
Fertilizante mineral misto	Produto resultante da mistura física de dois ou mais fertilizantes minerais
Fertilizante mineral complexo	Produto formado de dois ou mais compostos químicos, resultante da reação química de seus componentes, contendo dois ou mais nutrientes
Fertilizante orgânico simples	Produto natural de origem vegetal ou animal, contendo um ou mais nutrientes de plantas
Fertilizante orgânico misto	Produto de natureza orgânica, resultante da mistura de dois ou mais fertilizantes orgânicos simples, contendo um ou mais nutrientes de plantas
Fertilizante orgânico composto	Produto obtido por processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, natural ou controlado, a partir de matéria-prima de origem

Denominações	Descrição
	industrial, urbana ou rural, animal ou vegetal, isoladas ou misturadas, podendo ser enriquecido de nutrientes minerais, princípio ativo ou agente capaz de melhorar suas características físicas, químicas ou biológicas.
Fertilizante organomineral	Produto resultante da mistura física ou combinação de fertilizantes minerais e orgânicos.

Fonte: Adaptado de Brasil (2004).

De acordo com a Resolução CONAMA nº 357/2005 a concentração de compostos nitrogenados e de fósforo varia de acordo com o uso da água, conforme apresentado na Tabela 2. A Tabela 3 mostra os VMPs de compostos nitrogenados para águas subterrâneas. Informações relacionadas aos compostos fosfatados e potássicos não são incluídas nessa Resolução.

Tabela 2. Valores máximos permitidos (VMPs) para compostos nitrogenados e de fósforo total previstos na resolução CONAMA nº 357/05 para águas superficiais.

Classe	VMP (mg L ⁻¹) para compostos nitrogenados (expresso em N)	VMP (mg L ⁻¹) para Fósforo total
Especial	Nitrato: 10,0 Nitrito: 1,0 Nitrogênio amoniacal total: 3,7 para pH ≤ 7,5 2,0 para 7,5 < pH ≤ 8,0 1,0 para 8,0 < pH ≤ 8,5 0,5 para pH > 8,5	Fósforo total: ambiente lântico: 0,020; ambiente intermediário: 0,025 Fósforo total (ambiente lântico e tributários de ambientes intermediários): 0,1
Classe 1	Aplicam-se às mesmas condições da Classe Especial	Fósforo total: ambiente lântico: 0,030; ambiente intermediário: 0,050 Fósforo total (ambiente lântico e tributários de ambientes intermediários): 0,1
Classe 2	Nitrato: 10,0; Nitrito: 1,0; Nitrogênio amoniacal total: 13,3, para pH ≤ 7,5 5,6, para 7,5 < pH ≤ 8,0 2,2, para 8,0 < pH ≤ 8,5 1,0, para pH > 8,5	Fósforo total: ambiente lântico: 0,05; ambiente intermediário: 0,075 Fósforo total (ambiente lântico e tributários de ambientes intermediários): 0,15
Classe 4	Nitrato: 10,0; Nitrito: 1,0; Nitrogênio amoniacal total: 3,7 para pH ≤ 7,5 2,0 para 7,5 < pH ≤ 8,0 1,0 para 8,0 < pH ≤ 8,5 0,5 para pH > 8,5	Fósforo total: ambiente lântico: 0,020; ambiente intermediário: 0,025 Fósforo total (ambiente lântico e tributários de ambientes intermediários): 0,1

Fonte: Adaptado de (Brasil (2005)).

Tabela 3. Valores Máximos Permitidos de compostos nitrogenados de acordo com a Resolução Conama nº 396/08 para águas subterrâneas, em mg L⁻¹.

	Consumo humano	Consumo animal	Irrigação	Recreação
NO ₃ -N	10	90	-	10
NO ₂ -N	1	10	1	1

Fonte: Adaptado de Brasil (2008).

2.4.2. Agrotóxicos

Os agrotóxicos no Brasil são regidos pela Lei nº 7.802 de 11 de julho de 1989, regulamentada pelo Decreto nº 4.074 de 4 de janeiro de 2002, que estabelece em seu artigo 1º as definições para agrotóxicos e afins:

Art. 1º

[...]

IV - são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (Brasil, 2002).

[...]

XLIV- substância ou mistura de substâncias remanescente ou existente em alimentos ou no meio ambiente decorrente do uso ou da presença de agrotóxicos e afins, inclusive, quaisquer derivados específicos, tais como produtos de conversão e de degradação, metabólitos, produtos de reação e impurezas, consideradas toxicológica e ambientalmente importantes (Brasil, 2002).

O registro de agrotóxicos no Brasil é realizado mediante avaliação de três esferas governamentais: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Ministério do Meio Ambiente, por meio do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos

Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), e o Ministério da Saúde (MS), por meio da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Cabe ao MAPA avaliar a eficiência agronômica do produto no campo e registrar o produto agrotóxico, ao IBAMA avaliar os impactos do agrotóxico no meio ambiente e em outros organismos vivos, e à ANVISA avaliar e classificar a toxicidade do produto, estabelecendo o Limite Máximo de Resíduo (LMR) no alimento, a Ingestão Diária Aceitável (IDA) e a classificação toxicológica dos produtos formulados (Brasil, 2002). No total, 652 agrotóxicos, seus componentes e afins estavam registrados no Brasil em 2022 (MAPA, 2023).

No Brasil, a Portaria nº 888 do Ministério da Saúde, publicada em 07 de maio de 2021 estabelece critérios e procedimentos para monitoramento de fertilizantes e agrotóxicos na água para os Prestadores de Serviços de Abastecimento de Água (PSAA) e sistemas municipais. Esta Portaria estabelece Valor Máximo Permitido (VMP) de 10 mg L⁻¹ N para Nitrato (NO₃-N) e de 1 mg L⁻¹ N para Nitrito (NO₂-N) (Brasil, 2021b), e VMP para 40 agrotóxicos que devem ser monitorados na água para consumo humano (Tabela 4).

Tabela 4. VMP de agrotóxicos estabelecidos na Portaria nº 888/2021 para água potável.

Parâmetro	CAS ⁽¹⁾	VMP (µg L ⁻¹)
2,4 D	94-75-7	30
Alacloro	15972-60-8	20
Aldicarbe + Aldicarbesulfona +Aldicarbesulfóxido	116-06-3 (aldicarbe) 1646-88-4(aldicarbesulfona) 1646-87-3 (aldicarbe sulfóxido)	10
Aldrin + Dieldrin	309-00-2 (aldrin) 60-57-1 (dieldrin)	0,03
Ametrina	834-12-8	60
Atrazina + S-Clorotriazinas (Deetil- Atrazina - Dea, Deisopropil-Atrazina - Dia e Diaminoclorotriazina -Dact)	1912-24-9 (Atrazina) 6190-65-4 (Deetil-Atrazina - Dea) 1007-28-9 (Deisopropil-Atrazina - Dia) 3397-62-4 (Diaminoclorotriazina -Dact)	2,0
Carbendazim	10605-21-7	120
Carbofurano	1563-66-2	7
Ciproconazol	94361-06-5	30
Clordano	5103-74-2	0,2
Clortalonil	1897-45-6	45
Clorpirifós + clorpirifós-oxon	2921-88-2 (clorpirifós) 5598-15-2 (clorpirifósoxon)	30,0

Parâmetro	CAS⁽¹⁾	VMP (µg L⁻¹)
DDT+DDD+DDE	50-29-3 (p,p'-DDT) 72-54-8 (p,p'-DDD) 72-55-9 (p,p'-DDE)	1
Difenoconazol	119446-68-3	30
Dimetoato + Ometoato	60-51-5 (Dimetoato) 1113-02-6 (Ometoato)	1,2
Diuron	330-54-1	20
Epoxiconazol	135319-73-2	60
Fipronil	120068-37-3	1,2
Flutriafol	76674-21-0	30
Glifosato + AMPA	1071-83-6 (glifosato) 1066-51-9 (AMPA)	500
Hidroxi-Atrazina	2163-68-0	120,0
Lindano (gama HCH)	58-89-9	2
Malationa	121-75-5	60
Mancozebe + ETU	8018-01-7 (Mancozebe) 96-45-7 (ETU)	8
Metamidofós + Acefato	10265-92-6 (Metamidofós) 30560-19-1 (Acefato)	7
Metolacloro	51218-45-2	10
Metribuzim	21087-64-9	25
Molinato	2212-67-1	6
Paraquate	4685-14-7	13
Picloram	1918-02-1	60
Profenofós	41198-08-7	0,3
Propargito	2312-35-8	30
Protioconazol + ProticonazolDestio	178928-70-6 (Protioconazol) 120983-64-4 (ProticonazolDestio)	3
Simazina	122-34-9	2
Tebuconazol	107534-96-3	180
Terbufós	13071-79-9	1,2
Tiametoxam	153719-23-4	36
Tiodicarbe	59669-26-0	90
Tiram	137-26-8	6
Trifluralina	1582-09-8	20

(1) CAS, número de referência de compostos e substâncias químicas adotado pelo Chemical Abstract Service. Fonte: Adaptado de (Brasil, 2021b).

Além da legislação do MS, a Secretária de Estado da Saúde do Rio Grande do Sul (SES/RS), publicou a Portaria nº 320 de 28 de abril de 2014 estabelecendo que os serviços

de abastecimento de água passem a analisar a presença dos agrotóxicos considerando as especificidades do uso agrícola no Estado (SES/RS, 2014), de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5. VMP para agrotóxicos em água potável no Estado do Rio Grande do Sul de acordo com a Portaria da SES/RS 320.

Parâmetro	CAS ⁽¹⁾	VMP (µg L ⁻¹)
Abamectina	71751-41-2	12
Acefato+ Metamidofós	30560-19-1 (acefato) 10265-92-6 (metamidofós)	4,8
Bifentrina	82657-04-3	120
Carbaril	63-25-2	18
Cianamida	420-04-2	12
Cipermetrina	52315-07-8	300
Ciproconazol	94361-06-5	60
Cletodim	99129-21-2	60
Clorimurom-etílico	90982-32-4	120
Clorotalonil	1897-45-6	180
Cresoxim-metil	143390-89-0	2400
Diazinona	333-41-5	12
Difenoconazole	119446-68-3	60
Diflubenzuron	35367-38-5	120
Dimetoato	60-51-5	12
Ditianona	3347-22-6	60
Epoxiconazol	135319-73-2	18
Etoxisulfuron	126801-58-9	240
Fenitrotiona	122-14-5	30
Fenoxaprop-p-etílico	71283-80-2	15
Fentiona	55-38-9	42
Fipronil	120068-37-3	1,2
Flutriafol	76674-21-0	60
Folpet	133-07-3	600
Fomesafem	72178-02-0	18
Gama-cialotrina	76703-62-3	6
Hidrazida maleica	123-33-1	1800
Imazetapir	81335-77-5	1500
Imidacloprido	138261-41-3	300
Indoxacarbe	173584-44-6	60
Iodosulfurom-metilico	144550-06-1	180
Ioxinil octanoato	3861-47-0	30

Parâmetro	CAS⁽¹⁾	VMP (µg L⁻¹)
Lambda-cialotrina	91465-08-6	30
Mesotriona	104206-82-8	30
Metalaxil-m (Mefenoxam)	70630-17-0	480
Metamitrona	41394-05-2	150
Metidationa	950-37-8	6
Metiram + Mancozebe (expresso em CS2)	9006-42-2 (metiram) 8018-01-7 (mancozebe)	180
Metsulfuron metil	74223-64-6	60
Picoxistrobina	117428-22-5	258
Tembotriona	335104-84-2	2,4
Tetraconazol	112281-77-3	30
Tiametoxam	153719-23-4	120
Tiodicarbe	59669-26-0	180
Tiofanato-metilico + Carbendazim + Benomil - (expresso em carbendazim)	23564-05-8 (tiofanato-metilico) 10605-21-7 (carbendazim) 17804-35-2 (benomil)	120
Triciclazol	41814-78-2	180

(1) CAS, número de referência de compostos e substâncias químicas adotado pelo Chemical Abstract Service. Fonte: Adaptado de (SES/RS, 2014).

A Tabela 6 apresenta os VMP de agrotóxicos de acordo com a Resolução n° 357/2005.

Tabela 6. VMP de agrotóxicos estabelecidos na Resolução CONAMA n° 357/05 para águas superficiais.

PARÂMETRO	VMP (µg/L⁻¹)	PARÂMETRO	VMP (µg/L⁻¹)
2,4 D + 2,4,5 T	30	Glifosato + AMPA	500
Alaclor	20	Lindano (γ-BHC)	2
Aldicarbe + Aldicarbe sulfona + Aldicarbe sulfóxido	10	Metolacoloro	10
Aldrin e dieldrin	0,03	Metoxicloro	20
Atrazina	2	Molinato	6
Carbendazim + benomil	120	Pendimetalina	20
Carbofurano	7	Pentaclorofenol	9
Clordano	0,2	Permetrina	20
DDT + DDD + DDE	1	Propanil	20
Endossulfan	20	Simazina	2
Endrin	0,6	Trifluralina	20

Fonte: Adaptado de (Brasil, 2005).

Os parâmetros com maior probabilidade de ocorrência em águas subterrâneas, seus respectivos VMP e os Limites de Quantificação Praticáveis (LQP) previstos na Resolução CONAMA nº 396/08 são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. VMP máximo estabelecido na Resolução Conama nº 396/08 para águas subterrâneas e os Limites de Quantificação Praticáveis (LQP), em $\mu\text{g L}^{-1}$

Parâmetro	Consumo humano	Consumo animal	Irrigação	Recreação	LQP
Alaclor	20	-	-	3	0,1
Aldicarb +ald. Sulfona+ald. Sulfóxido	10	11	54,9	-	3 para cada
Aldrin +Dieldrin	0,03	-	-	1	0,005 para cada
Atrazina	2	5	10	-	0,5
Bentazona	300	-	-	400	30
Carbofuran	7	45	-	30	5
Clordano (cis+trans)	0,2	-	-	6	0,01 para cada
Clorotalonil	30	170	5,8	-	0,1
Clorpirifós	30	24	-	2	2
2,4-D	30	-	-	100	2
DDT (p,p'- DDT + p,p'- DDE + p,p'- DDD)	2	-	-	3	0,01 para cada
Endosulfan II sulfato	-	-	40	0,02	-
Endrin	0,6	-	-	1	0,01
Glifosato + AMPA	500	280	0,13 (*); 0,06 (**); 0,04 (***)	200	30
Heptacloro epóxido	-	-	3	0,01	-
Hexaclorobezeno	1	0,52	-	-	0,01
Lindano (gama-BHC)	2	4	-	10	0,01
Malation	190	-	-	-	2
Metalacloro	10	50	28	800	0,1
Metoxicloro	20	-	-	-	0,1
Molinato	6	-	-	1	5
Pendimetalina	20	-	-	600	0,1
Pentaclorofenol	9	-	-	10	2
Permetrina	20	-	-	300	10
Propanil	20	-	-	1.000	10
Simazina	2	10	0,5	-	1
Trifuralina	20	45	-	500	0,1

*Taxa de irrigação $\leq 3500 \text{ m}^3/\text{ha}$; ** $3500 < \text{taxa de irrigação} \leq 7000 \text{ m}^3/\text{ha}$; *** $7000 < \text{taxa de irrigação} \leq 1200 \text{ m}^3/\text{há}$. Fonte: Adaptado de (Brasil, 2008).

O número de ingredientes ativos previstos na legislação atual é bastante limitado se comparado aos quase 400 ingredientes ativos aprovados para uso (ANVISA, 2023). Outro fato é que, grande parte dos compostos previstos na legislação brasileira já tiveram

o uso proibido na produção agrícola brasileira, como o aldrin, dieldrin, clordano, DDT, hexacloro e lindano (De Araújo *et al.*, 2022a).

Segundo dados do MAPA (Figura 2), o total de registros de produtos formulados de agrotóxicos, seus componentes e afins registrados no Brasil vem aumentando ao longo dos anos, chegando a 652 em 2022 (MAPA, 2023). Embora muitas mudanças e inovações surjam conforme a necessidade do mercado e são considerados extremamente relevantes no modelo de desenvolvimento da agricultura no País, é importante avaliar e legislar constantemente sobre possíveis contaminações ambientes diante do uso intenso e difuso destes produtos no Brasil (Freitas e Regino, 2020).

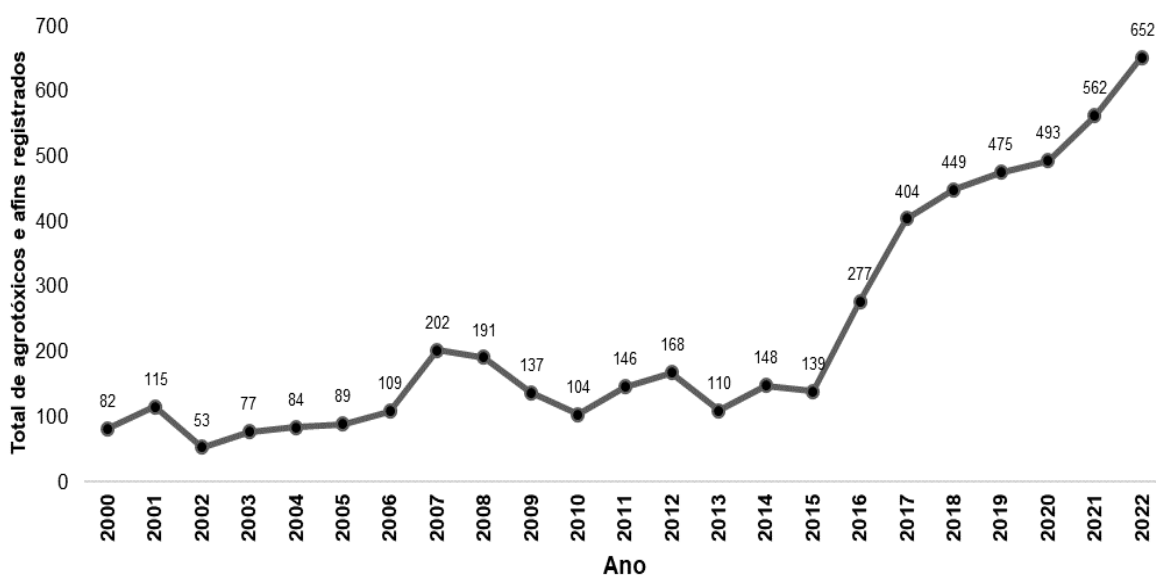


Figura 2. Número de produtos formulados de agrotóxicos registrados no Brasil desde 2000. Fonte: Adaptado de (MAPA, 2023).

Na classificação ambiental dos agrotóxicos registrados no Brasil, os produtos são enquadrados de acordo com a Portaria Normativa nº 84 (IBAMA, 1996), mostrado no Quadro 2. A classificação considera os parâmetros de potencial periculosidade ambiental, persistência, bioacumulação, transporte, toxicidade a diversos organismos, potencial carcinogênico, teratogênico e mutagênico e outros com base em instrumentos legais, como outras. Portarias e Instruções Normativas que foram construídas ao longo dos anos com intuito de aprimorar os critérios de avaliação (IBAMA, 2009).

Quadro 2. Classificação Toxicológica para Agrotóxicos de acordo com as diretrizes estabelecidas pelo IBAMA.

Classe de perigo	Descrição da classificação
I	Produto altamente perigoso ao meio ambiente
II	Produto muito perigoso ao meio ambiente
III	Produto perigoso ao meio ambiente
IV	Produto pouco perigoso ao meio ambiente

Fonte: Adaptado de IBAMA (1996).

A Figura 3 mostra a classificação ambiental dos agrotóxicos registrados no Brasil ao longo dos anos de 2000 e 2022. Atualmente a maior parte dos produtos registrados estão classificados na classe II, isto é, produto muito perigoso ao meio ambiente, seguido da classe III, produto perigoso.

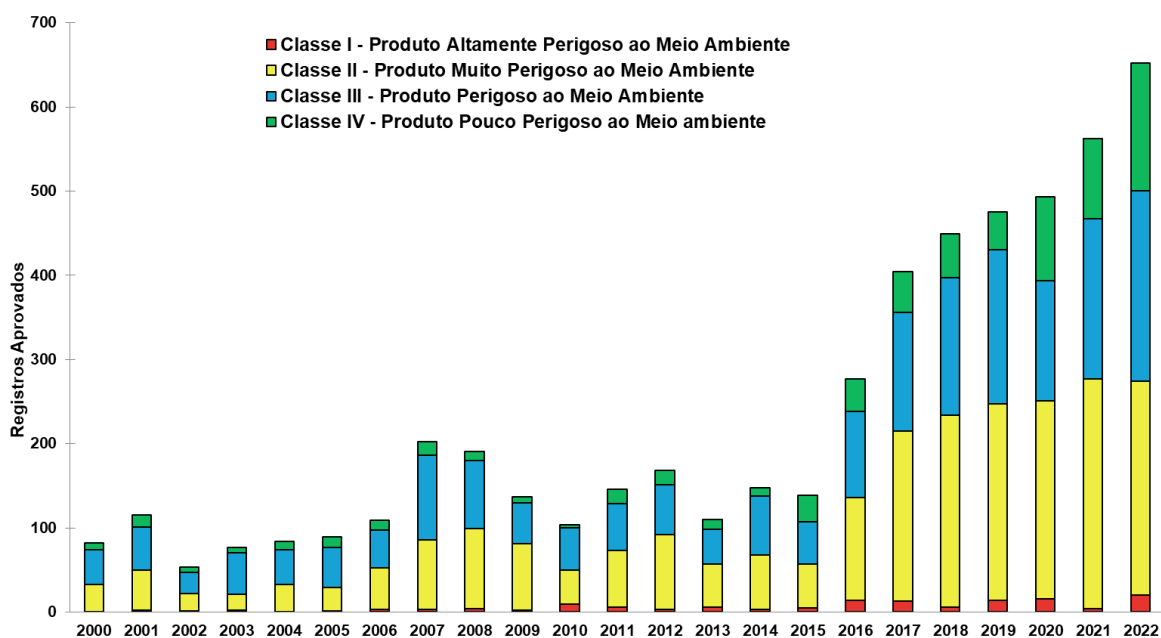


Figura 3. Classificações ambientais para os agrotóxicos, seus componentes e afins registrados no Brasil segundo IBAMA ao longo dos anos 2000 e 2022.

Fonte: Adaptado de (MAPA, 2023).

Com relação classificação de toxicidade à saúde humana, em 2019 a ANVISA aprovou a classificação toxicológica para os agrotóxicos seguindo o padrão do *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals* (GHS), alinhando com

a classificação internacional. O Quadro 3 mostra as classificações, e a faixa de indicação que deve constar no produto formulado, e o número de produtos classificados até 2019. Os produtos de origem biológica podem ser incluídos como “não classificado” (ANVISA, 2018; ANVISA, 2019). De acordo com a ANVISA, em 2019, 1.924 produtos formulados agrotóxicos estavam registrados no Brasil, incluindo produtos com mistura de mais de um produto técnico. Desses, 6,3% foram classificados como extremamente ou altamente tóxicos, e a grande maioria (77,8%) como pouco tóxico ou improvável (Tabela 8) (ANVISA, 2019).

Tabela 8. Classificação toxicológica para agrotóxicos de acordo com as diretrizes estabelecidas pela Anvisa em 2019.

Categoria	Classificação de toxicidade	Cor da Faixa	Número de produtos em 2019
Categoria 1	Produto Extremamente Tóxico	Vermelha	43
Categoria 2	Produto Altamente Tóxico	Vermelha	79
Categoria 3	Produto Moderadamente Tóxico	Amarelo	136
Categoria 4	Produto Pouco Tóxico	Azul	599
Categoria 5	Produto Improvável de causar dano agudo	Azul	899
Não classificado	Não classificado	Verde	168

Fonte: Adaptado de Anvisa (2019).

2.5. Monitoramento de agrotóxicos na água

Os programas de monitoramento do uso de agrotóxicos na água são essenciais para reduzir os potenciais impactos negativos sobre o meio ambiente e na saúde humana e melhorar a eficiência geral e a sustentabilidade do uso de agrotóxicos (Souza *et al.*, 2023). Com o objetivo de monitorar a qualidade da água para abastecimento, o MS coordena o Programa Nacional de Vigilância da Qualidade da Água Potável (Vigiagua), cujos dados são obtidos pelos prestadores de serviço de abastecimento de água e introduzidos no Sistema de Informações de Monitoramento da Qualidade da Água (Sisagua). Os prestadores de serviço incluem as companhias estaduais, empresas e autarquias municipais, empresas privadas ou prefeituras (Oliveira-Júnior *et al.*, 2019).

O Siagua é um sistema de informação em saúde relativamente recente, que está em constante evolução, visando seu aprimoramento contínuo e necessidade de investimento no processo de capacitação dos usuários e conscientização da importância do preenchimento adequado dos campos (Mata *et al.*, 2022).

De 2007 a 2010, de 9 a 17% dos municípios registraram seus dados no Sisagua, com percentuais de resultados acima do limite de água potável entre 0,1 e 0,4%. Dos dados não-conformes, o maior percentual foi para aldrin e dieldrin (38%), clordano (19%), heptacloro e heptacloro epóxido (16%), endrina (7%), atrazina (5%) e outros pesticidas (15%) (Barbosa *et al.*, 2015). Em 2017, dos 5.570 municípios brasileiros, apenas 456 municípios tiveram 100% das informações sobre o abastecimento cadastrada no Sisagua (Oliveira-Júnior *et al.*, 2019).

Dados do monitoramento de agrotóxicos no Sisagua entre 2015 e 2019, para o Estado do Rio Janeiro, indicou detecção de aldrin+dieldrin, carbofurano, clordano, diclorodifeniltricloroetano (DDT/DDD) + diclorodifenildicloroetileno (DDE), endossulfam, metamidofós, metolacloro, permetrina, simazina, terbufós, diuron, mancozebe, metamidofós e profenofós (Bastos *et al.*, 2022).

Vários estudos foram conduzidos no país para avaliar os níveis de agrotóxico em água. Montagner e colaboradores (2017) publicaram um levantamento nacional de contaminantes emergentes na água potável. Depois da cafeína (substância que indica a existência de esgoto não tratado), o segundo contaminante mais comumente encontrado na água foi o herbicida atrazina, presente em 75% das amostras de todo o país e concentração média nas capitais que variou de 0,002 a 0,015 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Em um estudo conduzido nas cidades de Campo Verde e Lucas do Rio Verde (Mato Grosso), foram encontrados os agrotóxicos atrazina, endossulfam, malation e o metabólito atrazina-desisopropil em amostras de água coletadas em áreas urbanas e rurais (Nogueira *et al.*, 2012). No Estado do Rio Grande do Sul, amostras de água superficial foram positivas para os agrotóxicos quincloroc, clomazone e fipronil (Grützmaier *et al.*, 2008). Em um outro trabalho, no mesmo Estado, atrazina, azoxistrobina, clomazona, difenoconazol, epoxiconazol, propoxur, simazina e tebuconazol foram encontrados na faixa de 0,03 a 0,35 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Donato *et al.*, 2017).

Na região do DF, um estudo analisou 287 amostras de água de chuva, cisternas, córregos, lagoas, nascentes, poços semi-artesianos, açudes e rio e aproximadamente 99% das amostras continham resíduos de pelo menos um dos 26 herbicidas avaliados; metribuzin, atrazina, clomazone e haloxifop-metil foram os principais herbicidas encontrados, e atrazina, clomazona, haloxifop-metil e glifosato foram quantificados (Correia *et al.*, 2020).

Apesar de poucos trabalhos, há relato de glifosato e seu principal produto de degradação, o *Aminomethyl Phosphonic Acid* (AMPA, em inglês), em águas próximas a áreas agrícolas do Brasil, nos Estados de São Paulo (Armas *et al.* 2007); Rio Grande do Sul (Silva *et al.* 2003); Santa Catarina (Delmonico *et al.*, 2014); Paraná (Mendonça *et al.*, 2020); Pará (Pires *et al.*, 2020) e em outros países (Van-Bruggen *et al.*, 2018; De Araújo *et al.*, 2022b; Campanale *et al.*, 2022; Geng *et al.*, 2021).

2.6. Métodos analíticos para determinação de agrotóxico em água

Analisar glifosato é um desafio analítico, pois apesar do uso em grande escala, geralmente é encontrado em baixas concentrações na água, exigindo o uso de equipamentos e métodos sensíveis com baixos limites de detecção (Pires *et al.*, 2020; Terzopoulou *et al.*, 2016). Adicionalmente, devido a sua alta polaridade, e por ser insolúvel em solventes orgânicos, o glifosato não pode ser incluído nos métodos multiresíduos empregados no monitoramento de agrotóxicos em diferentes matrizes, exigindo um método específico (Chamkasem e Harmon, 2016). A determinação multiresíduo de agrotóxicos em água é considerada como um grande desafio para o analista, principalmente devido às baixas concentrações dos analitos e pelo fato dos compostos possuírem diferentes propriedades físico-químicas (Papadakis *et al.*, 2015).

Atualmente a Cromatografia Líquida, do inglês *Liquid Chromatography* (LC) e a Cromatografia Gasosa, do inglês *Gas Chromatography* (CG), acoplada à Espectrometria de Massas em série, do inglês *Mass Spectrometry in Tandem* (MS/MS), são as técnicas mais usadas e sensíveis, mas alguns métodos exigem a derivatização do analito afim de obter um método mais sensível (Huln *et al.*, 2018).

A eficiência analítica de um método está diretamente relacionada à etapa de preparo de amostra e de extração. Em geral, as propriedades desejadas do método de preparação de amostras para análise de resíduos de agrotóxicos devem considerar a inclusão do maior número possível de compostos em um único procedimento; recuperações o mais próximo possível de 100%; remoção suficiente de potenciais interferentes da amostra para aumentar a seletividade e evitar efeitos de matriz indesejáveis; além de considerar custos baixos e uma abordagem ambientalmente correta, com baixa quantidade de solventes (Hercegová *et al.*, 2007).

Técnicas de preparo de amostras para determinação de agrotóxico em água incluem a extração líquido-líquido, extração ou microextração em fase sólida (SPE, *Solid Phase Extraction* ou SPME, *Solid Phase Microextraction*), microextração em fase líquida baseada na solidificação de uma gota orgânica flutuante (LPME-SFO, *Liquid Phase Microextraction Based on The Solidification of a Floating Organic Drop*), extração sortiva em barra de agitação (SBSE, *Stir Bar Sorptive Extraction*) e microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME, *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*). O alto custo e a necessidade de um analista altamente especializado muitas vezes tornam a aplicação dessas técnicas inviável em muitos laboratórios (Caldas *et al.*, 2011; Tankiewicz *et al.*, 2011; Souza *et al.*, 2021).

Técnicas de pré-concentração simples e econômicas, como a liofilização, também têm sido utilizadas. Na liofilização o produto congelado é submetido a alto vácuo, fazendo com que o solvente (água ou solvente orgânico) seja sublimada a baixas pressões sem alterar as características dos ingredientes ativos, resultando num produto final com uma estrutura porosa livre do solvente e capaz de ser reconstituída (Kazarin *et al.*, 2023).

Sinha e colaboradores (2011) utilizaram a liofilização para análise de monocrotofós, imidacloprida, triazofos, etion, atrazina, propanil, quinalfos e metribuzina em água potável a partir de uma amostra de 5 mL, com limites de quantificação de 0,1 µg L⁻¹. Recentemente a liofilização combinada com LC-MS/MS foi aplicada no desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de 26 resíduos de antibióticos veterinários em amostras de água. As recuperações foram superiores a 70%, com exceção de um composto que ficou na faixa de 59% e todos com desvios padrão relativo abaixo de 20% (Hu *et al.*, 2014).

Nesse contexto, o presente trabalho buscou desenvolver e validar um método multirresíduo para determinação de agrotóxicos em água, empregando a técnica de LC-MS/MS, concentrando as amostras através da técnica da liofilização.

2.7. Validação de métodos analíticos

O processo de validação é um conjunto de experimentos para estabelecer evidências objetivas de que um método é adequado para o propósito e para identificar as limitações do método em operação normal (AAFS, 2019). Validação é o “ato ou efeito de validar, dar validade, tornar válido, tornar legítimo ou legal – visa diminuir ou controlar os fatores que levam à imprecisão ou inexatidão de um dado apresentado” (Lanças, 2009).

A validação é geralmente baseada em diretrizes definidas por organizações reguladoras. No Brasil, diversas instituições apresentam diretrizes com requisitos para validação de métodos analíticos como o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), ANVISA e MAPA. Órgãos internacionais como a comissão europeia (*Guidance document on pesticide residue analytical methods*) também disponibilizam guias para validação (SANTE, 2020). Parâmetros que geralmente são utilizados para validação de métodos analíticos são descritos no Quadro 3.

Quadro 3. Parâmetros envolvidos no processo de validação de um método analítico.

Parâmetro	Definição	Guia
Seletividade	Estimar o grau de interferência na quantificação do analito na presença de outros analitos	INMETRO, 2020
Linearidade	Capacidade em obter resultados que sejam diretamente proporcionais às concentrações dos analitos na amostra	SANTE, 2020; INMETRO, 2020
Faixa linear de trabalho	Intervalo de concentrações em que x e y se correlacionam linearmente	SANTE, 2020; INMETRO, 2020
Tendência/ Recuperação	Grau de concordância entre o valor de referência aceito e o valor encontrado. A recuperação é expressa normalmente em porcentagem, calculada através da equação (valor observado / valor esperado) x 100. A recuperação aceitável está na faixa de 70–120%, mas em casos excepcionais, valores de recuperação de até 30% podem ser	SANTE, 2020; INMETRO, 2020

	aceitos, desde que o método tenha valores de precisão $\leq 20\%$.	
Precisão	Avaliação da dispersão de resultados entre ensaios diferentes. Geralmente é expressa pelo desvio padrão relativo (DPR), cujo valor deve ser $\leq 20\%$ para ser considerado aceitável. A repetibilidade é o desvio padrão de medidas de um analito, obtido usando o mesmo método, na mesma amostra ou amostras, em um mesmo laboratório, sem alterar o analista e os equipamentos utilizados. A precisão intermediária é avaliada pela repetição do experimento variando uma ou mais condições, tais como, diferentes analistas, diferentes equipamentos e diferentes dias de análise	SANTE, 2020 INMETRO, 2020
Limite de quantificação	Menor concentração da substância que pode ser quantitativamente determinado. Pode ser estabelecido no menor nível no qual o método apresentou recuperação e precisão aceitáveis	SANTE, 2020; INMETRO, 2020
Limite de detecção	Menor concentração da substância que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada.	SANTE, 2020; INMETRO, 2020

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Desenvolver métodos analíticos para análise de agrotóxicos em água, bem como avaliar a presença de agrotóxicos e compostos ligados a fertilizantes em água superficial e subterrânea da Unidade Hidrográfica do Alto Rio Jardim (UH-35), incluindo outras áreas da Bacia Hidrográfica do Rio Preto (BHRP), no Distrito Federal (DF).

3.2. Objetivos específicos

1. Analisar e avaliar a presença sazonal e a evolução temporal dos compostos nitrato, nitrito, amônio, fosfato, potássio e fósforo total em água superficial e subterrânea da UH-35;
2. Desenvolver e validar um método analítico para determinação de glifosato, seu principal produto de degradação AMPA e glufosinato em água;
3. Desenvolver e validar um método analítico multirresíduo para determinação de agrotóxicos em água utilizando liofilização para o preparo de amostra;
4. Analisar amostras de água superficial e subterrânea coletadas em 2021/2022 quanto à presença de agrotóxicos.

4. ESTRUTURA DA TESE

A tese foi estruturada em três capítulos seguindo o formato de artigo científico.

O Capítulo 1, intitulado “*Caracterização sazonal e evolução temporal de nitrogênio, fósforo e potássio em águas superficiais e subterrâneas de uma bacia hidrográfica agrícola no Cerrado brasileiro*”. Para construção do artigo além da coleta de dados originais obtidos durante os anos de 2019 e 2020 foi utilizado fonte de dados secundários dos anos de 2014 e 2015 disponíveis no Laboratório de Química da Água da Embrapa Cerrados. Este capítulo responde ao objetivo 1 da Tese.

O Capítulo 2, intitulado “*An ultrasensitive LC-MS/MS method for the determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in water – analysis of surface and groundwater from a hydrographic basin in the Midwestern region of Brazil*”. Este artigo foi publicado na revista *Science of Total Environment* e responde aos objetivos 2 e 4 da Tese.

O Capítulo 3, intitulado: “*Determinação multirresíduo de agrotóxicos empregando UHPLC-MS/MS: validação de método e análise de água superficial e subterrânea da Unidade Hidrográfica do Alto Rio Jardim - DF*”. Este capítulo responde aos objetivos 3 e 4 da Tese.

Na última seção são apresentadas as conclusões gerais do trabalho, com base nos resultados apresentados e apontadas sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 1

Caracterização sazonal e evolução temporal de nitrogênio, fósforo e potássio em águas superficiais e subterrâneas da Unidade Hidrográfica Alto Rio Jardim, Distrito Federal

Resumo

O uso de fertilizantes à base de nitrogênio, fósforo e potássio na agricultura do Cerrado brasileiro é intenso e quantidades excessivas desses nutrientes podem afetar e alterar a qualidade da água. O objetivo deste estudo foi avaliar a presença de resíduos desses compostos em águas superficiais e subterrâneas na Unidade Hidrográfica Alto Rio Jardim, Distrito Federal, visando caracterizar variações sazonais de seca e chuva, bem como determinar a evolução ao longo dos anos. Foram coletadas 207 amostras de águas subterrâneas e 23 de águas superficiais, nos anos de 2014, 2015, 2019 e 2020. As variáveis, fósforo total, pH e íons dissolvidos nitrato, nitrito, amônio, fosfato e potássio foram analisadas. Foram evidenciadas diferenças significativas nas concentrações dos íons nas amostras de água coletadas nos períodos seco e chuvoso, principalmente na campanha 2019/2020. O uso de fertilizantes à base de NPK aumentou consideravelmente nos últimos anos na região em função da expansão da área agrícola, porém os resultados do estudo mostraram que as concentrações na água estão bem abaixo dos valores máximos permitidos estabelecidos pela legislação brasileira.

Palavras-chave: Fertilizantes; NPK; qualidade da água; Bacia do Alto Rio Jardim; Distrito Federal.

1. Introdução

Os solos do cerrado brasileiro são altamente intemperizados com alto teor de óxidos de ferro e alumínio, baixo pH e pobres em nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, e baixos níveis de matéria orgânica (Vendrame *et al.*, 2010; Cattelan *et al.*, 2018; Abrahão *et al.*, 2019). Mesmo com todas essas características, esse bioma é considerado atualmente um dos principais produtores de *commodities* agrícolas com importância estratégica para a economia brasileira (Alencar *et al.*, 2020; Maranhão *et al.*, 2019). O excelente desempenho na prática agrícola se deve à combinação de tecnologias como mecanização, melhoramento genético, uso de calcário, defensivos e fertilizantes químicos, visando o desenvolvimento e a produtividade (Tavares *et al.*, 2008).

Os fertilizantes têm como principal função superar um fator limitante à produtividade e repor elementos no solo que são retirados em cada safra, de forma a manter ou mesmo ampliar o potencial produtivo (Timsina, 2018). Absorvidos pelas plantas em grandes quantidades, macronutrientes como nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) são normalmente fornecidos às plantas na forma de mistura NPK (Reetz, 2016).

Em todo o mundo, o uso de fertilizantes em 2020 foi de 201 milhões de toneladas, 49% a mais do que em 2000 (FAO, 2022a). Em um cenário de crescimento populacional e demanda por alimento (Crist *et al.* 2017; Bolfe *et al.* 2020), as tendências atuais são de crescimento na aplicação anual de NPK no solo. O Brasil é atualmente um dos maiores produtores mundiais de grãos, atrás apenas da China, Estados Unidos e Índia, e consequentemente é um dos maiores consumidores de fertilizantes do mundo, responsável por cerca de 8% do consumo global (Brasil, 2021a). Nos últimos 60 anos, apresentou crescimento gradual no consumo de NPK, chegando a 20,3 milhões de toneladas em 2020 (FAO, 2023), sendo 37% N, 33% P (P_2O_5) e 29% K (K_2O) (IFA, 2023).

Nos últimos 60 anos, o Distrito Federal (DF), localizado na região Centro-Oeste do Brasil tem experimentado crescimento na demanda por hortaliças e frutas, além de significativo aumento na produção de grãos (Almeida *et al.*, 2017; EMATER, 2022). Isso tem levado ao aumento do uso de insumos agrícolas, inclusive fertilizantes químicos à base de NPK.

Apesar do incremento na produtividade, a aplicação de fertilizantes, além das doses adequadas, pode aumentar o custo de produção e o potencial de degradação ambiental associado à adubação excessiva (Gondwe *et al.*, 2020), com possibilidade de efeitos negativos no solo, como a acidificação (Hao *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2022), o acúmulo de metais pesados, entre outros elementos (Amouei *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2022; Sabiha-Javied *et al.*, 2023) e danos à atmosfera durante a produção, transporte e uso, com contribuição no aumento das emissões globais de Gases de Efeito Estufa (GEE) (Steffen *et al.*, 2015; Battye *et al.*, 2017; Gao *et al.*, 2023).

Nutrientes como N, P e K também podem atingir águas superficiais e subterrâneas, como resultado de escoamento e lixiviação, o que pode levar à eutrofização, entre outros eventos que resultam na perda de biodiversidade e serviços ecossistêmicos (Howarth *et al.*, 2012; Deru *et al.*, 2023; Eliasson *et al.*, 2023). Outro resultado da contaminação pelo uso de fertilizantes é o consumo de água com alto teor de nitrato (Ahmed *et al.*, 2017; Sharma *et al.*, 2017), justificando a necessidade de monitoramento constante nas regiões onde são utilizados.

Os solos do cerrado possuem alta permeabilidade à água que permite a recarga do solo por meio da infiltração das águas pluviais por toda a bacia hidrográfica, o que contribui para a manutenção da água nos corpos d'água e reservatórios da região (Lima *et al.*, 2020, Durigan *et al.*, 2022). Devido à alta permeabilidade, a recarga das águas subterrâneas pode contribuir para a lixiviação de compostos que alteram as características naturais da água subterrânea e superficial, pois ambas estão no caminho dos nutrientes e interagem umas com as outras (Marti *et al.*, 2023).

Levando em consideração que a agricultura se fortaleceu nos últimos anos no DF, e que essa atividade está diretamente ligada ao uso de fertilizantes, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a presença sazonal e a evolução temporal de resíduos desses compostos em água superficial e subterrânea na Unidade Hidrográfica Alto Rio Jardim (UH-35), por meio da análise de nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), amônio (NH_4^+), fosfato (PO_4^{3-}), potássio (K^+) e fósforo total (PT), buscando identificar se o uso de fertilizantes na região alterou a qualidade da água ao longo do tempo.

2. Materiais e métodos

2.1. Área de estudo

As amostras de água foram coletadas na Unidade Hidrográfica (UH) do Alto Rio Jardim (UH-35), localizada na zona leste do DF, região de uso predominantemente agrícola (Figura 1) e área de drenagem corresponde a 104,86 km² (Lima *et al.*, 2014), com diversas áreas úmidas, nascentes e córregos caracterizadas pelo pequeno volume de água que flui para o Rio Preto e deságua no rio Paracatu (MG), principal afluente da margem esquerda da bacia do rio São Francisco, um dos mais importantes cursos d'água do Brasil e da América do Sul (Pires *et al.*, 2015; Salles *et al.*, 2018).

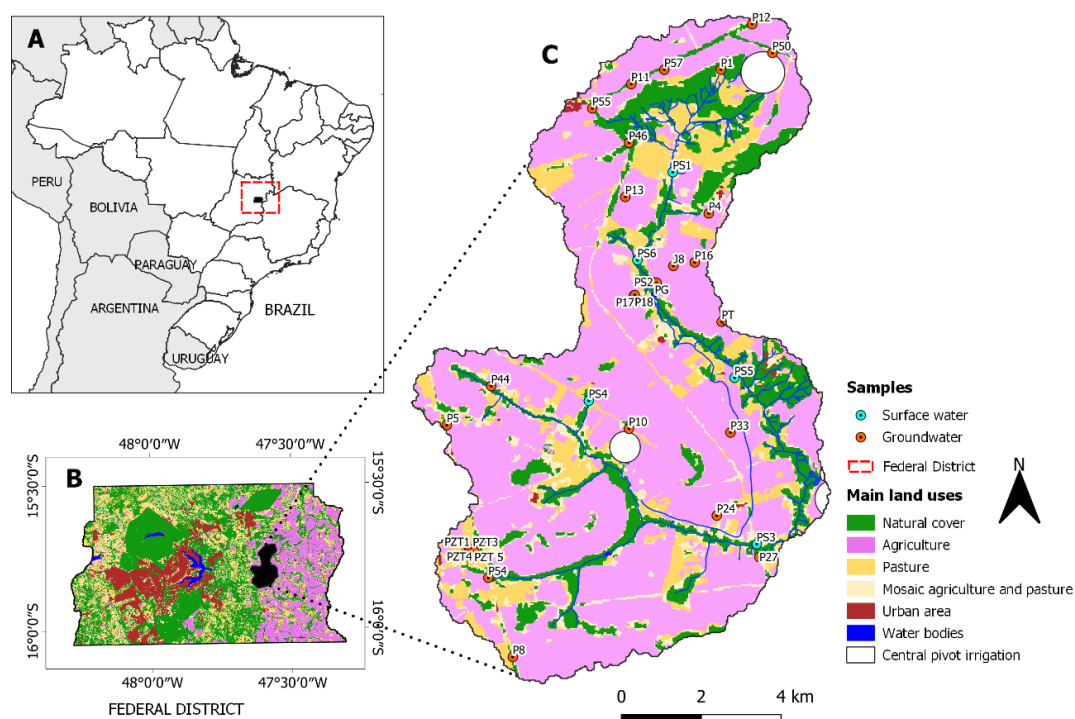


Figura 1. Localização da Bacia do Alto Rio Jardim (UH-35) e pontos de amostragem. Preparado usando (MapBiomas, 2022) e (SIEG,2015).

Para a coleta das amostras de água subterrânea, foram selecionados 26 poços piezométricos e 1 poço artesiano (PTE) instalados na UH-35. Amostras de água

superficial foram coletadas em 6 pontos próximos a áreas agrícolas e poços piezométricos (Figura 1).

Localizada no Bioma Cerrado, a área de estudo é do tipo AW (inverno seco) segundo a classificação climática de Köppen-Geiger (Alvares *et al.*, 2013). Possui duas estações bem definidas e distintas: de maio a outubro, inverno seco, marcado pela quase total ausência de chuvas, baixa umidade do ar e alta taxa de evaporação; e entre novembro e abril, verão úmido, com alta pluviosidade (Avelar *et al.*, 2011).

Nessa região, o período chuvoso promove processos hidrológicos e recarga do solo (Lima *et al.*, 2020). Como a precipitação é caracterizada por sazonalidade acentuada, a elevação máxima do lençol freático varia consideravelmente (Durigan *et al.*, 2022). Estudos anteriores mostraram que o nível do lençol freático dos poços piezométricos da UH-35 varia entre 1,8 m e 8,5 m (Salles *et al.*, 2018).

Os solos da região UH-35 são predominantemente compostos por *ferralsols* (Latosolos) (76,4%) e teor de argila variando entre 67% e 75% (Reatto *et al.*, 2000; Salles *et al.*, 2018).

2.2 Coleta de amostras e métodos analíticos

Os efeitos da liberação de resíduos do grupo NPK na água, em decorrência do impacto da agricultura, evoluem lentamente, exigindo tempo para serem testados (Diacono *et al.*, 2010). O estudo centrou-se na análise da qualidade da água em relação aos parâmetros químicos ligados ao grupo NPK, em duas épocas distintas, tendo sido realizadas 4 campanhas em 2014/2015 (somente água subterrânea) e 8 campanhas em 2019/2020 (4 para água subterrâneas e 4 para águas superficiais). As amostras foram coletadas nos períodos seco (junho e setembro) e chuvoso (dezembro e fevereiro) de cada ano, totalizando 12 campanhas amostrais. Foram coletadas um total de 230 amostras de água, 207 de águas subterrâneas e 23 de águas superficiais (Tabela 1).

As análises de pH foram feitas no dia da coleta, com pHmetro Orion Star A211 da Thermo Scientific (New Hampshire, EUA). Na coleta de amostras de água subterrânea, foi utilizado um amostrador do tipo *bailer* de policloroeteno (Pires *et al.*, 2023). As amostras de águas superficiais foram coletadas por imersão manual em frascos de

polietileno de 350 mL, a cerca de 15 a 30 cm de profundidade (ANA, 2011). As amostras foram armazenadas em caixa térmica, sob refrigeração, ao abrigo da luz e encaminhadas para análise no Laboratório de Química Analítica de Água, da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Cerrados).

Para a análise do Fósforo Total (PT), foi utilizado o método ácido ascórbico/colorimétrico (APHA, 2018a). A absorbância foi medida usando um espectrofotômetro UV/Vis em 882 nm da *Shimadzu*, modelo UV-1800 (Kyoto, Japão).

Tabela 1. Informações das amostras coletadas no Alto Rio Jardim (UH-35), Distrito Federal, Brasil.

Tipo de amostra	Estação	Data	Nº de amostras
Subterrânea	Seca	Setembro 2014	27
Subterrânea	Seca	Junho 2015	26
Subterrânea	Seca	Setembro 2019	25
Subterrânea	Seca	Setembro 2019	25
Subterrânea	Chuva	Dezembro 2014	26
Subterrânea	Chuva	Fevereiro 2015	26
Subterrânea	Chuva	Dezembro de 2019	26
Subterrânea	Chuva	Fevereiro de 2020	26
Superficial	Seca	Setembro 2019	6
Superficial	Chuva	Dezembro 2019	6
Superficial	Chuva	Fevereiro de 2020	5
Superficial	Chuva	Junho de 2020	6
Total amostras subterrâneas			207
Total amostras superficiais			23

Para determinação dos íons de NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} e K^+ , as amostras foram filtradas com microfibras de PTFE 0,45 μm (Millipore®) e analisadas por cromatografia iônica usando o cromatógrafo 761Compact IC, da *Metrohm* (Herisau, Suíça) (ASTM, 2017; APHA, 2018b). Para análise dos ânions, utilizou-se coluna *Metrosep A Supp 5* e solução tampão de carbonato de sódio 3,2 mM e hidrogenocarbonato de sódio 1,0 mM *Merck* (Darmstadt, Alemanha) e solução supressora de ácido sulfúrico 100 mM, em paralelo com água ultrapura, com gradiente de 50% (água/ácido). Na análise dos cátions foi utilizada uma coluna de troca iônica *Metrosep C4* e como eluente uma solução tampão

de ácido tartárico 4,0 mM e ácido dipicolínico (ácido 2,6-piridinodicarboxílico) grau analítico 0,75 mM, *Carlo Erba* (Milão, Itália).

Os resultados de NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+ são expressos em nitrogênio ($\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ e NH-N), de acordo com a legislação brasileira do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que dispõe sobre a classificação de águas superficiais e subterrâneas, bem como a diretrizes ambientais para seu enquadramento (Brasil, 2005; Brasil, 2008). Para o cálculo do nitrogênio amoniacal total ($\text{NH}_4\text{-N}$) utilizou-se a equação proposta por Emerson e colaboradores (1975), que leva em consideração o pH e temperatura das amostras.

2.3 Processamento de dados e análise estatística

Os dados foram organizados em matrizes distintas para cada analito, tipo de amostra (água subterrânea ou superficial), incluindo todos os períodos hidrológicos. Média, desvio padrão, valores máximos e mínimos foram atribuídos às variáveis medidas.

Um teste de normalidade *Shapiro-Wilk* (W) com um nível de significância de 5% foi aplicado para cada analito, em cada período hidrológico, em todas as campanhas para água subterrânea (número de amostras significativo). Segundo o teste, todos os dados apresentaram distribuição não normal ($p < 0.05$). Com isso, o teste *Wilcoxon-Mann-Whitney* (U) foi aplicado com a finalidade de comparar se houve diferença entre os períodos hidrológicos.

Foi utilizada a Análise de Agrupamento Hierárquico (AAH) no conjunto de dados com o intuito de avaliar as similaridades entre os pontos amostrais. A AAH é uma técnica estatística multivariada que tem como principal objetivo de agrupar objetos com base em suas características (Jaeger e Banks, 2023). A análise é amplamente empregada em pesquisas voltadas à qualidade da água. Ela oferece relações de semelhança intuitivas entre uma amostra específica e a totalidade dos dados, geralmente representadas visualmente por meio de um dendrograma, também conhecido como diagrama de árvore (Bouguerne *et al.*, 2017; Sheykhi e Samani, 2020).

Neste estudo, a AAH foi realizada na matriz de dados normalizados para a classificação dos pontos de monitoramento em diferentes grupos. A obtenção da AAH foi através do método de *Ward* usando distância euclidiana como medida de similaridade (Barakat *et al.*, 2016).

Os tratamentos estatísticos dos dados foram feitos com o auxílio do software Excel e software R versão 4.3.0 (R Core Team, 2023).

3. Resultados e discussão

3.1. Análises de pH e NPK

O resultado para cada parâmetro analisado é apresentado na Tabela S1 (material suplementar, anexo I). A estatística descritiva para pH das águas coletadas na UH-35 é apresentada na Tabela 2. Nas amostras de água subterrânea o pH ficou abaixo de 7,0, com exceção de duas amostras (período chuvoso), apresentando um valor médio de pH menor durante as campanhas 2019/2020, independente da variação sazonal, com os menores valores registrados: 4,24 (seca) e 4,37 (chuva), quando comparados a 2014/2015: 5,31 (seco) e 5,36 (chuva).

Em relação ao pH das amostras de águas superficiais (Tabela 2) a média foi de 5,92 na estação seca e 5,97 na estação chuvosa. Para 60,8% das amostras, os valores ficaram abaixo de 6,0 e fora dos padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA n. 357, para todas as Classes (6,0 - 9,0) (Brasil, 2005). Comparando os dados obtidos com outras análises de águas superficiais realizadas no DF, o pH das águas dessa região naturalmente tem caráter ácido, refletindo a acidez natural dos solos do bioma Cerrado (Carmo *et al.*, 2005; Passos *et al.*, 2019; Muniz *et al.*, 2020; Pires *et al.*, 2023).

Os parâmetros de qualidade da água previstos nas normativas brasileiras, Resoluções CONAMA n. 357 e 396, publicadas em 2005 e 2008, respectivamente (Brasil, 2005; Brasil, 2008), estão desatualizadas e apresentam falhas em relação a alguns parâmetros importantes que são previstos (Sasabuchi *et al.*, 2023). Além disso, as particularidades de algumas regiões de um país continental como o Brasil se refletem na variedade de características físicas, químicas e biológicas de suas águas e não são consideradas na legislação, o que exige uma revisão da legislação para auxiliar no

acompanhamento dos corpos hídricos das diferentes regiões e contribuir com a a manutenção da qualidade da água (Oliveira-Filho *et al.*, 2014).

Tabela 2. Valores de pH das águas subterrâneas e superficiais coletadas na UH-35.

Campanha	Estação	Média (\pm dp)	Faixa
<i>Subterrânea</i>			
2014/2015	Seca (n=53)	6,02 (0,40)	5,31 - 6,86
	Chuvosa (n=52)	6,00 (0,37)	5,36 - 7,09
2019/2020	Seca (n=50)	5,39 (0,57)	4,24 - 6,94
	Chuvosa (n=52)	5,19 (0,54)	4,37 - 7,10
<i>Superficial</i>			
2019/2020	Seca (n=12)	5,92 (0,56)	5,17 - 6,92
	Chuvosa (n=11)	5,97 (0,31)	5,44 - 6,58

n = número total de amostra; dp = desvio padrão.

As alterações nas características físico-químicas da água podem estar associadas a fatores naturais geológicos de uma região – como o intemperismo das rochas – ou a fatores biológicos que provocam alterações na qualidade da água, como mudanças no pH e na concentração de nutrientes (Khatri *et al.*, 2015). No entanto, na área de estudo (Cerrado), os solos são de formação geológica antiga e altamente intemperizados (Reatto *et al.*, 2000), e as mudanças na qualidade da água podem ser um reflexo da mudança no uso da terra associadas a vários mecanismos de fontes variadas incluindo às atividades agrícolas desenvolvidas na região.

As Tabelas 2 e 3 mostram a estatística descritiva dos resultados das amostras analisadas para os parâmetros químicos $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, PO_4^{3-} , PT e K^+ para água subterrânea e superficial, respectivamente.

$\text{NO}_2\text{-N}$ foi encontrado em apenas duas amostras de águas subterrâneas de 2015, em $0,054 \text{ mg L}^{-1}$ (P11, chuva) e $0,076 \text{ mg L}^{-1}$ (PZT5, seco) e uma amostra de água superficial na concentração de $0,039 \text{ mg L}^{-1}$ (PS1, chuva, 2019). $\text{NO}_2\text{-N}$ é a forma intermediária no ciclo biogeoquímico do nitrogênio e apresenta instabilidade em meio aquoso (Zhu *et al.*, 2018). Por esse motivo, foi detectado apenas em 3 amostras das 230 amostras analisadas. PO_4^{3-} foi encontrado em apenas três amostras de águas superficiais,

nas concentrações de 0,001 mg L⁻¹ (PS3, seca, 2020) e 0,002 mg L⁻¹ (PS3 e PS5, seca, 2020).

Tabela 3. Média, desvio padrão e faixa dos parâmetros analisados nas amostras de água subterrânea da UH-35, Distrito Federal, Brasil.

	2014		2015		2019		2020	
	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva
NO₃-N								
N	27	25	26	25	25	26	25	26
M	0,056	0,064	0,088	0,063	0,023	0,025	0,043	0,028
± dp	0,113	0,109	0,170	0,085	0,021	0,026	0,036	0,027
Faixa	0,005-0,596	0,004-0,378	0,002-0,857	0,004-0,403	0,004-0,079	0,006-0,036	0,006-0,132	0,003-0,097
NH₄-N								
N	25	26	26	26	25	25	26	26
M	0,042	0,185	0,042	0,111	0,050	0,258	0,126	0,147
± dp	0,148	0,178	0,039	0,104	0,148	0,233	0,147	0,138
Faixa	0,001-0,740	0,004-0,587	0,001-0,145	0,001-0,417	0,002-0,753	0,002-0,776	0,001-0,658	0,001-0,550
PT								
N	26	24	26	26	25	26	25	26
M	1,339	1,105	1,149	1,147	1,117	1,178	1,251	1,162
± dp	0,743	0,021	0,008	0,021	0,116	0,062	0,191	0,026
Faixa	0,004-3,622	0,001-0,068	0,015-0,044	0,003-0,078	0,008-0,404	0,004-0,248	0,008-0,675	0,006-0,124
PO₄³⁻								
	2014		2015		2019		2020	
	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva
N	21	8	22	12	23	22	24	25
M	0,059	0,006	0,006	0,007	0,030	0,014	0,027	0,011
± dp	0,239	0,005	0,005	0,008	0,042	0,023	0,058	0,011
Faixa	0,001-1,103	0,002-0,015	0,001-0,023	0,001-0,029	0,002-0,170	0,001-0,089	0,001-0,280	0,001-0,053
K⁺								
	2014		2015		2019		2020	
	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva
N	27	26	26	26	25	26	25	26
M	0,429	0,253	0,330	0,354	0,383	0,446	0,777	0,615
± dp	0,619	0,240	0,199	0,262	0,260	0,304	0,451	0,375
Faixa	0,045-2,178	0,047-0,980	0,100-0,830	0,060-0,262	0,086-1,077	0,002-1,128	0,099-2,087	0,072-1,765

n = número de amostras / M = média/ dp = desvio padrão

Tabela 4. Média, desvio padrão e faixa dos parâmetros analisados nas amostras de água superficial da UH-35, Distrito Federal, Brasil.

	2019		2020	
	Seca	Chuva	Seca	Chuva
NO₃-N				
N	6	6	5	6
Média	0,025	0,047	0,036	0,050
± dp	0,013	0,029	0,019	0,024
Faixa	0,008 - 0,044	0,007 - 0,080	0,015 - 0,062	0,020 - 0,093
NH₄-N				
N	6	6	5	6
Média	0,007	0,044	0,048	0,157
± dp	0,003	0,014	0,016	0,277
Faixa	0,004-0,012	0,029-0,068	0,033-0,070	0,002-0,721
PT				
N	6	5	5	6
Média	0,007	0,016	0,006	0,006
± dp	0,004	0,004	0,003	0,006
Faixa	0,003 - 0,014	0,012 - 0,020	0,002 - 0,011	0,002 - 0,018
K⁺				
N	6	6	6	6
Média	0,190	0,599	0,768	0,766
± dp	0,101	0,209	0,224	0,301
Faixa	0,048 - 0,309	0,327 - 0,887	0,412 - 1,002	0,338 - 1,077

n = número de amostras / dp = desvio padrão; PT = fósforo total

O nitrogênio é encontrado na água em diferentes formas iônicas, como NH₄⁺, NO₂⁻ e NO₃⁻, sendo o NO₃⁻ a mais estável e a de maior ocorrência nas águas subterrâneas, devido a sua alta mobilidade e persistência (Varnier *et al.*, 2017). De acordo com a legislação brasileira (CONAMA) o Valor Máximo Permitido (VMP) é expresso em NO₃-N, NO₂-N e NH₄-N dependendo do uso da água, e os valores mais restritivos são para água de consumo humano e recreação, 10 mg L⁻¹ (NO₃-N), 1,0 mg L⁻¹ (NO₂-N) e 3,7 mg L⁻¹ (NH₄-N para pH < 7,5), respectivamente (Brasil, 2005).

NO₃-N foi quantificado em todas as amostras de água subterrânea, variando de 0,002 (P50, seca, 2015) a 0,857 mg L⁻¹ (PTE, seca, 2015). Nas águas superficiais foi quantificado em todas as amostras, variando de 0,008 (PS4, chuva, 2019) a 0,093 mg L⁻¹

(PS3, seco, 2020). Em análises de água realizadas em área de agricultura intensiva na Índia a concentração de $\text{NO}_3\text{-N}$, nas águas superficiais e subterrâneas variou de 0,010 mg L^{-1} a 4,560 mg L^{-1} (Kundu *et al.*, 2008).

Na água, a amônia se encontra em duas formas químicas distintas: não ionizada (NH_3) e a ionizada (NH_4^+). A soma das concentrações dessas duas formas é referida como amônia total ou nitrogênio amoniacal total. A proporção da $\text{NH}_4\text{-N}$ presente nas formas não ionizada ou ionizada é primordialmente influenciada pelo pH. Em águas com o pH menor que 7,5 há uma predominância de NH_4^+ (USEPA, 2013; Wang *et al.*, 2020a).

O $\text{NH}_4\text{-N}$ foi quantificado em níveis que variaram de 0,001 (P13, seca, 2015) a 0,776 mg L^{-1} (PG, chuva, 2019) e em todas as amostras de água superficial (até 0,721 mg L^{-1} , PS2, seca, 2020). Em uma pesquisa na China, a variação na concentração de amônia no segundo maior reservatório do país foi atribuída ao uso de fertilizantes (Wang *et al.*, 2022b).

O fósforo se apresenta na água sob três formas principais: fosfato particulado, fosfato orgânico dissolvido e fosfato inorgânico dissolvido; resultando assim no fosfato total dissolvido e fosfato total (Cavalcante *et al.*, 2018). Do ponto de vista da qualidade da água, todas as formas ou frações de fosfato são importantes, no entanto, o fosfato inorgânico dissolvido (ortofosfato, PO_4^{3-}) é o mais importante por ser a principal forma de fósforo, responsável pelo processo de eutrofização (Paula-Filho *et al.*, 2012).

Em solos tropicais como os do Brasil, devido à forte retenção de P pelas partículas do solo, o processo de poluição das águas subterrâneas por lixiviação de PO_4^{3-} é baixo (Rezende, 2002). No entanto, os resultados analisados mostraram a presença de PT e PO_4^{3-} nas amostras de água analisadas (Figura 2). Quase todas as amostras de água subterrânea (98,6%) tiveram níveis quantificados de PT em uma faixa de 0,001 mg L^{-1} (P1, chuvoso, 2014) até 3,622 mg L^{-1} (P1, seco, 2014). PO_4^{3-} variou de 0,001 mg L^{-1} a 1,103 mg L^{-1} (P1, seca, 2014). Apesar da crescente preocupação ambiental com as mudanças nos ciclos de nutrientes nos corpos d'água, a caracterização da influência das atividades agrícolas na concentração de PO_4^{3-} é pouco conhecida (Mng'ong'o *et al.*, 2022).

Nas águas superficiais, PT foi quantificado até 0,020 mg L^{-1} (PS1; PS6, estação chuvosa), enquanto PO_4^{3-} foi quantificado em apenas 3 amostras em baixas concentrações (0,001 a 0,002 mg L^{-1} , PS3 e PS5). Para águas superficiais, um VMP para PT depende do

fluxo de água (lótico, intermediário ou lântico) e do pH, variando de 0,2 a 0,15 mg L⁻¹ (Brasil, 2005).

O destino do K⁺, proveniente de fertilizantes, tem recebido menos atenção do que nitrogênio ou do fósforo (Griffioen, 2001). Pode-se esperar um aumento na concentração de potássio nas águas subterrâneas em áreas de infiltração com uso agrícola, como consequência da lixiviação do nutriente, o que pode ocasionar a salinização da água, especialmente em regiões áridas e semi-áridas (Kolahchi e Jalahi, 2007; Buvaneshwari *et al.*, 2020). Em um estudo conduzido na Índia, os autores encontraram teores de K⁺ em água subterrânea que variaram de 1 a 118 mg L⁻¹ (média de 6,20 mg L⁻¹). Esses teores podem ser atribuídos a feldspatos potássicos (como principal fonte) e fertilizantes potássicos (Gugulothu *et al.*, 2022).

Nesse trabalho, o K⁺ foi quantificado em todas as amostras de água superficial, com níveis variando de 0,048 (PS4, seca, 2019) a 1,077 mg L⁻¹ (PS5, seca, 2020). Nas águas subterrâneas, K⁺ foi detectado variando de 0,002 (PZT4, chuva, 2019) a 2,178 mg L⁻¹ (P1, seca, 2014).

Outros dois estudos foram realizados em águas superficiais na UH-35 e avaliaram os mesmos parâmetros químicos investigados neste trabalho. Passos *et al.*, (2019), avaliaram a qualidade da água em 3 pontos amostrais, mensalmente entre agosto de 2016 a julho de 2017. Os resultados evidenciaram valores médios de 0,004 a 0,093 mg L⁻¹ para NO₃-N e 0,280 e 3,090 mg L⁻¹ para NH₄⁺. NO₂-N não foi detectado em nenhum dos pontos. K⁺ variou entre 0,260 e 0,580 mg L⁻¹ e fósforo total entre 0,002 e 0,018 mg L⁻¹. Já o PO₄³⁻ foi detectado apenas em um ponto, com concentração de 0,090 mg L⁻¹.

No estudo conduzido por Muniz *et al.* (2020), realizado nesses mesmos 3 pontos amostrais entre maio de 2012 e abril de 2013, foram obtidos valores médios para NO₃⁻-N de 0,033 mg L⁻¹ na estação chuvosa e 0,031 mg L⁻¹ na estação seca, dados semelhantes aos obtidos na estação seca no presente estudo (0,037 mg L⁻¹, seca e 0,042 mg L⁻¹, chuva). Valores médios de K⁺ variaram de 0,190 mg L⁻¹ na estação chuvosa a 0,240 mg L⁻¹ na seca. Não foram encontrados estudos realizados em águas subterrâneas da região.

3.2. Diferença entre períodos hidrológicos

Com o objetivo de avaliar se houve diferença estatística entre períodos hidrológicos (seca e chuva) na água subterrânea, foi aplicado o teste *Wilcoxon-Mann-Whitney*, para cada variável e cada campanha amostral. A Tabela 4 sumariza os valores de *p* encontrados para água subterrânea (2014, 2015, 2019 e 2020).

Tabela 5. Valores de *p** para o teste de comparação dos resultados entre os períodos hidrológicos na água subterrânea, por meio do teste *Wilcoxon-Mann-Whitney* (seca x chuva).

Variáveis	2014	2015	2019	2020
NO ₃ -N	0.431	0.201	0.258	<0.05 ↑
NH ₄ -N	<0.05 ↓	<0.05 ↓	<0.05 ↓	0.475
PT	0.303	0.115	<0.05 ↓	<0.05 ↑
PO ₄ ³⁻	0.329	0.094	<0.05 ↑	<0.05 ↑
K ⁺	0.644	0.799	0.546	<0.05 ↑

*Valores em negrito apresentam diferença estatística entre os períodos hidrológicos ($p < 0,05$). ↓ concentração menor no período seco; ↑ concentração maior no período seco.

Conforme pode ser observado na Tabela 5, houve diferença significativa entre os períodos hidrológicos para todas as variáveis, sendo que NH₄-N, apresentou diferenças para três das quatro campanhas amostrais, com menores concentrações no período seco. NO₃-N e K⁺ apresentaram diferença entre os períodos seco e chuvoso, somente na campanha de 2020. Já para fósforo total (PT) e PO₄³⁻ houve diferença significativa somente nas campanhas de 2019 e 2020, principalmente com aumento no período seco.

No período correspondente às campanhas amostrais da estação seca (junho e setembro), não houve precipitação mensal acumulada. Especificamente, na campanha 2019, houve precipitação acumulada mensal de 8 mm, com dois eventos de precipitação antes da coleta e no dia da coleta, com 3,4 e 2,2 mm respectivamente (INMET, 2023).

Alguns estudos indicam um aumento nas concentrações de nutrientes na água devido à estação chuvosa (Han *et al.*, 2022). No presente estudo, não foi possível estabelecer essa relação com o escoamento pluvial como mecanismo condutor da

poluição agrícola que justificasse a alta concentração nos pontos P1 e PT. Isso se deve ao baixo volume de precipitação e ao fato de a ocorrência de precipitação ter sido registrada 6 dias antes da coleta das amostras, e também por ser um comportamento observado em apenas 2 poços piezométricos, dos 27 analisados.

As maiores concentrações encontradas ocorreram no período seco são provavelmente devido à diminuição do volume de água que aumenta a concentração de íons na água. Nas campanhas do período chuvoso, houve precipitação mensal acumulada de 234 (2019) e 203 mm (2020) (INMET, 2023), porém a maior possibilidade de escoamento superficial nesta época aparente não afetou as características químicas da água nas águas superficiais durante a estação chuvosa (Figura S1, material suplementar, anexo I).

3.3. Análise de Agrupamento Hierárquico (AAH)

A AAH foi aplicada à matriz de dados incluindo os 27 pontos amostrais subterrâneos e as variáveis pH, NO₃-N, NH₄-N, PT, PO₄³⁻ e K⁺ (total de 207 amostras). A variável NO₂-N foi retirada da análise por apresentar valores abaixo do limite de detecção em mais de 95% das amostras.

A determinação da quantidade de grupos foi realizada por meio do método da soma total dos quadrados (*total within sum of squares*) (Figura 2) onde foi identificado 05 agrupamentos estatisticamente significativos, esses agrupamentos possuem características semelhantes. O dendrograma está mostrado Figura 3.

O Cluster 1 agrupou pontos geograficamente próximos como P8, P54, PZT1 e PZT3; P12, P50, P55 e P57 (Figura 3). O Cluster 2 classificou o P46, devido as suas características químicas, exibindo maiores teores de NH-N em todas as campanhas.

O Cluster 3 agrupou os pontos P11, P24, P27 e PG, devido à sua similaridade química. O Cluster 4 agrupou 11 pontos amostrais, sendo que alguns pontos desses agrupamentos exibem semelhanças devido à sua proximidade, como PZT4 e PZT5, e P4, P8, P12, P13, P16 e J8, e ainda P17 e P18. O Cluster 5 agrupou os pontos P1 e PT, sendo que em ambos foram encontrados os maiores valores dos íons analisados. O agrupamento dos pontos geograficamente próximos pode ser explicado pelas características geológicas e ainda pelas atividades agrícolas intensas próximas aos poços subterrâneos (Lima *et al.*,

2017). As abordagens existentes para identificar processos hidroquímicos em águas subterrâneas são pouco conhecidas e caracterizadas por alta heterogeneidade espacial em pequena escala, o que torna difícil a sua compreensão (Buvaneshwari *et al.*, 2020).

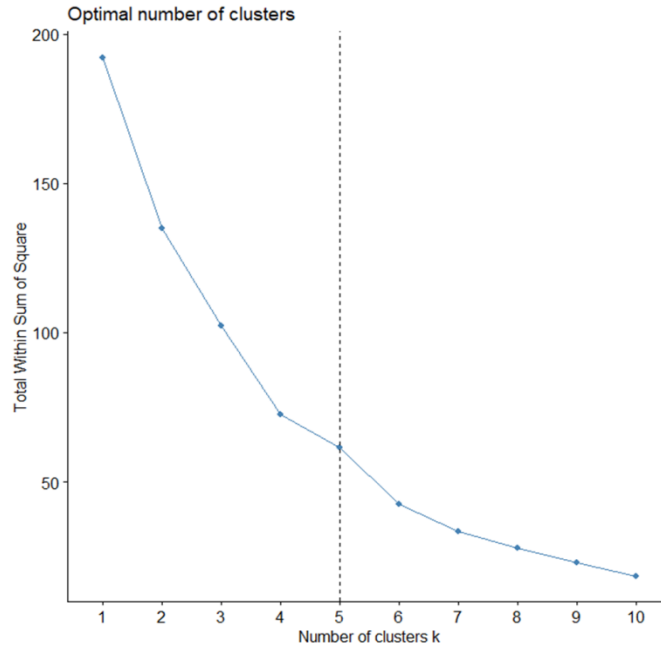


Figura 2. Número ótimo de clusters pelo método da soma total dos quadrados.

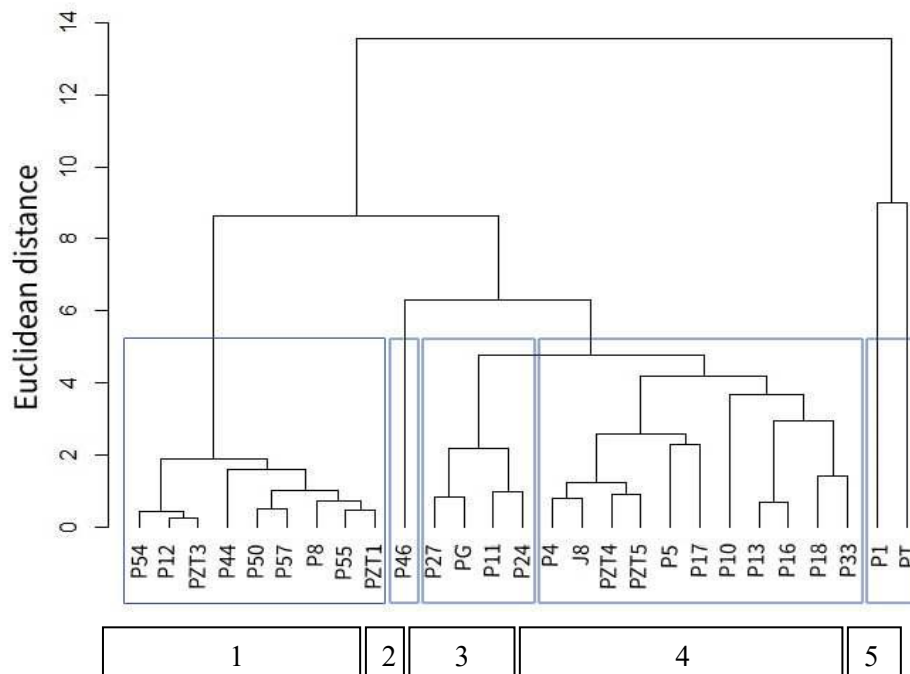


Figura 3. Dendrograma apresentando semelhanças entre os pontos amostrais.

O Brasil tem testemunhado um forte aumento nas importações de fertilizantes nos últimos anos. Segundo dados (FAO, 2023), em 2020, o consumo de fertilizantes totalizou 20,3 milhões de toneladas, volume 31,8% superior ao registrado em 2014 (15,4 milhões).

Na área agrícola, uma das principais fontes antropogênicas de alteração na qualidade das águas superficiais e subterrâneas é a atividade agrícola (Pradhan *et al.*, 2023; Pantano *et al.*, 2016; Khatri *et al.*, 2015). Identificar a fonte não é trivial, e uma técnica utilizada para esse fim é o uso de isótopos estáveis (Kou *et al.*, 2021), sendo inclusive uma sugestão de aplicação para trabalhos futuros na região para explicar a origem dos íons encontrados nas águas se são de origem do intemperismo do próprio aquífero ou se as concentrações encontradas estão sendo influenciadas pelo uso de fertilizantes na região.

4. Conclusões

Influência do uso de fertilizantes na qualidade da água em na área agrícola da UH-35 e a avaliação dos efeitos cumulativos na região é pouco conhecida pela falta de dados sobre monitoramento da água na região. Informações desse estudo apresentam um registro histórico importante, além de reforçar a necessidade novas pesquisas.

Foram evidenciadas diferenças significativas nas concentrações de íons NPK nas amostras de água subterrânea entre os períodos seco e chuvoso, principalmente na campanha 2019/2020. Por meio da análise de agrupamento, foi possível agrupar os pontos amostrais com base em suas características químicas.

Foi possível observar que tanto nas águas superficiais quanto nas subterrâneas, em geral, os valores dos íons NPK encontrados nas amostras apresentaram concentrações muito abaixo dos limites estabelecidos pelas normas brasileiras, o que indica que a utilização de fertilizantes na região não impactou a qualidade da água.

CAPÍTULO 2

An ultrasensitive LC-MS/MS method for the determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in water – analysis of surface and groundwater from a hydrographic basin in the Midwestern region of Brazil

Pires, N. L., de Araújo, E. P., Oliveira-Filho, E. C., & Caldas, E. D. (2023). *Science of The Total Environment*, 875, 1–10. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162499> (Anexo II e III)

Abstract

The intensive use of glyphosate around the world in the last few decades demands constant monitoring of this compound and its metabolite in aquatic compartments. This work aimed to develop a sensitive method for the analysis of glyphosate, AMPA and glufosinate in water by liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). The method involves analyte concentration by lyophilization (20×) and direct injection on the LC-MS/MS, and was satisfactorily validated at a LOQ of 0.0025 $\mu\text{g L}^{-1}$. A total of 142 samples of surface and groundwater collected during the 2021/2022 dry and rainy seasons in the Rio Preto Hydrographic Basin were analyzed. All the 52 groundwater samples were positive for glyphosate (up to 1.5868 $\mu\text{g L}^{-1}$, dry season) and AMPA (up to 0.2751 $\mu\text{g L}^{-1}$, dry season). A total of 27 of the 90 surface water samples were positive for glyphosate (up to 0.0236 $\mu\text{g L}^{-1}$), and 31 samples for AMPA (up to 0.0086 $\mu\text{g L}^{-1}$), of which over 70 % collected during the dry season. Glufosinate was detected in only five samples, four in groundwater (up to 0.0256 $\mu\text{g L}^{-1}$). The levels found in the samples are much lower than the maximum levels established by the Brazilian legislation for glyphosate and/or AMPA and lower than the most critical toxicological endpoints for aquatic organisms. However, constant monitoring is necessary, demanding sensitive methods to allow the detection of the very low levels of these pesticides in water.

Keywords: LC-MS/MS; Water bodies; Herbicide; Rio Preto Hydrographic Basin; Brazil.

Um método ultrasensível utilizando LC-MS/MS para a determinação de glifosato, AMPA e glufosinato em água – análise de águas superficiais e subterrâneas de uma bacia hidrográfica da região Centro-Oeste do Brasil

Resumo

O uso intensivo de glifosato em todo o mundo nas últimas décadas exige monitoramento constante desse composto e de seu metabólito nos meios aquáticos. Este trabalho teve como objetivo desenvolver um método sensível para a análise de glifosato, AMPA e glufosinato em água por cromatografia líquida/espectrometria de massa em tandem (LC-MS/MS). O método envolve a concentração do analito por liofilização (20×) e injeção direta no LC-MS/MS, validado satisfatoriamente em um LOQ de 0,0025 $\mu\text{g L}^{-1}$. Foram analisadas 142 amostras de águas superficiais e subterrâneas coletadas durante os períodos seco e chuvoso de 2021/2022 na Bacia Hidrográfica do Rio Preto. Todas as 52 amostras de águas subterrâneas foram positivas para glifosato (até 1,5868 $\mu\text{g L}^{-1}$, estação seca) e AMPA (até 0,2751 $\mu\text{g L}^{-1}$, estação seca). Um total de 27 das 90 amostras de águas superficiais foram positivas para glifosato (até 0,0236 $\mu\text{g L}^{-1}$) e 31 amostras para AMPA (até 0,0086 $\mu\text{g L}^{-1}$), das quais mais de 70 % foram coletadas durante a estação seca. O glufosinato foi detectado em apenas cinco amostras, quatro em águas subterrâneas (até 0,0256 $\mu\text{g L}^{-1}$). Os níveis encontrados nas amostras são muito inferiores aos níveis máximos estabelecidos pela legislação brasileira para glifosato e/ou AMPA e inferiores aos parâmetros toxicológicos mais críticos para organismos aquáticos. No entanto, é necessário um monitoramento constante, exigindo métodos sensíveis que permitam detectar os níveis muito baixos desses agrotóxicos na água.

Palavras-chave: LC-MS/MS; Corpo d'água; Herbicida; Bacia Hidrográfica do Rio Preto; Brasil

CAPÍTULO 3

Determinação multirresíduo de agrotóxicos empregando liofilização e UHPLC-MS/MS: validação de método e análise de água superficial e subterrânea da Unidade Hidrográfica do Alto Rio Jardim – DF

Resumo

Os agrotóxicos têm sido amplamente usados na agricultura, o que demanda técnicas analíticas sensíveis para monitorar os níveis desses compostos na água. O objetivo desse trabalho foi validar um método multirresíduo para determinar os níveis de agrotóxicos em amostras de água, empregando a concentração da amostra (20x) por liofilização e Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência Acoplada à Espectrometria de Massas em Série (UHPLC – MS/MS). No total, 78 compostos foram incluídos no método, e desses 17 apresentaram valores de recuperação entre 70 e 100%; 32 entre 30 e <70%, ambos com repetibilidade e precisão intermediária $\leq 20\%$. Vinte e nove compostos apresentaram recuperação menor que 30% e foram considerados na análise apenas qualitativamente. O método foi aplicado em 54 amostras de águas superficiais e 14 de subterrâneas coletadas na Bacia Hidrográfica do Rio Preto, Distrito Federal, Brasil (HU-35), área com atividade agrícola intensa. Nas águas superficiais foram detectados atrazina e seus produtos de degradação, carbendazim, clorpirifós-etil, pirimifós-metil e fipronil e nas águas subterrâneas além desses foram encontrados acetamiprido, azoxistrobina, flutriafol, imidacloprido, difeconazol, tebuconazol, tiametoxan, tiofanato-metílico, trifloxistrobina e 2,4-D. Um maior número de compostos foi detectado no período chuvoso, independente do compartimento ambiental. Porém, as maiores concentrações foram encontradas no período seco, sendo a maior concentração em uma amostra de água subterrânea de um poço artesiano (2,4-D, 1,045 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Palavras-chaves: Água; agrotóxicos; liofilização; Bacia hidrográfica do Alto Rio Jardim; Distrito Federal.

1. Introdução

A agricultura atualmente alimenta mais de 7 bilhões de pessoas em todo o mundo e estima-se que há necessidade de aumentar a produção global de alimentos para alimentar uma população de aproximadamente 9-10 bilhões até 2050 (Pardey *et al.*, 2014; Bahar *et al.*, 2020). O aumento da população e na produção agrícola exerce uma grande pressão sobre os recursos hídricos em termos de quantidade e qualidade (Dugan *et al.*, 2023). Os agrotóxicos são componentes integrais das práticas de controle de pragas no campo (Rajak *et al.*, 2023) e seu uso vem aumentando ao longo dos anos para atender a demanda da produção agrícola (FAO, 2022b). Porém, o uso excessivo desses produtos pode contaminar águas subterrâneas e superficiais, sendo necessário métodos analíticos para análise dessas moléculas (Campanale *et al.*, 2021).

O desenvolvimento de métodos analíticos eficientes para a quantificar os níveis de agrotóxicos em amostras de água é um desafio devido à baixa concentração destes compostos e pela grande variedade de substâncias utilizadas na agricultura (Issaka *et al.*, 2023; Campanale *et al.*, 2021). Métodos de extração dos analitos e *clean-up* comumente usados incluem a extração líquido-líquido, extração em fase sólida, a microextração em fase sólida, a extração sortiva em barra de agitação e a extração sortiva em disco rotativo (Zang *et al.*, 2021a; Caldas *et al.*, 2011). Esses métodos têm vantagens e são amplamente utilizados em todo o mundo, no entanto, são procedimentos demorados, que exigem consumíveis e instrumentação cara, com várias etapas analíticas (Pérez-Fernández *et al.*, 2017).

O pré-tratamento das amostras utilizando liofilização é uma técnica prospectiva para monitorar contaminantes orgânicos emergentes que estão presentes em baixas concentrações (Zang *et al.*, 2021a). Trata-se de uma operação autônoma, de simples execução, que permite o uso de recipientes de plástico de baixo custo e evita perdas de analito causadas por adsorção em vidrarias (Ramirez *et al.*, 2014). Zhang e colaboradores utilizaram a liofilização para determinação de 38 produtos farmacêuticos e de higiene pessoal em amostras de água superficial utilizando liofilização combinada com LC-MS/MS (Zhang *et al.*, 2021b). A liofilização tem sido utilizada em produtos sensíveis como em vacinas (Muramatsu *et al.*, 2022) e produtos biotecnológicos (Wang *et al.*, 2022a). Vários estudos utilizam esta técnica para análise de agrotóxicos em água (Sinha *et al.*, 2011; Pires *et al.*, 2023).

O objetivo desse trabalho foi desenvolver e validar um método multirresíduo para determinação de agrotóxicos em água utilizando liofilização na pré-concentração da amostra e Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência Acoplada à Espectrometria de Massas em Série (UHPLC – MS/MS). O método foi aplicado na análise de amostras de água superficiais e subterrâneas na Unidade Hidrográfica do Alto Jardim (UH-35), Distrito Federal (DF), área com atividade agrícola intensa.

2. Materiais e Métodos

2.1. Padrões analíticos

A seleção dos agrotóxicos utilizados neste estudo foi estabelecida com base nos agrotóxicos listados nas normas brasileiras relativas à classificação da qualidade da água; as resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 396 e nº 357 e no documento de discussão da revisão da atual portaria do Ministério da Saúde para água potável (Portaria nº 888) (Brasil, 2005; Brasil, 2021; Bastos *et al.*, 2020; Brasil, 2021b).

Os 78 compostos incluídos no método estão listados na Tabela S1 (material suplementar, anexo IV), com seus respectivos grupos químico, classe, se há ou não autorização para utilização no Brasil e propriedades físico-químicas. Os padrões atrazina-2-hidroxi e zoxamida foram adquiridos do fabricante Dr. Ehrenstorfer (Ausburg, Alemanha), acetamiprido; atrazina; carbossulfano-3-hidroxi; fenpiroximato; pencicuron da Sigma-Aldrich (San Luis, EUA) e os demais compostos foram obtidos da AccuStandard (New Haven, EUA), todos com pureza variando entre 95 e 100%.

2.2. Preparo das soluções analíticas

As soluções estoque dos analitos avaliados neste estudo foram preparadas utilizando metanol (MeOH), acetonitrila (ACN), acetato de etila (AcEt), obtidos da Merck (Darmstadt, Alemanha), ou tolueno (Mallinckrodt Baker, Phillipsburg, USA), grau HPLC, na concentração de 1 mg mL⁻¹, com exceção da atrazina-2-hidroxi que foi preparada na concentração de 0,5 mg mL⁻¹, em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ e ACN (20% e 80%) visto que foi necessário utilizar um meio ácido para uma completa solubilização do padrão sólido. As soluções foram e armazenadas em frascos âmbar a ≤ -15°C.

A partir da solução estoque de cada composto preparou-se uma mistura contendo todos os compostos e utilizando MeOH. Dependendo da intensidade do sinal no UHPLC

– MS/MS, os compostos foram agrupados em cinco grupos de concentração, de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Grupo dos compostos e suas respectivas curvas analíticas estabelecida com base na intensidade apresentada no sistema Q-trap 6500+ (SCIEX) para análise dos 78 agrotóxicos.

Grupos e concentração da curva analítica	Analitos
Grupo 1 0,05; 0,5; 2,5; 3,5 e 5 $\mu\text{g L}^{-1}$	Aldicarbe sulfona; ametrina; atrazina; buprofezina; carbendazim; carbofurano; carbosulfan; dicrotofós; difenoconazol; fipronil; malaoxon; monocrotofós; pirimifós-etílico; pirimifós-metil; trifloxistrobina
Grupo 2 0,2; 2; 5; 7 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$	Azoxistrobina; clorfenvinfós; diazinona; dimetoato; metalaxil; pirimicarbe; piraclostrobina; pirazofós; piridafentiona; tiabendazol Triazofós; zoxamida
Grupo 3 1; 10; 20; 40 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$	Acetamiprido; atrazina – desetil; atrazina-desisopropil; atrazina-2-hidroxi; boscalida; carbaril; carbossulfano-3-hidroxi; clorpirifós-etil; ciromazina; EPN; epoxiconazol; etiona; fenpropatrina; fenpiroximato; fluquinconazol; flutriafol; heptenófos; imazalil; imidacloprido; linuron; malaoxon; MCPA; metamidofós; metomil; miclobutanil; ometoato; paraoxona-metílica; pencicuron; fentoato; profenofós; propanil; quinalfos; tebuconazol; tiametoxam; tiobencarbe; tiofanato-metílico; triclofom.
Grupo 4 10; 20; 40; 80 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$	Diclorvos; fenitrotiona; fentiona; cresoxim-metílico, metiocarbe; metribuzim; oxiflurofem; procloraz; protiofos; 2,4 – D
Grupo 5 50; 100; 200; 400 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$	Acefato; aldicarbe; aldicarbe sulfoxide; clorpirifós-metil

2.3. UPHLC-MS/MS

As análises foram realizadas usando um sistema Shimadzu (bombas LC-20AD, um amostrador automático SIL-20AD e forno de coluna CTO-20AC (Kyoto, Japão), acoplado a um espectrômetro de massa triplo quadrupolo 6500+ QTRAP (AB Sciex, Framingham, EUA). O software Analyst® (versão 1.6) foi utilizado para controle e aquisição de dados. A separação cromatográfica foi obtida usando uma coluna LUNA Omega Polar C18 (1,6 μm x 100A 100x2,1 mm) e uma pré-coluna ultra polar C18 (2,1 mm) ambos da Phenomenex (Torrance, EUA).

A determinação no espectrômetro de massa foi realizada com Ionização por Eletrobulização (ESI, do inglês *Electrospray*) operando simultaneamente entre a polaridade de modo positivo (ESI+) e negativo (ESI- para os compostos 2,4-D, fipronil e MCPA). O MS-MS foi operado no modo com monitoramento de reação múltipla (MRM, do inglês *multiple reaction monitoring*), no qual duas transições de massa (precursor/produto) foram monitoradas para cada composto alvo, uma para quantificação

e a outra usada para confirmação. As razões de íons para quantificação e qualificação foram usadas para fins de garantia de qualidade, e o intervalo de tolerância foi definido na faixa de até 30% nas variações das proporções (Angeles e Aga, 2018; Li *et al.*, 2023; SANTE, 2020). As condições otimizadas da fonte de íons para cortina de gás (do inglês, *curtain gas*) foi de 40 psi, gás de colisão (CAD) médio, temperatura da fonte de 450 °C, gás nebulizador (GS1) de 65 psi, e o gás auxiliar (GS2) de 50 psi. As condições MS/MS otimizadas para cada um dos 78 compostos incluído no método são mostradas na Tabela S2 (material suplementar, anexo IV).

As condições otimizadas para o desempenho cromatográfico foram definidas levando em consideração a sensibilidade dos compostos e selecionadas a temperatura do forno da coluna a 50 °C, injeção de amostra de 1 µL e vazão de 0,3 mL/min. As fases móveis consistiram em água ultrapura e MeOH ambas contendo ácido fórmico 0,1 % e formiato de amônio 5 mmol L⁻¹. Eluição/gradiente ficou definido: 0-0,5 min 10% (fase móvel B), 0,5-10 min 10% a 100% (fase móvel B), e mantendo entre 10-12 min, a partir de 12 min 10% (fase móvel B), até o tempo total de corrida de 15 min, retornando o sistema em equilíbrio para início de uma nova corrida. Uma válvula de descarte conectada entre a coluna no LC e a interface MS foi ligada em 1,5 min e 11,5 min para descartar o eluente após a eluição dos analitos no LC.

2.4. Área de estudo e coleta de amostras

As amostras de água foram coletadas na unidade hidrográfica do Alto Rio Jardim (HU-35), região de uso predominantemente agrícola (Figura 1), inserida no Bioma Cerrado, conhecida como berço das águas do Brasil, constituindo uma drenagem basicamente de áreas úmidas, nascentes e rios com pequeno volume d'água (Durigan *et al.*, 2022).

A UH-35 foi escolhida pela existência de poços piezométricos já instalados para coleta das amostras de água subterrânea (Salles *et al.*, 2018). Amostras de água foram coletadas em 27 poços piezométricos e 1 poço artesiano (PT). As amostras de água superficial foram coletadas em 7 pontos próximos aos poços piezométricos. Os detalhes da amostragem são mostrados na Figura 1 e Tabela S3 (material suplementar, anexo IV). No total foram coletadas 68 amostras, 34 na estação seca (18/08/2021) e 34 na estação chuvosa (10/02/2022), sendo 27 de água subterrânea e 7 de água superficial em cada estação.

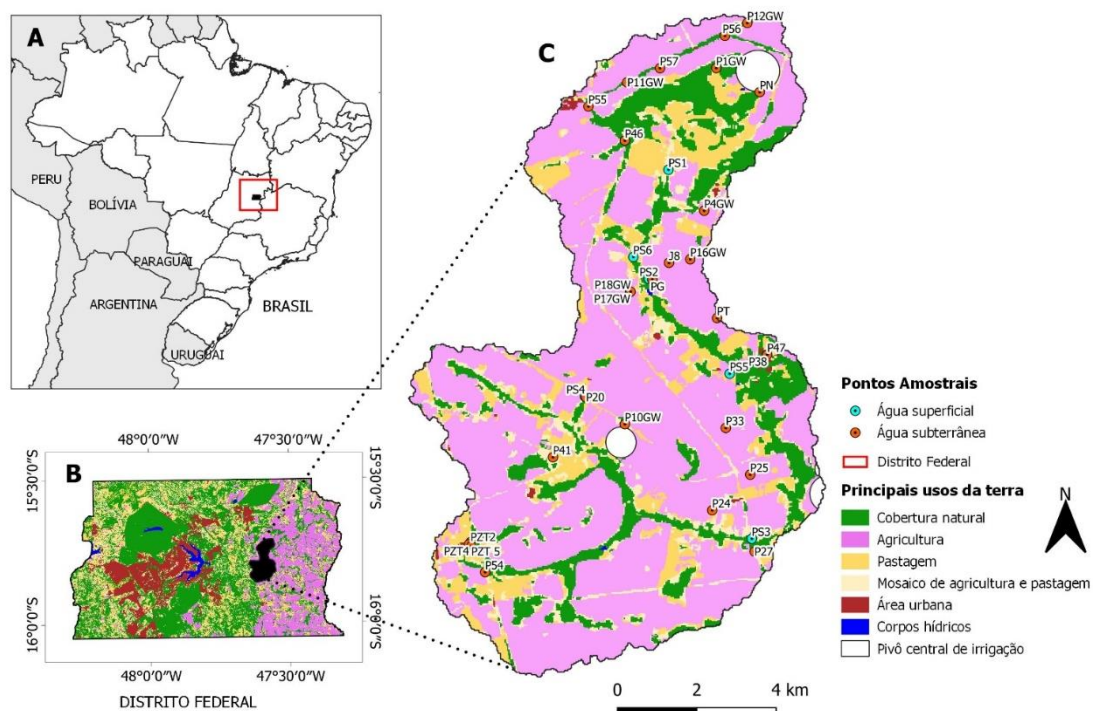


Figura 1. Localização da Bacia experimental do Alto Rio Jardim (HU-35), indicando os pontos de amostragem. Preparado usando MapBiomias (2022) e SIEG (2015).

O clima prevalente na UH-35 é tropical, com inverno seco (AW) (Peel *et al.*, 2007), com padrão de sazonalidade na distribuição das chuvas bem definidas: inverno seco, entre abril e outubro; e verão chuvoso nos meses restantes do ano, com precipitação de 80% durante esse período (Salles *et al.*, 2018). A Figura S2 (material suplementar, anexo IV) mostra os valores mensais de precipitação total acumulada (mm) correspondente a julho de 2021 a fevereiro de 2022, obtidos de uma estação de monitoramento próximo ao local de amostragem. No período correspondente a campanha na estação chuvosa, houve registro de 155,8 (mm).

2.5. Preparação de amostra para análise

As amostras coletadas foram imediatamente levadas ao Laboratório de Toxicologia da Universidade de Brasília, onde foram filtradas com microfibras de PTFE 0,45 μm de 25 mm (Millipore®), e alíquotas de 10 mL ($n = 3$) foram transferidas para tubos Falcon de 15 mL e colocadas no freezer a $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ para serem congeladas, e posteriormente liofilizadas ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, pressão até 50 mHg; Liobras, K105, São Paulo,

Brasil) (Pires *et al.*, 2023). Para proteger da luz durante o processo os frascos onde as amostras são inseridas no liofilizador foram cobertos com papel alumínio (Figura S3, material suplementar, anexo IV). As amostras liofilizadas foram mantidas no freezer até o momento da análise, quando foram ressuspensas em 500 μL de uma solução MeOH/água ultrapura (50/50), agitadas em vortex, filtradas novamente com microfibras de PTFE 0,45 μm (Millipore®) de 13 mm e injetadas no UHPLC-MS/MS.

2.6. Validação do Método

A validação foi feita com uma amostra de água coletada em uma nascente da região de estudo (amostra controle), que foi testada e não continha nenhum dos analitos investigados no estudo. A seletividade foi avaliada verificando a presença de interferentes no mesmo tempo de retenção e monitorando os íons de transição e suas razões (Figura S1, material suplementar, anexo IV). A linearidade foi determinada em uma curva analítica preparada em cinco concentrações (0,05 a 500 $\mu\text{g L}^{-1}$), variando conforme a intensidade dos analitos no equipamento (Tabela 1), com seis réplicas autênticas preparadas em solução de MEOH/água ultrapura (50/50). O método dos mínimos quadrados foi utilizado para estimar a regressão linear, o teste de *Cochran* foi utilizado para testar a homogeneidade da variância (homocedasticidade) e ANOVA para determinar o coeficiente de correlação (r) e a significância da regressão (INMETRO, 2020). Para as curvas de calibração heterocedásticas, foram testadas as ponderações $\ln x$; $\ln y$; $1/x$; $1/x^2$; $1/y$ e $1/y^2$, a fim de determinar o melhor ajuste da regressão.

O efeito matriz foi investigado comparando a resposta do equipamento de uma curva padrão ($n=6$) preparada com uma amostra controle liofilizada e dissolvida em 500 μL^{-1} de uma solução em solução de MEOH/água ultrapura (50/50) (matriz curva padrão, $n = 6$). O efeito matriz (%ME) foi calculado para cada um dos níveis da curva de calibração dividindo a média da área de cada nível da curva feita na matriz pela média da área da curva feita em MEOH/água ultrapura (50/50) (sem liofilização), expressa em % (SANTE, 2020).

A repetibilidade e recuperação do procedimento analítico de liofilização foram avaliadas analisando amostras fortificadas em diferentes níveis, variando conforme o grupo de cada analito e conforme apresentado na Tabela 2 ($n = 3$ em cada nível) e considerando a liofilização com fator de diluição de 20. A precisão intermediária foi avaliada repetindo-se o experimento em outro dia e expressa em % do desvio padrão relativo (RSD). A repetibilidade e a precisão intermediária foram consideradas aceitáveis

quando % RSD foi menor ou igual a 20% e recuperação na faixa de 30 a 120% (SANTE,2020).

Tabela 2. Nível de fortificação em ($\mu\text{g L}^{-1}$) no branco conforme o grupo de cada analito.

Nível de fortificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Grupo									
	1		2		3		4		5	
N 1	0,0125 ^a	0,25 ^b	0,05 ^a	1 ^b	0,1 ^a	2 ^b	0,7 ^a	14 ^b	3 ^a	60 ^b
N 2	0,025 ^a	0,5 ^b	0,1 ^a	2 ^b	0,5 ^a	10 ^b	1 ^a	20 ^b	5 ^a	100 ^b
N 3	0,125 ^a	2,5 ^b	0,25 ^a	5 ^b	1 ^a	20 ^b	2 ^a	40 ^b	10 ^a	200 ^b
N 4	0,175 ^a	3,5 ^b	0,35 ^a	7 ^b	2 ^a	40 ^b	4 ^a	80 ^b	20 ^a	400 ^b
N 5	0,25 ^a	5 ^b	0,5 ^a	10 ^b	2,5 ^a	50 ^b	5 ^a	100 ^b	25 ^a	500 ^b

^a Concentração na amostra original, antes da liofilização

^b Concentração na amostra original, depois da liofilização

3. Resultados

3.1. Validação do Método

A Figura 2 mostra o cromatograma dos íons de uma curva padrão com os 78 analitos investigados neste estudo. Tabela S4 (material suplementar, anexo IV), apresenta o resultado do teste de *Cochran*, utilizado para testar a homogeneidade da variância (homocedasticidade). A regressão linear ponderada ($1/x$, $1/x^2$ ou $1/y^2$) foi aplicada a curvas analíticas que mostrou comportamento heterocedástico (Miller e Ambrus, 2000). Os coeficientes de determinação (R^2) foram superiores a 0,99 para todos os analitos.

O efeito de matriz para todos os analitos são apresentados na Tabela S5 (material suplementar, anexo IV) e estavam dentro dos níveis aceitáveis (<20%), variando de -14,4% (indicando supressão de íons) a 14,9% (aumento de íons). Como nenhum efeito matriz significativo foi observado, os analitos foram quantificados contra uma curva padrão preparada em MEOH/água ultrapura (50/50).

A Figura 3 resume os resultados de recuperação, repetibilidade e precisão intermediária para todos os analitos e a Tabela S6 (material suplementar, anexo IV) mostra os resultados para cada analito. Dezesete dos 78 compostos incluídos no método, apresentaram valores de recuperação entre 70 e 100% e repetibilidade e precisão intermediária $\leq 20\%$: acefato; acetamiprido; atrazina – desetil; atrazina – desisopropil; atrazina-2-hidroxi; azoxistrobina; carbofuran-3-hidroxi; ciromazina; dimetoato; flutriafol; imidacloprido; metalaxi; metomil; tiabendazol; tiametoxan; 2,4-D e MCPA.

A recuperação ficou entre 30 e 70% com repetibilidade e precisão intermediária dentro da faixa aceitável ($\leq 20\%$) e também podem ser considerados validados (SANTE, 2020), para 32 compostos: aldicarbe-sulfona; aldicarbe-sulfóxido; ametrina; atrazina; boscalida; carbaril; carbossulfano; clorfenvinfós; dicrotofós; difenonazol; epoxiconazol; fenpiroximato; imazalil; cresoxim metílico; linuron; metiocarbe; metribuzim; monocrotofós; microbutanil; ometoato; pencicuron; pirimicarbe; procloraz; propanil; piraclostrobina; pirazofós; piridafentona; tebuconazol; trifloxistrobina; triazofós; zoxamida e fipronil.

Para o carbendazim a recuperação ficou acima de 120% e para outros 28 compostos a recuperação ficou abaixo de 30% e fora da faixa aceitável para serem considerados validados e foram analisados apenas qualitativamente: aldicarbe; buprofezina; carbosulfan; clorpirifós-etil; clorpirifós-metil; diazinona; diclorvós; EPN; etiona; fenitrotona; fenpropatrina; fentona; fluquinconazol; heptenofós; malaixon; malationa; metamidofós; oxiflurofem; paraoxona-metílica; fentoato; pirimifós-etílico; pirimifós-metílico; profenofós; protiofós; quinalfós; tiobencarbe; tiofanato-metílico; triclofom.

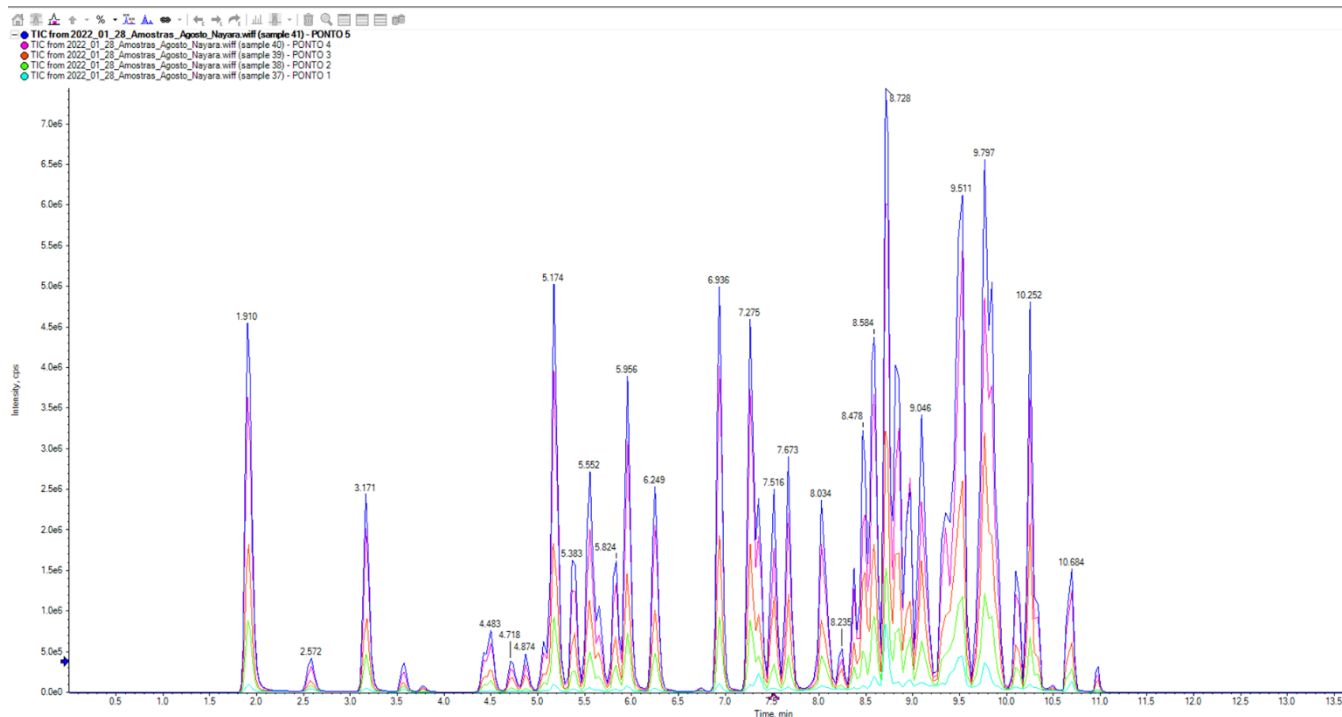


Figura 2. Cromatograma de íon total obtido por UHPLC-MS/MS da curva analítica padrão preparada em e MeOH e água ultrapura (50/50), fortificada com 78 analitos nos 5 níveis da curva para cada analito.

O Limite de Quantificação do instrumento (LOQi) foi definido como menor ponto da curva analítica dentro do grupo de cada composto (Tabela 2), preparada em MEOH/água ultrapura (50/50) e que apresentou razão sinal/ruído maior que 10 com repetibilidade e precisão ($RSD \leq 20\%$). O Limite de Detecção do instrumento (LODi), foi calculado a partir da divisão do LOQi estabelecido por 3,33 (INMETRO, 2020). O Limite de Quantificação do método (LOQm) foi definido como a menor concentração fortificada na amostra “branco” durante o procedimento da liofilização e que apresentou recuperação, repetibilidade e precisão aceitáveis. O Limite de Detecção do método (LODm) foi calculado partindo-se do LOQm estabelecido dividido por 3,33 (INMETRO, 2020).

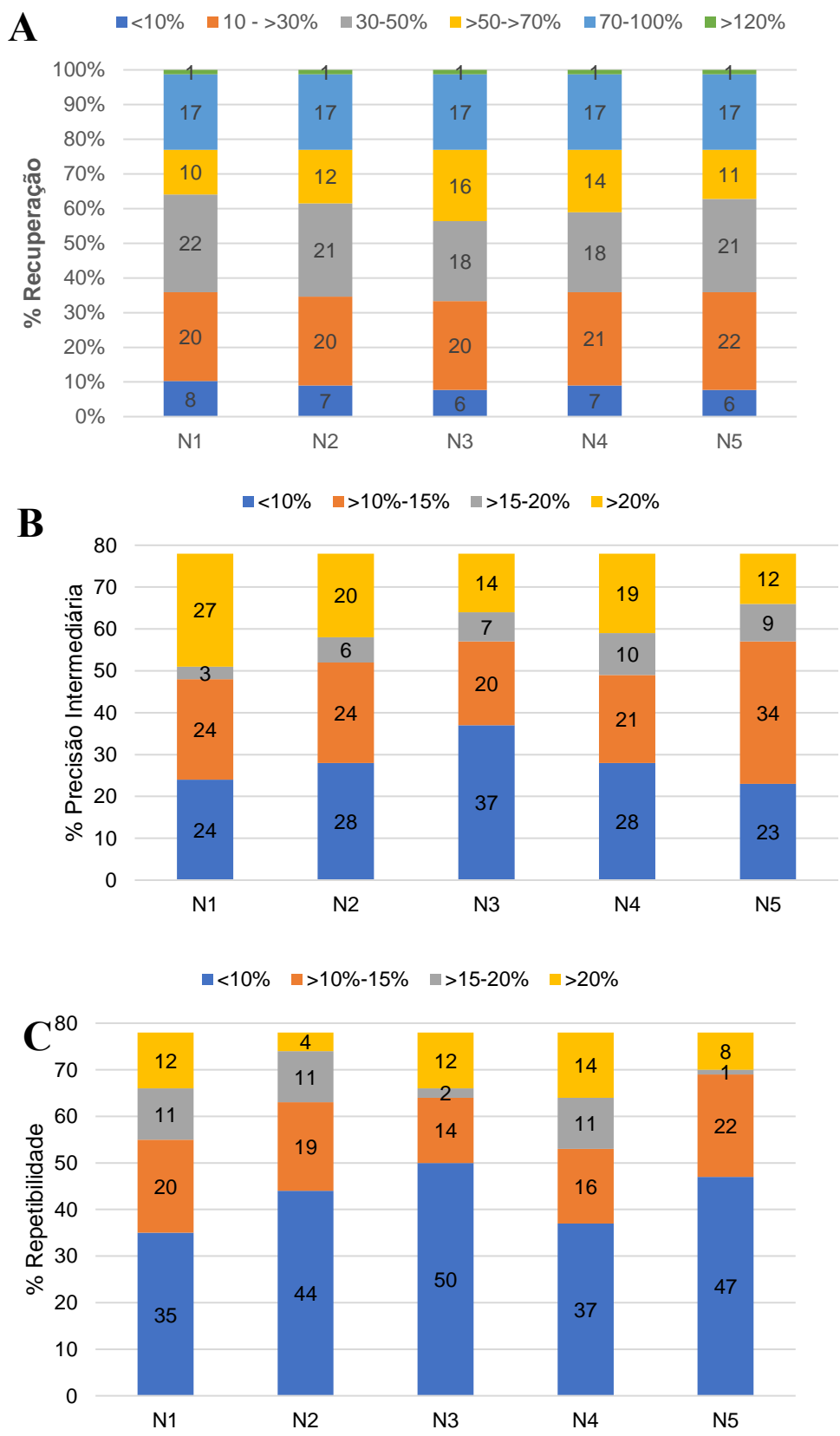


Figura 3. Resultado da validação do método utilizando liofilização para determinação dos 78 compostos em 5 níveis de fortificação (Tabelas 1 e 2). (A) Recuperação; (B) Repetibilidade e (C) Precisão intermediária.

A Tabela 3 mostra os compostos considerados validados pelo método e seus respectivos LOQ_m e LOD_m, bem como os limites no instrumento dos compostos não validados.

Tabela 3. Limite de Quantificação do instrumento (LOQ_i), Limite de Detecção do instrumento (LOD_i), Limite de Quantificação do método (LOQ_m) e Limite de Detecção do método (LOD_m) para todos os 78 analitos.

Composto	Instrumento		Método (liofilização/concentrando 20x)	
	LOQ _i µg L ⁻¹	LOD _i µg L ⁻¹	LOQ _m µg L ⁻¹	LOD _m µg L ⁻¹
Acefato	50	15	3	0,9
Acetamiprido	1	0,30	0,1	0,03
Aldicarbe	50	15	-	-
Aldicarbe sulfona	0,05	0,01	0,0125	0,003
Aldicarbe sulfoxide	50	15	3	0,9
Ametrina	0,05	0,01	0,0125	0,003
Atrazina-Desetil	1	0,30	0,1	0,03
Atrazina	0,05	0,01	0,0125	0,003
Atrazina-Desisopropil	1	0,34	0,1	0,03
Atrazina-2-hidroxi	1	0,3	0,1	0,03
Azoxistrobina	0,2	0,06	0,05	0,01
Boscalida	1	0,3	0,1	0,03
Buprofezina	0,05	0,01	-	-
Carbaril	1	0,3	0,1	0,03
Carbendazim	0,05	0,01	-	-
Carbofurano	0,05	0,01	0,0125	0,003
Carbosulfano-3-hidroxi	1	0,30	0,1	0,03
Carbossulfano	0,05	0,01	-	-
Clorfenvinfós	0,2	0,06	0,05	0,01
Clorpirifós-etil	1	0,3	-	-
Clorpirifós-metil	50	15	-	-
Ciromazina	1	0,30	0,1	0,03
Diazinona	0,2	0,06	-	-
Dichorvos	10	3	-	-
Diclotofós	0,05	0,01	0,0125	0,003
Difenoconazol	0,05	0,01	0,0125	0,003
Dimetoato	0,2	0,06	0,05	0,01
EPN	1	0,30	-	-
Epoconazol	1	0,30	0,1	0,03
Etiona	1	0,30	-	-

Composto	Instrumento		Método (liofilização/concentrando 20x)	
	LOQi $\mu\text{g L}^{-1}$	LODi $\mu\text{g L}^{-1}$	LOQ _m $\mu\text{g L}^{-1}$	LOD _m $\mu\text{g L}^{-1}$
Fenitrotona	10	3	-	-
Fenpropatrina	1	0,30	-	-
Fenpiroximato	1	0,30	0,1	0,03
Fentiona	10	3	-	-
Fluquinconazol	1	0,3	-	-
Flutriafol	1	0,30	0,1	0,03
Heptenofós	1	0,30	-	-
Imazalil	1	0,30	0,1	0,03
Imidacloprido	1	0,3	0,1	0,03
Cresoxim metílico	10	3	0,7	0,21
Linuron	1	0,3	0,1	0,03
Malaoxon	0,05	0,01	-	-
Malationa	1	0,3	-	-
Metalaxi	0,2	0,06	0,05	0,01
Metamidofós	1	0,3	-	-
Metiocarbe	10	3	0,7	0,23
Metomil	1	0,30	0,1	0,03
Metribuzim	10	3	0,7	0,23
Monocrotofós	0,05	0,01	0,0125	0,003
Miclobutanil	1	0,30	0,05	0,01
Ometoato	1	0,3	0,05	0,01
Oxiflurofem	10	3	-	-
Paraoxona-metílica	1	0,3	-	-
Pencicuron	1	0,30	0,1	0,03
Fentoato	1	0,30	-	-
Pirimicarbe	0,2	0,06	0,05	0,01
Pirimifós-etílico	0,05	0,01	-	-
Pirimifós-metílico	0,05	0,01	-	-
Procloraz	10	3	0,7	0,21
Profenofós	1	0,30	-	-
Propanil	1	0,30	0,1	0,03
Protiofós	10	3	-	-
Piraclostrobina	0,2	0,06	0,05	0,01
Pirazofós	0,2	0,06	0,05	0,01
Piridafentiona	0,2	0,06	0,05	0,01
Quinalfós	1	0,30	-	-
Tebuconazol	1	0,30	0,1	0,03
Tiabendazol	0,2	0,06	0,05	0,01
Tiametoxan	1	0,30	0,1	0,03
Tiobercabe	1	0,30	-	-

Composto	Instrumento		Método (liofilização/concentrando 20x)	
	LOQi $\mu\text{g L}^{-1}$	LODi $\mu\text{g L}^{-1}$	LOQm $\mu\text{g L}^{-1}$	LODm $\mu\text{g L}^{-1}$
Tiofanato-metílico	1	0,30	-	-
Triclorfon	1	0,30	-	-
Trifloxistrobina	0,05	0,02	0,0125	0,003
Triazofós	0,2	0,06	0,05	0,01
Zoxamida	0,2	0,06	0,05	0,01
2,4-D	10	3	0,7	0,21
Fipronil	0,05	0,01	0,0125	0,003
MCPA	1	0,30	0,1	0,03

3.2 Análises das amostras de água

O resultado foi considerado quantitativo apenas para os compostos que foram considerados validados no método, com LOQm estabelecido na Tabela 3. Para os demais compostos os resultados das amostras positivas foram considerados apenas qualitativo.

A Tabela 4, resume o resultado das amostras de água positivas analisadas e a Figura 4 o resultado das amostras analisadas quantitativamente cuja as concentrações estavam acima do LOQm. Nas amostras de águas superficiais foram detectados atrazina e seus produtos de degradação; carbendazim; clorpirifós-etil; pirimifós-metil e fipronil. Apenas atrazina foi quantificada nos pontos, nos pontos PS6 e PS5 na concentração de 0,016 e 0,017 $\mu\text{g L}^{-1}$, durante a coleta realizada no período seco.

Nas amostras de água subterrânea assim como na água superficial foram detectados atrazina e seus produtos de degradação; carbendazim; clorpirifós-etil; pirimifós-metil e fipronil e além desses foram encontrados acetamiprido, azoxistrobina, flutriafol, imidacloprido, difeconazol, tebuconazol, tiofanato-metílico, triflosistrobina e 2,4-D. Apenas atrazina, atrazina-2-hidroxi e 2,4-D foi quantificada.

Nas águas subterrâneas atrazina foi quantificada nos pontos P17, P18, P46, P55 e PT no período seco com concentração variando entre 0,017 (PT) 0,305 (P17) $\mu\text{g L}^{-1}$ e no período chuvoso nos pontos P10, P25, P27, PT com concentração variando entre 0,014 a 0,026 $\mu\text{g L}^{-1}$. O metabólito atrazina-2-hidroxi foi quantificado apenas no P55 durante o período chuvoso com concentração de 0,153 $\mu\text{g L}^{-1}$ e no período seco nos pontos P11, P17, P18, P20, P46 e P57 com concentração variando entre 0,1017 (P57) a 0,291 (P17) $\mu\text{g L}^{-1}$. 2,4-D, foi quantificado apenas na seca em dois pontos, P54 (0,913) e PT (1,04) $\mu\text{g L}^{-1}$ a maior concentração nesse estudo. Carbendazim, clorpirifós-etil, pirimifós-

metílico e tiofanato metílico, foram detectados nas amostras, apenas qualitativamente já que estes compostos não foram validados no método.

A Figura 4 mostra o resultado das amostras de água superficial e subterrânea, coletadas nas estações seca e chuvosa (média de três amostras independentes) analisadas quantitativamente cuja as concentrações estavam acima do LOQm.

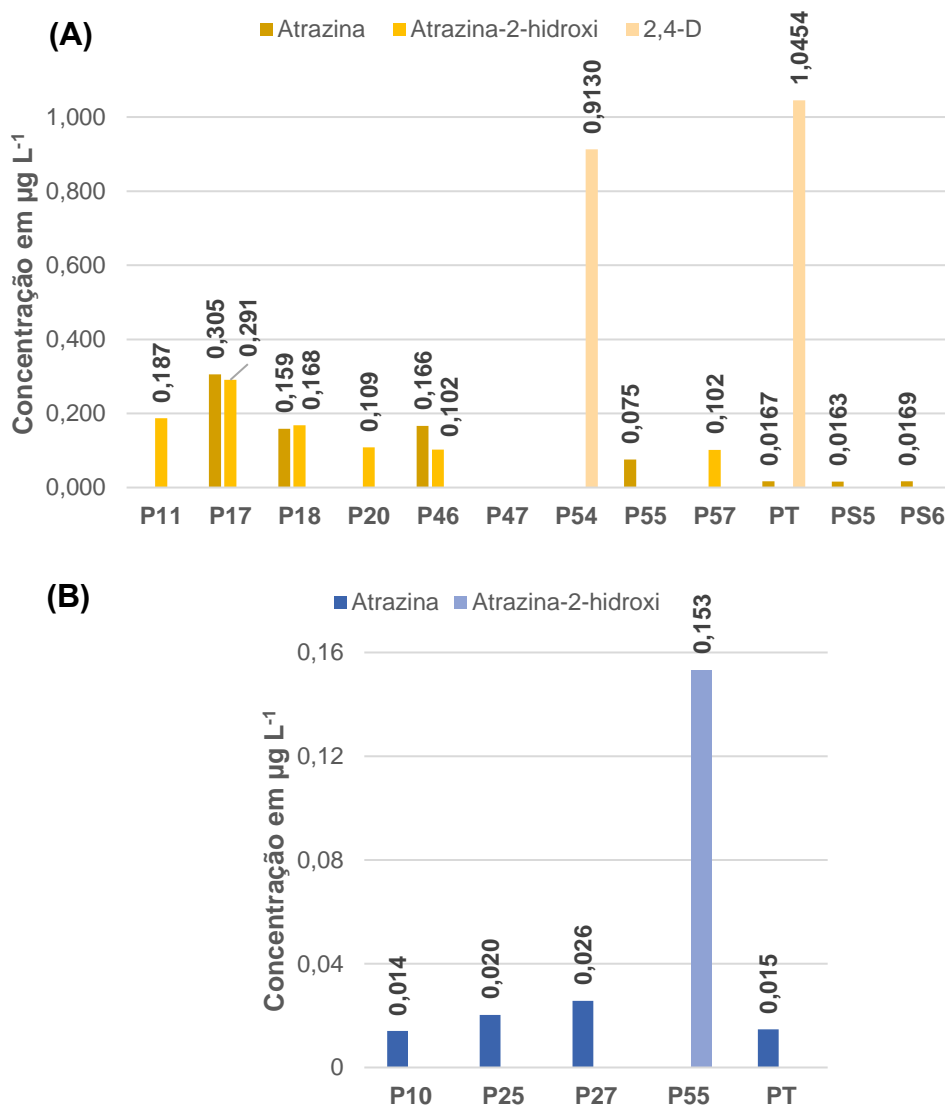


Figura 4. Concentrações médias ($n = 3$) das amostras quantificadas em águas subterrâneas e superficiais ($\mu\text{g L}^{-1}$) coletadas durante as estações seca (A) e (B) chuvosa (2021–2022) na HU-35.

Tabela 4. Amostras de água coletadas na UH-35, liofilizadas e analisadas em triplicata e identificadas como positivas.

Composto	Seca	Chuva
<i>Superficial</i>		
Atrazina	PS3; PS4; PS5; PS6	PS1; PS2; PS3; PS4; PS5; PS6
Atrazina - Desetil	PS5	PS2; PS3; PS4; PS5; PS6
Atrazina-2-hidroxi	PS1; PS2; PS3; PS4; PS5; PS6	PS3
Carbendazim	PS2; PS3; PS4; PS5; PS6	PS2; PS3; PS4; PS5; PS6
Clorpirifós-etil	-	PS3; PS6
Pirimifós-metílico	PS2; PS5	PS2
Fipronil	-	PS2; PS6
<i>Subterrânea</i>		
Acetamiprido	P17	-
Atrazina	P4; P10; P11; P16; P17; P18; P20; P25; P27; P33; P46; P47; P55; PTZ4; J8; PT	P1; P2; P12; P18; P20; P25; P27; P33; P38; P46; P47; P54; P55; P56; PT
Atrazina-Desetil	P17; P25	P10; P18; P25; P27; P56
Atrazina-2-hidroxi	P1; P4; P10; P11; P12; P16; P17; P18; P20; P24; P25; P27; P33; P46; P47; P54; P55; P56; P57; PTZ 2; PTZ 4; PTZ 5; J8; PG; PT	P1; P4; P10; P11; P12; P16; P17; P18; P20; P24; P25; P27; P33; P38; P41; P46; P47; P54; P55; P56; P57; PTZ 2; PTZ 4; PTZ 5; J8; PG; PT
Azoxistrobina	-	P16
Carbendazim	P1; P4; P10; P11; P12; P16; P17; P18; P20; P24; P25; P27; P33; P46; P47; P54; P55; P56; P57; PTZ 2; PTZ4; PTZ 5; J8; PG	P4; P10; P11; P12; P16; P17; P20; P24; P25; P27; P33; P38; P41; P46; P47; P54; P55; P56; P57; PTZ 2; PTZ 4; PTZ 5; J8; PG; PT
Clorpirifós-etil	-	P25; P47; J8; PG; PT
Difenoconazol	-	J8
Flutriafol	-	P25
Imidacloprido	-	P18; P25
Pirimifós-metílico	P4	P54
Tebuconazol	P18	-
Tiofanato-metílico	-	J8
Trifloxistrobina	P55; P56; P57	P47
Fipronil	P4; P11; P12; P17; P18	P16; P18; P20; P25; P41; P57; J8; PG
2,4-D	P27; P54; PT	-

As Figuras 5 e 6 mostram os cromatogramas da extração de íons de amostras de água subterrâneas coletadas no período seco, sendo a figura 4 da amostra P17 que apresentou uma maior variabilidade de compostos quantificados e figura 5 de compostos quantificados na polaridade positiva e negativa simultaneamente.

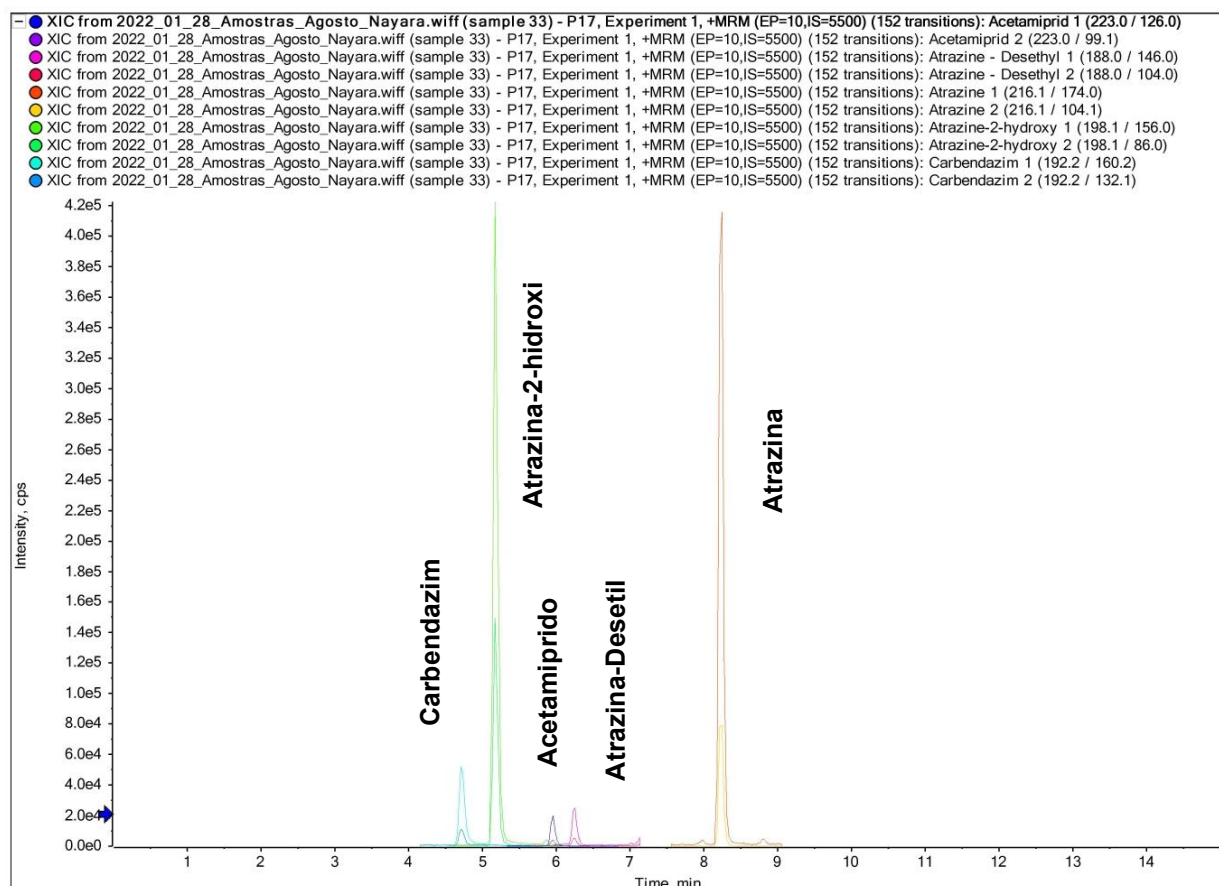


Figura 5. Cromatograma de íons extraídos da análise de amostra de água subterrânea P17, coletada durante a estação seca, obtidos em modo positivo (ESI+) contendo acetamiprido (< LOQ); atrazina ($0,305 \mu\text{g L}^{-1}$); atrazina – desetil (< LOQ); atrazina-2-hidroxi ($0,291 \mu\text{g L}^{-1}$); carbendazim.

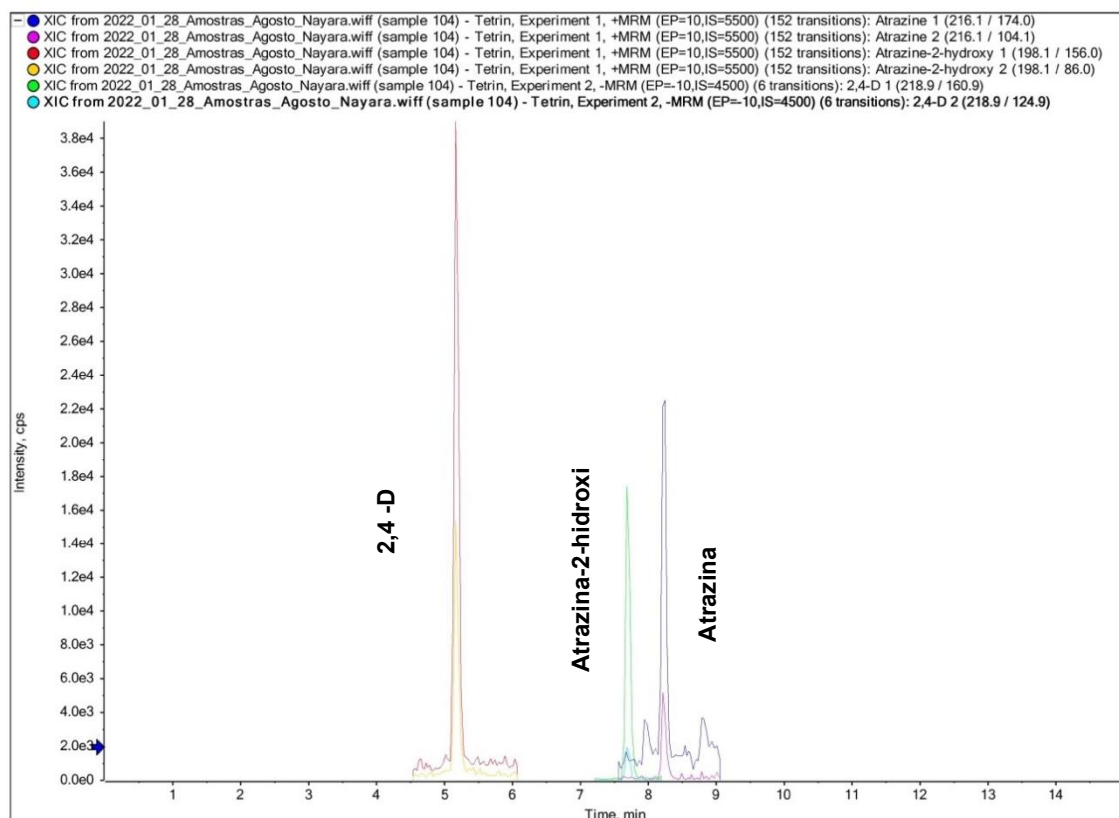


Figura 6. Análise da amostra de água subterrânea PT, coletada durante a estação seca. (A) Cromatograma de íons totais (TIC) (B) íons extraídos, obtidos em modo positivo (ESI+) atrazina-2-hidroxi e atrazina ($0,016 \mu\text{g L}^{-1}$) e 2,4-D ($1,045 \mu\text{g L}^{-1}$) obtido em modo negativo (ESI-)

4. Discussão

Os agrotóxicos possuem características físico-químicas diferentes (Tabela S1, (material suplementar, anexo IV)) em função da estrutura molecular, e essas características determinam como esse composto se comporta no meio ambiente e no método analítico, que pode não ser eficiente para todos os compostos. A liofilização envolve os processos de congelamento, sublimação, dessecção e reconstituição, e cada uma dessas etapas desempenha um papel importante na qualidade do produto final e integridade da amostra. A sublimação é influenciada pelo tamanho e configuração da massa de gelo que está diretamente relacionado com a velocidade de congelamento da amostra, tornando indispensável uma avaliação mais precisa das condições e temperaturas ideais para congelamento (Merivaara *et al.*, 2021).

No presente estudo, 29 dos 78 compostos analisados tiveram recuperação abaixo de 30%, e uma hipótese é que a baixa recuperação possa ser consequência da alta pressão de vapor e uma menor polaridade ($\log K_{ow}$). Foi observada uma correlação inversa entre

recuperação média entre os níveis de fortificação e pressão de vapor, porém ela foi baixa e não significativa ($r^2=0,07$; $p=0.0546$). A faixa de pressão de vapor dos compostos investigados é bastante ampla, variando de 10^{-7} para a azoxistrobin a 65 mPa a 20°C para o heptenofós, que apresentou recuperação menor que 10% em todos os níveis testados. O diazinon tem a segunda maior pressão de vapor entre os compostos do estudo (11,97 mPa), e também apresentou baixa recuperação (13–28%). Apesar de que vários compostos com baixa pressão de vapor (<0.02 mPa) terem apresentado recuperações satisfatórias ($> 80\%$), como a azoxistrobin, imidacloprido, tiametoxam, tiabendazol, flutriafol, acetamiprido e 2,4D), outros tiveram recuperação menor que 50%, incluindo a piracrostrobina (2.6×10^{-5} ; 47%), o pirimifos metil (1×10^{-4} mPa; 15%) e o cresozim metílico (0.002 mPa; 35%).

A faixa de log Kow dos compostos incluídos no estudo também foi ampla, variando entre -0.9 (ometoato, 51% recuperação) e 7.4 (carbosulfano, 4% recuperação). A correlação entre os dois parâmetros foi significativa ($n=66$; $r^2=0.304$; $p<0.001$), indicando que compostos com baixa polaridade (maiores log Kow) são perdidos no processo de liofilização levando a baixa recuperação (Figura 7)

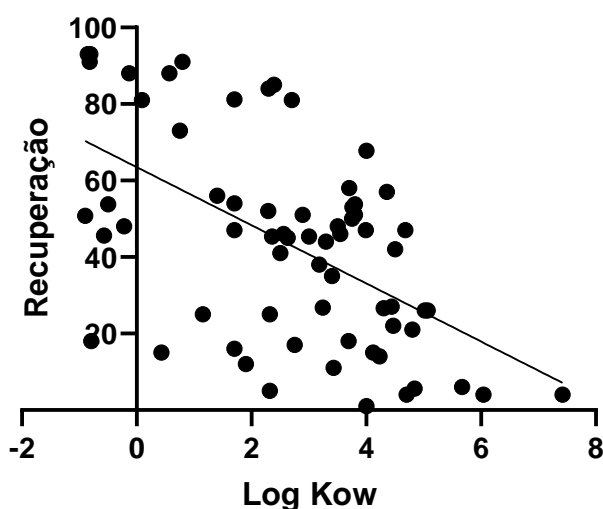


Figura 7. Correlação entre Log Kow e recuperação média dos compostos média entre os níveis de fortificação.

O procedimento e condições aplicados no método multirésíduo foi o mesmo utilizado na determinação dos compostos polares glifosato, AMPA e glufosinato, nas mesmas amostras, cujo método foi validado satisfatoriamente (recuperação entre 79 a 111 %, com RSD máximo de 10% para repetibilidade e 14% para precisão intermediária; Pires *et al.*, 2023).

A baixa repetibilidade e precisão intermediária para alguns compostos (RSD > 20%) pode estar relacionado com o tamanho do tubo falcon de 15 mL, que pode ter sido pequeno para um volume de água de 10 ml e comprometido o congelamento total da amostra, e variações das condições do liofilizador durante o processo, como temperatura e vácuo.

A Tabela 5 mostra alguns outros estudos que utilizaram a liofilização no preparo da amostra para análise de agrotóxicos em água. Diferentes temperaturas de congelamento têm sido utilizadas que variam -100°C (Sinha *et al.*, 2011) a -21°C (Pires *et al.*, 2020) e diferentes temperaturas de operação durante o processo no liofilizador são relatadas, variando de -10°C (Mendonça *et al.*, 2020) a -109°C (Sinha *et al.*, 2011).

Tabela 5. Aplicação da técnica de liofilização para determinação de agrotóxicos em amostras de água.

Agrotóxicos	Preparo da amostra	Liofilizador	Rec. %	Técnica	Ref.
Atrazina; Pronil; Imidacloprido; Triazofós; Etiona; Quinalfós; Monocrotofós; Metribuzim	5 mL da amostra → tubo de 20 mL → congelamento (-100 °C) em banho de metanol → liofilização → extração: 3 mL ACN → agitação → centrifugação → evaporação 20 °C → reconstituição com 1 mL ACN → leitura	-109 °C	96-103	HPLC-MS/MS	Sinha <i>et al.</i> , 2011
Glifosato; AMPA	20 mL da amostra → tubo de 50 mL → tubo coberto com papel alumínio (evitar perda de conteúdo) → liofilização → reconstituição com EDTA e FMOC-Cl → agitação → 3h de reação → filtração → leitura	Liofilizador de bandeja (modelo Lyph-lock 6 da Labconco, Kansas City, MO, EUA) → - 50 °C	-	LC-FLD + MS/MS	Ramirez <i>et al.</i> , 2014
Glifosato; Glufosinato	Filtração → 5 mL da amostra → tubo de 15 mL → congelamento (-21 °C) → liofilização → reconstituição com 500 µL de água ultrapura → agitação → leitura	-70 °C, pressão até 100 mHg; Liofilizador Liobras, K105, São Paulo, Brasil.	72-94	HPLC-FL	Pires <i>et al.</i> , 2020
Glifosato; AMPA	Filtração → 10 mL da amostra → tubo de 50 mL → congelamento a -80 C (por aproximadamente 2h) → tubo coberto com parafilme (evitar perda de conteúdo) → reconstituição em 2 mL água ultrapura e 240 µL tampão de borato e 800 µL ACN e 120 µL FMOC-Cl → agitação por 30 s → filtração → 30 min de reação → leitura	- 10 °C. Liofilizador de bancada (modelo Alpha 1-2 LD Plus, Martin Christ, Harz Alemanha).	70-99	UHPLC- FL	Mendonça <i>et al.</i> , 2020
Glifosato; AMPA, Glufosinato	Filtração → 10 mL da amostra → tubo de 15 mL → congelamento (-21 °C) → liofilização → reconstituição em 500 µL com solução de formiato de amônio 50 mM (pH 2,9) → agitação → filtração → leitura	-70 °C, pressão até 50 mHg; Liofilizador Liobras, K105, São Paulo, Brasil.	79 - 111	HPLC-MS/MS	Pires <i>et al.</i> , 2023

Rec.: recuperação; ref.: referência; ACN: acetonitrila; AMPA: amino methyl phosphonic acid; EDTA: ethylenediaminetetraacetic acid; FMOC-Cl: 9-fluorenilmetilcloroformato.

No presente estudo os agrotóxicos mais frequentemente encontrados nas amostras positivas (atrazina, carbendazim e fipronil), são aqueles que possuem maior índice de comercialização no DF. No ano de 2021, por exemplo, foram vendidas 130,88 toneladas do ingrediente ativo atrazina, 48,76 de 2,4-D, 17,87 carbendazim e 4,05 de fipronil (IBAMA, 2023). Atrazina é um herbicida de amplo espectro utilizado em todo o mundo e comumente encontrado na água, assim como os seus produtos de degradação (atrazina-desetil, atrazina-2-hidroxi, atrazina-desisopropil) (Bastos *et al.*, 2020). Em uma revisão sistemática publicada recentemente, o herbicida atrazina foi o agrotóxico mais analisado em águas superficiais (56% dos 146 estudos), detectado em 43% dos estudos por amostragem aleatória e o mais detectado em estudos de amostragem passiva (68%) (De Araújo *et al.*, 2022). Atrazina-desisopropil não foi detectado em nenhuma amostra analisada, mas atrazina-desetil foi detectada nas águas superficiais e subterrânea em maior quantidade no período chuvoso. Atrazina-2-hidroxi foi o analito mais quantificado desse estudo e com outras amostras detectadas, porém não quantificadas (< LOQm).

Atrazina e seus produto de degradação também foram detectados em outros estudos conduzidos no Brasil (Vizioli *et al.*, 2023) e na Argentina (Urseler *et al.*, 2022). Todas amostras de superfície e de água potável coletadas em Campinas (SP) continham estes compostos com valores variando de 2 a 2,744 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Vizioli *et al.*, 2023), e na Argentina, atrazina foi quantificada em 50% das amostras de água subterrânea em concentração de 0,07 a 1,40 $\mu\text{g L}^{-1}$.

O fungicida carbendazim foi detectado em 9 amostras de água superficiais (64,3%) e em 49 amostras de águas subterrâneas (90,7%). Esse composto tem sido detectado em solo, água, ar e alimentos, o que, segundo Zhou *et al.* (2023) pode perturbar o equilíbrio e as funções dos ecossistemas. Este agrotóxico tem sido reconhecido como um possível carcinógeno humano, e foi proibido em muitos países ou regiões, como na Austrália, América e Europa (Zhou *et al.*, 2023) e no Brasil em 2022 (ANVISA, 2022).

O inseticida fipronil e o herbicida 2,4-D são utilizados em diversas culturas no Brasil e sua ocorrência simultânea tem sido relatada em ambientes aquáticos (Moreira *et al.*, 2023). Em um monitoramento realizado em SP entre 2006 e 2015, o fipronil foi encontrado em 38% das amostras de água superficiais na faixa de 0,001 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 0,022 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Montagner *et al.*, 2019). Um estudo de revisão observou que cerca de 9% de 181 amostras de águas doces superficiais do Brasil foram quantificadas com 2,4-D, com concentração máxima de 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Brovini *et al.*, 2023).

Clorpirifós-etil, registrado no Brasil para uso como inseticida, formicida e acaricida foi detectado apenas no período chuvoso, em 2 amostras (28,5%) de água superficial e 5 amostras (18,5%) de água subterrânea. O clorpirifós tem sido frequentemente detectado em amostras de rios, lagos, água do mar e na chuva em diversos lugares do mundo e geralmente os valores em água não corrente (regime lântico) superam os valores em água corrente (Huang *et al.*, 2020). Em função do baixo desempenho durante o teste de recuperação (<30%) desse estudo o percentual de amostra positiva pode estar sub-estimado.

Em um estudo realizado na Argentina, houve queda nas concentrações de agrotóxicos nas águas superficiais à medida que a precipitação acumulada aumentou ao longo do tempo (Li *et al.*, 2023). Sabendo que a coleta correspondente ao período chuvoso ocorreu no final da estação, o presente estudo reforça a necessidade de estudos que analisem a relação espaço-temporal para entender melhor a dinâmica ambiental dos agrotóxicos no ambiente e quais os impactos na bacia hidrográfica.

Estudo realizado em área agrícola da China, indicou concentrações de agrotóxicos mais altas em águas superficiais no período seco e maior abundância (Maior % de amostras positivas) na estação chuvosa, assim como os resultados obtidos neste estudo. Provavelmente, a estação chuvosa produz escoamento superficial do agrotóxico do campo para água e aumenta a abundância (Li *et al.*, 2023). Por outro lado, no período chuvoso as concentrações diminuem devido à diluição dos cursos d'água pelo aumento do volume de precipitação (Osptal *et al.*, 2023).

Neste estudo, houve uma maior incidência de agrotóxico em maiores concentrações nas amostras de água subterrânea quando comparado com à água superficial, assim como observado em outros estudos (Pires *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2023). Isto se deve provavelmente à maior fotodegradação desses compostos nas águas superficiais quando comparado com as águas subterrâneas.

A portaria brasileira nº 888 do Ministério da Saúde, estabelece que o padrão de potabilidade da água para abastecimento humano (Brasil, 2021) inclui 40 agrotóxicos, número igual ao adotado por regulamentos nos EUA, Canadá, China e para Organização Mundial da Saúde (OMS), no entanto, os valores máximos permitidos na água diferem muito quando comparado com outros países (De Oliveira *et al.*, 2023).

Outras duas resoluções brasileiras de qualidade da água do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a portaria CONAMA 357 (Brasil, 2005) que estabelece diretrizes para águas superficiais e a portaria CONAMA 396 (Brasil, 2008), que

estabelece padrões para águas subterrâneas apresentam os mesmos problemas da norma anterior, além de conter vários agrotóxicos cujo registro foi cancelado há vários anos no país como aldrin, dieldrin, clordano, DDT, hexacloro e lindano (De Araújo *et al.*, 2022).

Dentre os agrotóxicos identificados nas amostras positivas de água e que não possuem padrões determinados por normas brasileiras estão pirimifós-metílico; acetamiprido; azoxistrobina; difenoconazol; frutriafol; imidacloroprido; tiofanato metílico; trifloxistrobina. Para os demais compostos identificados nas amostras, os níveis encontrados são muito inferiores aos níveis máximos estabelecidos pela legislação brasileira.

5. Conclusão

O estudo possibilitou o desenvolvimento de um método para determinação multiclasse de resíduos de agrotóxicos em água por UHPLC-MS/MS. Condições cromatográficas (coluna, fase móvel e gradiente) e do espectrômetro de massas utilizadas foram eficientes na separação, identificação de 78 compostos. No entanto, a técnica da liofilização não foi satisfatória para todos os compostos estudados indicando que algumas hipóteses com relação ao procedimento realizado devem ser testadas, sendo necessários estudos futuros.

Os agrotóxicos mais frequentemente encontrados (atrazina e seus produto de degradação, carbendazim, fipronil e 2,4-D) são aqueles que possuem maior índice de comercialização no DF. A maior variabilidade de amostras positivas foi no período chuvoso e as maiores concentrações encontradas foram no período seco. Novas pesquisas devem ser realizadas para melhor entender a dinâmica da ocorrência de agrotóxicos em diferentes compartimentos ambientais na Unidade Hidrográfica do Alto Rio Jardim e em outras bacias do Distrito Federal.

CONCLUSÃO GERAL DA TESE

- ✓ Os valores encontrados dos compostos N, P, K nas amostras apresentam concentrações abaixo dos limites estabelecidos pelas normas brasileiras.
- ✓ Método validado para análise de glifosato, AMPA e glufosinato em amostras de água por LC-MS/MS apresenta baixo LOQ ($0,0025 \mu\text{g L}^{-1}$), característica essencial na análise de amostras ambientais.
- ✓ Métodos multirresíduo de agrotóxicos em água por UHPLC – MS/MS foi validado para 49 compostos.
- ✓ Os agrotóxicos mais frequentemente encontrados (glifosato e seu produto de degradação AMPA, atrazina e seus produtos de degradação, carbendazim, fipronil e 2,4-D) são aqueles que possuem maior comercialização no DF.
- ✓ A qualidade da água dos recursos hídricos da região é adequada no que se refere a estes parâmetros, o que pode indicar um bom manejo dos insumos na área de estudo.

Ressalta-se a relevância do estudo, pois há um conhecimento limitado sobre a influência do uso de fertilizantes e de agrotóxicos em água superficial e subterrânea de áreas agrícolas do Cerrado. Informações desse estudo colaboram com a interface ciência e os processos de tomada de decisão por órgãos governamentais visando reduzir os riscos à saúde ambiental e humana e garantir a sustentabilidade ambiental além de direcionar estudos futuros, que devem:

- ✓ Utilizar a técnica de isótopos estáveis como ferramenta para identificar a relação do uso de fertilizantes e as concentrações encontradas na amostra.
- ✓ Ampliar o escopo de agrotóxicos a serem analisados em água por UHPLC-MS/MS e desenvolver um método de análise cromatográfica explorando Ionização Química a Pressão Atmosférica, do inglês *Atmospheric Pressure Chemical Ionization* (APCI) e utilizando também Cromatografia Gasosa, do inglês *Gas Chromatography* (CG) para expandir o escopo para analitos não passíveis de análise por LC;
- ✓ O procedimento de concentração das amostras utilizando liofilização mostrou-se satisfatório para um grupo de analitos, porém o método pode ser otimizado para os compostos que apresentaram baixas recuperações.
- ✓ Aplicar os métodos desenvolvidos em amostras de diferentes localidades do Brasil com diferentes características físico-químicas.

- ✓ Dar continuidade a monitoramentos para avaliar o impacto da agricultura na qualidade da água e realizar um monitoramento sistemático de longo prazo caracterizando os compostos e sua distribuição espacial e temporal no DF.

DESTINO DOS RESÍDUOS GERADOS

Os resíduos sólidos gerados na foram armazenados em sacos plásticos transparentes e identificados. Já os resíduos líquidos foram acondicionados separadamente em frascos de vidro, devidamente identificados. Todos estes resíduos foram encaminhados para Comissão de Gerenciamento, Tratamento e Destinação de Resíduos Perigosos da Universidade de Brasília (GRP) e na Embrapa Cerrados para o Laboratório de Gerenciamento de Resíduos (GERELAB) para tratamento e descarte adequados.

REFERÊNCIAS

- AAFS, 2019. Standard practices for method validation in forensic toxicology. Disponível em: <https://www.aafs.org/sites/default/files/media/documents/036_Std_e1.pdf> (Acesso em: 07 dez. 2022).
- Abrahão, A., Costa, P. de B., Lambers, H., Andrade, S. A. L., Sawaya, A. C. H. F., Ryan, M. H., Oliveira, R. S., 2019. Soil types select for plants with matching nutrient-acquisition and -use traits in hyperdiverse and severely nutrient-impooverished campos rupestres and cerrado in Central Brazil. *Journal of Ecology*, 107, 1302–1316. <https://doi.org/10.1111/1365-2745.13111>
- Ahmed, M., Rauf, M., Mukhtar, Z., Saeed, N. A., 2017. Excessive use of nitrogenous fertilizers: an unawareness causing serious threats to environment and human health. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 26983–26987. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0589-7>
- Alencar, A., Shimbo, J. Z., Lenti, F., Marques, C. B., Zimbres, B., Rosa, M., Arruda, V., Castro, I., Ribeiro, J. P. F. M., Varela, V., Alencar, I., Piontekowski, V., Ribeiro, V., Bustamante, M. M. C., Sano, E. E., Barroso, M., 2020. Mapping three decades of changes in the brazilian savanna native vegetation using landsat data processed in the google earth engine platform. *Remote Sens*, 12. <https://doi.org/10.3390/rs12060924>
- Almeida, L. De, I., Resende, A. M., Cleidson, J., Dias, N., 2017. Caracterização de consumidores, atributos de mercado e estratégias para crescimento da cadeia produtiva de hortaliças orgânicas no Distrito Federal (24th ed.). Companhia de Planejamento do Distrito Federal. <https://www.codeplan.df.gov.br/wp-content/uploads/joomla/4e6a47db0749230ff28ec06d578d0141.pdf>. (Accessed 01 June 2023)
- Alvares, C. A., Stape, J. L., Sentelhas, P. C., Gonçalves, J. L. de M., Sparovek, G., 2013. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*, 22, 711–728. <https://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507>
- Amouei, A., Fallah, H., Asgharnia, H., Mousapour, A., Parsian, H., Hajiahmadi, M., Khalilpour, A., Tabarinia, H., 2020. Comparison of heavy metals contamination and ecological risk between soils enriched with compost and chemical fertilizers in the North of Iran and ecological risk assessment. *Environmental Health Engineering and Management*, 7, 7–14. <https://doi.org/10.34172/EHEM.2020.02>
- ANA, 2011. Agência Nacional de Água. Guia nacional de Coletas e Preservação de Amostras - Água, sedimentos, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo. <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2021/10/Guia-nacional-de-coleta-e-preservacao-de-amostras-2012.pdf>. (Accessed 01 February 2023)
- Angeles, L.F., Aga, D.S., 2018. Establishing analytical performance criteria for the global reconnaissance of antibiotics and other pharmaceutical residues in the aquatic environment using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J Anal Methods Chem* 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/7019204>
- ANVISA, 2018. Nota Técnica 1/2018. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em:

- <file:///C:/Users/USUARIO/Desktop/Nota%20T%C3%A9cnica%20n.01%20de%202018.pdf> (Acesso em: 06 jan. 2023).
- ANVISA, 2019. Publicada reclassificação toxicológica de agrotóxicos. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/publicada-reclassificacao-toxicologica-de-agrotoxicos>> (Acesso em: 23 jun. 2023).
- ANVISA, 2022. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RDC N° 739, de 8 de agosto de 2022. Dispõe sobre a proibição do ingrediente ativo Carbendazim em produtos agrotóxicos no país e sobre as medidas transitórias de mitigação de riscos. Disponível em: <<https://in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-rdc-n-739-de-8-de-agosto-de-2022-420977134>> (Acesso em: 10 jul. 2023)
- ANVISA, 2023. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Painel de Monografias de Agrotóxicos. <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias> (Acesso em: 16 ago. 2023).
- APHA, 2018a. American Public Health Association. Standard Methods Committee of the American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation. 4500-p phosphorus In: Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater. Lipps WC, Baxter TE, Braun-Howland E, editors. Washington DC: APHA Press. DOI: 10.2105/SMWW.2882.093
- APHA, 2018b. American Public Health Association. 4110 determination of anions by ion chromatography. In: Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater. Lipps WC, Baxter TE, Braun-Howland E, editors. Washington DC: APHA Press. DOI: 10.2105/SMWW.2882.070
- Armas, E.D., Monteiro, R.T.R., Antunes, P.M., Santos, M.A.P.F., Camargo, P.B., Abakerli, R.B., 2007. Diagnóstico Espaço-Temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do Rio Corumbataí e principais afluentes. Quim Nova 30, 1119–1127. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422007000500013>
- ASTM, 2017. American Society for Testing and Materials. D6919-17 Standard Test Method for Determination of Dissolved Alkali and Alkaline Earth Cations and Ammonium in Water and Wastewater by Ion Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA
- Avelar, T. C., Gomes, A. T., Martins, É. de S., Carvalho-Junior, O. A., Guimarães, R. F., Reatto, A., 2011. Comparação da perda de solo atual em relação ao ambiente natural na Bacia do Rio Jardim-DF. Espaço&Geografia, 14, 95–125. <https://periodicos.unb.br/index.php/espacoegrafia/article/view/39905>
- Bahar, N.H.A., Lo, M., Sanjaya, M., Van Vianen, J., Alexander, P., Ickowitz, A., Sunderland, T., 2020. Meeting the food security challenge for nine billion people in 2050: What impact on forests? Global Environmental Change 62. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2020.102056>
- Barakat, A.; El Baghdadi, M.; Rais, J.; Aghezzaf, B.; Slassi, M. (2016) Assessment of spatial and seasonal water quality variation of Oum Er Rbia River (Morocco) using multivariate statistical techniques, International Soil and Water Conservation Research, 4(4): 284-292. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2016.11.002>.

- Barão, L., Alaoui, A., Ferreira, C., Basch, G., Schwilch, G., Geissen, V., Sukkel, W., Lemesle, J., Garcia-Orenes, F., Morugán-Coronado, A., Mataix-Solera, J., Kosmas, C., Glavan, M., Pintar, M., Tóth, B., Hermann, T., Vizitiu, O.P., Lipiec, J., Reintam, E., Xu, M., Di, J., Fan, H., Wang, F., 2019. Assessment of promising agricultural management practices. *Science of the Total Environment* 649, 610–619. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.257>
- Barbosa, A.M.C., Solano, M. de L.M., Umbuzeiro, G. de A., 2015. Pesticides in Drinking Water – The Brazilian Monitoring Program. *Front Public Health* 3, 1–10. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2015.00246>
- Bastos, G., Camargo, F., Netto, A., Vernin, N., Andrade, R., 2022. Monitoramento de agrotóxicos em água para consumo humano no estado do Rio de Janeiro (2015-2019). *Revista de Gestão de Água da América Latina* 19, 15–0. <https://doi.org/10.21168/reg.v19e15>
- Bastos, R.K.X., De Aquino, S.F., Pereira, R. de O., 2020. Padrão de Potabilidade e Planos de Amostragem Substâncias Químicas-Agrotóxicos Subsídios para Discussão e Orientações para Revisão da Portaria MS no 2914 / 2011 Substâncias listadas na PRC no 5/ 2017. Ministério da Saúde.
- Battye, W., Aneja, V. P., Schlesinger, W. H., 2017. Is nitrogen the next carbon? In *Earth's Future*, 5, 894–904. John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/2017EF000592>
- Belchior, D.C.V., Saraiva, A. de S., López, A.M.C., Scheidt, G.N., 2017. Impactos de agrotóxicos sobre o meio ambiente e a saúde humana. *Cadernos de Ciências & Tecnologia* 34, 135–151. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/164063/1/Impactos-de-agrotoxicos-sobre-o-meio-ambiente.pdf>> (Acesso em: 20 jun. 2022).
- Bindraban, P.S., Dimkpa, C.O., Pandey, R., 2020. Exploring phosphorus fertilizers and fertilization strategies for improved human and environmental health. *Biology and Fertility of Soils*, 56: 299–317. <https://doi.org/10.1007/s00374-019-01430-2>
- Bolfe, É.L., Jorge, L.A. de C., Sanches, I.D., Júnior, A.L., Da Costa, C.C., Victoria, D. de C., Inamasu, R.Y., Grego, C.R., Ferreira, V.R., Ramirez, A.R., 2020. Precision and digital agriculture: Adoption of technologies and perception of Brazilian farmers. *Agriculture (Switzerland)* 10, 1–16. <https://doi.org/10.3390/agriculture10120653>
- Borges, M.E.S., Soares, F. dos S., Carvalho Junior, A.O., Martins, É. de S., Guimarães, R.F., Gomes, R.A.T., 2007. Relação dos compartimentos geomorfológicos com o uso agrícola na Bacia do Rio Preto. *Espaço & Geografia* 10, 476. Disponível em: <<https://periodicos.unb.br/index.php/espacoegeografia/article/view/39816>> (Acesso em: 28 jun. 2023).
- Bouguerne, A.; Boudoukha, A.; Benkhalel, A.; Mebarkia A.-H., 2017. Assessment of surface water quality of Ain Zada dam (Algeria) using multivariate statistical techniques, *International Journal of River Basin Management*, 15(2): 133-143. <https://doi.org/10.1080/15715124.2016.1215325>
- Brasil, 1980. Lei no 6.894. Dispõe sobre a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura, e dá outras providências. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/1980-1988/16894.htm> Acesso em: 28 jun. 2023.

- Brasil, 1989. Lei no 7.802. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2004/decreto/d4954.htm> Acesso em: 28 jun. 2023.
- Brasil, 2004. Decreto 4.954. Regulamento da Lei no 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes. Presidência da República. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2004/decreto/d4954.htm> Acesso em: 28 jun. 2023.
- Brasil, 2005. Resolução nº 357. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63. Disponível em: <file:///C:/Users/unb/Downloads/ResolucaoCONAMA_357-05.pdf> Acesso em: 28 jun. 2023.
- Brasil, 2008. Resolução no 396. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. DOU nº 66, 07/04/2008, Seção 1, pg. 64-68. Disponível em: <<http://portalpnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLU%C3%87%C3%83O%20CONAMA%20n%C2%BA%20396.pdf>> Acesso em: 28 jun. 2023.
- Brasil, 2012. Plano setorial de mitigação e de adaptação às mudanças Climáticas para a consolidação de uma economia de baixa emissão de carbono na agricultura. Ministério da agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/sustentabilidade/plano-abc/arquivo-publicacoes-plano-abc/download.pdf>> Acesso em: 13 abr. 2023
- Brasil, 2021a. Plano Nacional de Fertilizantes 2050 - Uma estratégia para os fertilizantes no Brasil. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/plano-nacional-de-fertilizantes/>> (Acesso em: 23 jun. 2023)
- Brasil, 2021b. Portaria no 888. Ministério da Saúde. Diário Oficial da União. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>> (Acesso em: 23 jun. 2023)
- Brasil, 2002. Decreto 4.074. Regulamenta a Lei no 7.802. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm> Acesso em: 28 jun. 2023.
- Brasil, 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. DOU nº 053, de 18/03/2005, pp. 58-63 <http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=450> (Accessed 04 February 2023)

- Brovini, E.M., Quadra, G.R., Paranaíba, J.R., Carvalho, L., Pereira, R. de O., de Aquino, S.F., 2023. Occurrence and environmental risk assessment of 22 pesticides in Brazilian freshwaters. *Aquatic Toxicology* 260. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2023.106566>
- Bruzzoniti, M.C., Checchini, L., De Carlo, R.M., Orlandini, S., Rivoira, L., Del Bubba, M., 2014. QuEChERS sample preparation for the determination of pesticides and other organic residues in environmental matrices: A critical review. *Anal Bioanal Chem*. <https://doi.org/10.1007/s00216-014-7798-4>
- Buvaneshwari, S., Riotte, J., Sekhar, M., Sharma, A.K., Helliwell, R., Kumar, M.S.M., Braun, J.J., Ruiz, L., 2020. Potash fertilizer promotes incipient salinization in groundwater irrigated semi-arid agriculture. *Science Reports*, 10:3691. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60365-z>
- Caldas, S.S., Gonçalves, F.F., Primel, E.G., Prestes, O.D., Martins, M.L., Zanella, R., 2011. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. *Quim Nova* 34, 1604–1617. <https://doi.org/https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000900021>
- Campanale, C., Massarelli, C., Losacco, D., Bisaccia, D., Triozzi, M., Uricchio, V.F., 2021. The monitoring of pesticides in water matrices and the analytical criticalities: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 144, 116423. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116423>
- Campanale, C., Triozzi, M., Massarelli, C., Uricchio, V.F., 2022. Development of a UHPLC-MS/MS method to enhance the detection of Glyphosate, AMPA and Glufosinate at sub-microgram / L levels in water samples. *J Chromatogr A* 1672. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463028>
- Carmo, M. S. do, Boaventura, G. R., Oliveira, E. C., 2005. Geoquímica das águas da bacia hidrográfica do Rio Descoberto, Brasília/DF - Brasil. *Quím Nova*, 28, 565–574. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000400002>
- Cattelan, A. J., Dall’Agnol, A., 2018. The rapid soybean growth in Brazil. *OCL - Oilseeds and Fats, Crops and Lipids*, 25. <https://doi.org/10.1051/ocl/2017058>
- Cavalcante, H., Araújo, F., Becker, V. 2018. Phosphorus dynamics in the water of tropical semiarid reservoirs in a prolonged drought period. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 2018, vol. 30, e105 <http://dx.doi.org/10.1590/S2179-975X1617>
- Chamkasem, N., Harmon, T., 2016. Direct determination of glyphosate, glufosinate, and AMPA in soybean and corn by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem* 408, 4995–5004. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9597-6>
- Chen, X. X., Jiao, J. Y., Cao, W. Q., Yu, B. G., Liu, Y. M., Zou, C. Q., 2022. A sustainable phosphorus management in agriculture: Assessing trade-offs between human health risks and nutritional yield regarding heavy metals in maize grain. *Environ Res*, 203. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111792>
- Chen, Y. C., Chen, Y. H., 2019. Thermo and pH-responsive methylcellulose and hydroxypropyl hydrogels containing K₂SO₄ for water retention and a controlled-release water-soluble fertilizer. *Science of the Total Environment*, 655, 958–967. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.264>

- CNA, 2023. PIB do agronegócio 2022. Confederação da agricultura e pecuária do Brasil. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/upload/kceditor/files/PIB-DO-AGRONEGOCIO-2022.17MAR2023.pdf>> Acesso em: 12 jun. 2023
- CODEPLAN, 2019. Portal de informações estatísticas do Distrito Federal. Companhia de Planejamento do Distrito Federal, Anuário Estatístico. Disponível em: <<http://infodf.codeplan.df.gov.br/anuario-estatistico/>> Acesso em: 12 jul. 2022.
- CONAB, 2022. Séries históricas das safras, Grãos - por unidades da federação Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras#gr%C3%A3os-2>> Acesso em: 10 nov. 2022.
- CONAB, 2023. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira, safra 2022/23. Boletim da safra de grãos. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos>> Acesso em: 28 jun. 2023.
- Correia, N.M., Carbonari, C.A., Velini, E.D., 2020. Detection of herbicides in water bodies of the Samambaia River sub-basin in the Federal District and eastern Goiás. *J Environ Sci Health B* 55, 574–582. <https://doi.org/10.1080/03601234.2020.1742000>
- Crist, E., Mora, C., Engelman, R., 2017. The interaction of human population, food production, and biodiversity protection. *Science*, 356, 260-264. <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aal2011>
- Cunha-Zeri, G., Guidolini, J.F., Branco, E.A., Ometto, J.P., 2022. How sustainable is the nitrogen management in Brazil? A sustainability assessment using the Entropy Weight Method. *Journal of Environmental Management*, 316:115330. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115330>.
- De Araújo, E. P., Caldas, E. D., Oliveira-Filho, E. C., 2022. Relationship between Pesticide Standards for Classification of Water Bodies and Ecotoxicity: A Case Study of the Brazilian Directive. *Toxics*, 10. <https://doi.org/10.3390/toxics10120767>
- De Araújo, E.P., Caldas, E.D., Oliveira-Filho, E.C., 2022b. Pesticides in surface freshwater: a critical review. *Environ Monit Assess* 194. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10005-y>
- De Oliveira, D.M., Agostinetto, L., Siegloch, A.E., 2023. Comparison of the drinking water standard for pesticides of the Brazil with other countries. *Heliyon* 9. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13783>
- De Ridder, N., Keulen, H. Van, 1990. Some aspects of the role of organic matter in sustainable intensified arable farming systems in the West-African semi-arid-tropics (SAT). *Fertilizer Research* 299–310. <https://doi.org/10.1007/BF01048768>
- Delmonico, E.L., Bertozzi, J., Souza, N.E. De, Oliveira, C.C., 2014. Acta Scientiarum Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid for assessing the quality tap water using SPE and HPLC. *Acta Scientiarum* 513–519. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v36i3.22406>
- Deru, J. G. C., Bloem, J., de Goede, R., Brussaard, L., Van Eekeren, N., 2023. Effects of organic and inorganic fertilizers on soil properties related to the regeneration of ecosystem services in peat grasslands. *Applied Soil Ecology*, 187, 104838. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2023.104838>

- Diacono, M., Montemurro, F., 2010. Long-term effects of organic amendments on soil fertility. A review. *Agron Sustain Dev* 30, 401–422. <https://doi.org/10.1051/agro/2009040>
- Dias, V.P., Fernandes, E., 2005. Fertilizantes: uma visão global sintética, BNDES. Disponível em < <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2657>> Acesso em: 28 jun. 2023.
- Donato, F.F., Bandeira, N.M.G., dos Santos, G.C., Prestes, O.D., Adaime, M.B., Zanella, R., 2017. Evaluation of the rotating disk sorptive extraction technique with polymeric sorbent for multiresidue determination of pesticides in water by ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1516, 54–63. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.08.025>
- Dugan, S.T., Muhammetoglu, A., Uslu, A., 2023. A combined approach for the estimation of groundwater leaching potential and environmental impacts of pesticides for agricultural lands. *Science of the Total Environment* 901. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165892>
- Durigan, G., Munhoz, C.B., Zakia, M.J.B., Oliveira, R.S., Pilon, N.A.L., Valle, R.S.T. do, Walter, B.M.T., Honda, E.A., Pott, A., 2022. Cerrado wetlands: multiple ecosystems deserving legal protection as a unique and irreplaceable treasure. *Perspect Ecol Conserv.* 20, 185-196. <https://doi.org/10.1016/j.pecon.2022.06.002>
- Eliasson, K., West, C. D., Croft, S. A., Green, J. M. H., 2023. A spatially explicit approach to assessing commodity-driven fertilizer use and its impact on biodiversity. *J of Clean Prod*, 382, 135195. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135195>
- EMATER-DF, 2021. Informações agropecuárias do Distrito Federal - 2020. Disponível em: < <https://www.emater.df.gov.br/wp-content/uploads/2018/06/Relatorio-Atividades-Agropecuarias-2020-DF.pdf>> Acesso em 28 jun. 2023.
- EMATER-DF, 2022. Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Distrito Federal. Informações Agropecuárias do Distrito Federal. http://emater.df.gov.br/wp-content/uploads/2018/06/Relatorio_Atividades_Agropecuarias__RIA__2022__DF.pdf. Acesso em 03 maio. 2023).
- Emerson, K., Russo, R.C., Lund, R.E, 1975. Aqueous ammonia equilibrium calculations: effect of pH and temperature. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, v.32, p.2379-2383. <https://doi.org/10.1139/f75-274>
- EPA, 2023. Exposure Assessment Tools by Chemical Classes - Pesticides United States Environmental Protection Agency. Disponível em: <<https://www.epa.gov/expobox/exposure-assessment-tools-chemical-classes-pesticides#:~:text=Chemical%20class%20%2D%20Chemical%20classes%20to,chemical%20characteristic%20or%20functional%20group>> Acesso em 24 jun. 2023.
- Ervinia, A., Huang, J., Huang, Y., Lin, J., 2019. Coupled effects of climate variability and land use pattern on surface water quality: An elasticity perspective and watershed health indicators. *Science of the Total Environment* 693. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133592>
- FAO, 2022a. Food and Agriculture Organization - Statistical Yearbook 2022. Rome. <https://doi.org/10.4060/cc2211en>

- FAO, 2022b. Pesticides use, pesticides trade and pesticides indicators, 46th ed. Rome. <https://doi.org/10.4060/cc0918en>
- FAO, 2023. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <<https://www.fao.org/faostat/en/#country/21>> Acesso em 22 mar. 2023.
- Ferreira, A.C.B., Borin, A.L.D.C., Lamas, F.M., Ferreira, G.B., Resende, A.V., 2022. Exchangeable potassium reserve in a Brazilian savanna Oxisol after nine years under different cotton production systems. *Scientia Agricola*: 79(4). <https://doi.org/10.1590/1678-992X-2020-0339>
- Fertahi, S., Bertrand, I., Ilsouk, M., Oukarroum, A., Amjoud, M. B., Zeroual, Y., Barakat, A., 2020. New generation of controlled release phosphorus fertilizers based on biological macromolecules: Effect of formulation properties on phosphorus release. *Int J of Biol Macromol*, 143, 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.005>
- Filippi, D., Denardin, L.G.O., Ambrosini, V.G., Alves, L.A., Flores, J.P.M., Martins, A.P., Pias, O.H.C., Tiecher, T., 2021. Concentration and removal of macronutrients by soybean seeds over 45 years in Brazil: A meta-analysis. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 45:e0200186. <https://doi.org/10.36783/18069657rbc20200186>
- Freitas, A.D. de Regino, J.E.B., 2020. A legislação para a quantidade permitida de agrotóxicos na água: os casos do Brasil e da União Europeia. *Cadernos Do PET Filosofia*, 41(2). v. 41 n. 2 (2020): Informe econômico (UFPI), Ano 22, Julho-Dezembro. Disponível em: <<https://periodicos.ufpi.br/index.php/pet/article/download/725/686>> Acesso em 28 jun. 2023.
- Freitas, P. L.; Landers, J. N., 2014. The transformation of agriculture in Brazil through development and adoption of Zero Tillage Conservation Agriculture. *International Soil and Water Conservation Research*, v. 2, n. 1, p. 35–46, 2014.
- Gao, Y., Cabrera Serrenho, A., 2023. Greenhouse gas emissions from nitrogen fertilizers could be reduced by up to one-fifth of current levels by 2050 with combined interventions. *Nat Food*, 4, 170–178. <https://doi.org/10.1038/s43016-023-00698-w>
- Geng, Y., Jiang, L., Zhang, D., Liu, B., Zhang, J., Cheng, H., Wang, L., Peng, Y., Wang, Y., Zhao, Y., Xu, Y., Liu, X., 2021. Glyphosate, aminomethylphosphonic acid, and glufosinate ammonium in agricultural groundwater and surface water in China from 2017 to 2018: Occurrence, main drivers, and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment* 769. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144396>
- GlobalFert, 2022. Outlook GlobalFert - 3o Reporte anual do mercado de fertilizantes - 2022 (Vol. 1). <https://globalfert.com.br/outlook-globalfert/> (Acessado 03 Jun. 2023).
- Gondwe, R. L., Kinoshita, R., Suminoe, T., Aiuchi, D., Palta, J. P., Tani, M., 2020. Available Soil Nutrients and NPK Application Impacts on Yield, Quality, and Nutrient Composition of Potatoes Growing during the Main Season in Japan. *American Journal of Potato Research*, 97, 234–245. <https://doi.org/10.1007/s12230-020-09776-2>
- Griffioen, J. (2001) Potassium adsorption ratios as an indicator for the fate of agricultural potassium in groundwater. *Journal of Hydrology*, 254(1–4): 244-254. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(01\)00503-0](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(01)00503-0).
- Grützmacher, D.D., Grützmacher, A.D., Agostinetto, D., Loeck, A.E., Roman, R., Peixoto, S.C., Zanella, R., 2008. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais

- hídricos no sul do Brasil. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 632–637. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/rbeaa/a/T3mRPxxGYmmXv6LgQVJbxf/?format=pdf&lang=pt>> Acesso em 28 jun. 2023.
- Gugulothu, S., Subbarao, N., Das, R., Dhakate, R. (2022) Geochemical evaluation of groundwater and suitability of groundwater quality for irrigation purpose in an agricultural region of South India. *Applied Water Science*, 12:142. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01583-w>
- Hao, T., Zhu, Q., Zeng, M., Shen, J., Shi, X., Liu, X., Zhang, F., de Vries, W., 2020. Impacts of nitrogen fertilizer type and application rate on soil acidification rate under a wheat-maize double cropping system. *J Environ Manag*, 270. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110888>
- Hercegová, A., Dömötöróvá, M., Matisová, E., 2007. Sample preparation methods in the analysis of pesticide residues in baby food with subsequent chromatographic determination. *J Chromatogr A*. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.01.008>
- Hernández-Mesa, M., García-Campaña, A.M., 2020. Determination of sulfonylurea pesticide residues in edible seeds used as nutraceuticals by QuEChERS in combination with ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1617. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460831>
- Houben, D., Daoulas, G., Faucon, M. P., Dulaurent, A. M., 2020. Potential use of mealworm frass as a fertilizer: Impact on crop growth and soil properties. *Sci Rep*, 10. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61765-x>
- Howarth, R., Swaney, D., Billen, G., Garnier, J., Hong, B., Humborg, C., Johnes, P., Mörth, C. M., & Marino, R., 2012. Nitrogen fluxes from the landscape are controlled by net anthropogenic nitrogen inputs and by climate. *Front Ecol Environ*, 10, 37–43. <https://doi.org/10.1890/100178>
- Hu, F.Y., He, L.M., Yang, J.W., Bian, K., Wang, Z.N., Yang, H.C., Liu, Y.H., 2014. Determination of 26 veterinary antibiotics residues in water matrices by lyophilization in combination with LC-MS/MS. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci* 949–950, 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.01.008>
- Huhn, C., 2018. More and enhanced glyphosate analysis is needed. *Anal Bioanal Chem* 410, 3041–3045. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1000-3>
- IBAMA, 1996. Portaria Normativa no 84, de 15 de outubro de 1996. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/mma_ibama/1996/prt0084_15_10_1996.html>. Acesso em: 24 jun. 2023.
- IBAMA, 2009. Manual para requerimento de avaliação ambiental: agrotóxicos e afins, 1st ed. Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, Brasília. Disponível em: <<https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/avaliacao-ambiental>> (Acesso em 28 jun. 2023).
- IBAMA, 2023. Boletins anuais de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Disponível em:

- <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-deagrotoxicos#>> (Acesso em 28 jun. 2023).
- IFA, 2009. International Fertilizer Industry Association. The Global “4R” Nutrient Stewardship Framework. Disponível em: <<http://ipni.net/ipniweb/portal/4r.nsf/article/global-4r-framework>>. Acesso em: 25 jun. 2023.
- IFA, 2023. International Fertilizer Industry Association. Fertilizer Consumption. Disponível em: <https://www.ifastat.org/databases/graph/1_2> (Acesso em 28 jun. 2023).
- INMET, 2022. Estações Automáticas. Gráficos Diários. Estação Paranoa (COOPA-DF) (A047). Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). URL <https://tempo.inmet.gov.br/PrecAcumulada> (accessed 10.7.22).
- INMET, 2023. Estações Automáticas. Gráficos Diários. Estação Águas Emendadas (COOPA-DF) (A045). Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) <https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes> (Accessed 30 March 2023).
- INMETRO, 2020. Orientação sobre validação de métodos analíticos. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. DOQ-CGCRE-008. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_08.pdf> (Acesso em 28 jun. 2023).
- IPEDF, 2022. Instituto de Pesquisa e Estatística do Distrito Federal. Produto interno bruto do Distrito Federal. Disponível em: <<https://www.ipe.df.gov.br/produto-interno-bruto-do-df-pib/>> (Acesso em 28 jun. 2023).
- Issaka, E., Wariboko, M.A., Johnson, N.A.N., Aniagyei, O.N., 2023. Advanced visual sensing techniques for on-site detection of pesticide residue in water environments. *Heliyon* 9, e13986. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13986>
- Jaeger, A., Banks, D. Cluster analysis: A modern statistical review. 2023. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 15(1): e1597. <https://doi.org/10.1002/wics.1597>
- Johnston, A. M., Bruulsema, T. W., 2014. 4R nutrient stewardship for improved nutrient use efficiency. *Procedia Engineering*, 83, 365–370. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.029>
- Kanter, D. R., Searchinger, T. D., 2018. A technology-forcing approach to reduce nitrogen pollution. *Nat Sustain*, 1, 544–552. <https://doi.org/10.1038/s41893-018-0143-8>
- Kazarin, P., Shivkumar, G., Tharp, T., Alexeenko, A.A., Shang, S., 2023. Lyophilization scale-up to industrial manufacturing: a modeling framework including probabilistic success prediction. *Chemical Engineering Research and Design*. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.02.044>
- Khatri, N., Tyagi, S., 2015. Influences of natural and anthropogenic factors on surface and groundwater quality in rural and urban areas. *Frontiers in Life Science*, 8, 23–39. <https://doi.org/10.1080/21553769.2014.933716>
- Kolahchi, Z., Jalali, M., 2007. Effect of water quality on the leaching of potassium from sandy soil. *Journal of Arid Environments*, 68(4): 624-639. <https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2006.06.010>.

- Kou, X., Ding, J., Li, Y., Li, Q., Mao, L., Xu, C., Zheng, Q., Zhuang, S., 2021. Tracing nitrate sources in the groundwater of an intensive agricultural region. *Agricultural Water Management*, 250. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2021.106826>
- Krasilnikov, P., Taboada, M. A., Amanullah., 2022. Fertilizer use, soil health and agricultural sustainability. *Agriculture* (Switzerland). <https://doi.org/10.3390/agriculture12040462>
- Kumar, N., Samota, S. R., Venkatesh, K., Tripathi, S. C., 2023. Global trends in use of nano-fertilizers for crop production: Advantages and constraints – A review. *Soil and Tillage Research*, 228, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.still.2023.105645>
- Kundu, M. C., Mandal, B., Sarkar, D., 2008. Assessment of the potential hazards of nitrate contamination in surface and groundwater in a heavily fertilized and intensively cultivated district of India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 146, 183–189. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-0070-z>
- Lanças, F.M., 2009. A cromatografia líquida moderna e a espectrometria de massas: finalmente “compatíveis”?. *Scientia Chromatographica*. Disponível em: <<https://www.iicweb.org/scientiachromatographica.com/files/v1n2a4.pdf>>. Acesso em: 23 jun. 2023.
- Li, W., Wang, B., Yuan, Y., Wang, S., 2023. Spatiotemporal distribution patterns and ecological risk of multi-pesticide residues in the surface water of a typical agriculture area in China. *Sci Total Environ* 870, 161872. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161872>
- Lima, F. P. de, Almeida, F. P. de S., Mendonça-Filho, S. F., Murta, J. R. de M., Brito, G. Q. de, Salemi, L. F., 2020. Water infiltration in the Brazilian tropical savanna: the case of Cerrado típico. *Journal of Biotechnology and Biodiversity*, 8, 165–171. <https://doi.org/10.20873/jbb.uft.cemaf.v8n3.lima>
- Lima, J. E. F. W., Montenegro, S. M. G. L., Montenegro, A. A. de A., Koide, S., 2014. Comparative hydrology: relationships among physical characteristics, hydrological behavior, and results of the SWAT model in different regions of Brazil. *Revista Brasileira de Geografia Física*, 07, 1187–1195. <https://periodicos.ufpe.br/revistas/rbgfe/article/view/233472/27162>. (Accessed 03 March 2023).
- Liu, L., Zheng, X., Wei, X., Kai, Z., Xu, Y., 2021. Excessive application of chemical fertilizer and organophosphorus pesticides induced total phosphorus loss from planting causing surface water eutrophication. *Sci Rep*, 11. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-02521-7>
- Lu, C., Tian, H., 2017. Global nitrogen and phosphorus fertilizer use for agriculture production in the past half century: Shifted hot spots and nutrient imbalance. *Earth Syst Sci Data* 9, 181–192. <https://doi.org/10.5194/essd-9-181-2017>
- MAPA, 2023. Informações técnicas. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: < <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/informacoes-tecnicas>> Acesso em: 01 jun. 2023.

- MapBiomass, 2022. Projeto MapBiomass – Coleção [7.0] da Série Anual de Mapas de Cobertura e Uso da Terra do Brasil URL MapBiomass. <https://mapbiomas.org/> (2021), (Acesso 13 de agosto 2022)
- Maranhão, R.L.A., de Carvalho Júnior, O.A., Hermuche, P.M., Gomes, R.A.T., McManus Pimentel, C.M., Guimarães, R.F., 2019. The Spatiotemporal Dynamics of Soybean and Cattle Production in Brazil. *Sustainability* 11, 2150. <https://doi.org/10.3390/su11072150>
- Marti, E., Leray, S., Villela, D., Maringue, J., Yáñez, G., Salazar, E., Poblete, F., Jimenez, J., Reyes, G., Poblete, G., Huamán, Z., Figueroa, R., Araya Vargas, J., Sanhueza, J., Muñoz, M., Charrier, R., & Fernández, G., 2023. Unravelling geological controls on groundwater flow and surface water-groundwater interaction in mountain systems: A multi-disciplinary approach. *Journal of Hydrology*, 623. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2023.129786>
- Martins, V., Santos, R. dos, Donnici, C.L., Batista, J., Dacosta, N., Marques, J., Caixeiro, R., 2007. Compostos organofosforados pentavalentes: histórico, métodos sintéticos de preparação e aplicações como inseticidas e agentes antitumorais. *Quim Nova* 30, 159–170. <https://doi.org/https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000100028>
- Mata, R.N. da, Oliveira-Júnior, A. de, Ramalho, W.M., 2022. Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (Sisagua): avaliação da completude dos dados sobre cobertura de abastecimento, 2014-2020. *Epidemiologia e Serviços de Saúde* 31, 1–10. <https://doi.org/10.1590/S2237-96222022000300003>
- Mendonça, C.F.R., Boroski, M., Cordeiro, G.A., Toci, A.T., 2020. Glyphosate and AMPA occurrence in agricultural watershed: the case of Paraná Basin 3, Brazil. *J Environ Sci Health B* 55, 909–920. <https://doi.org/10.1080/03601234.2020.1794703>
- Merivaara, A., Zini, J., Koivunotko, E., Valkonen, S., Korhonen, O., Fernandes, F.M., Yliperttula, M., 2021. Preservation of biomaterials and cells by freeze-drying: Change of paradigm. *Journal of Controlled Release* 336, 480–498. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2021.06.042>
- Miao, Y., Stewart, B.A., Zhang, F., 2011. Long-term experiments for sustainable nutrient management in China. A review. *Agron. Sustain. Dev* 31, 397–414. https://doi.org/10.1007/978-3-642-00730-9_18
- Miller, J.N., Ambrus, A., 2000. Statistics in calibration analysis, in: *Manual on Basic Statistics*. FAO/IAEA Training and Reference Centre for Food and Pesticide Control, Vienna, pp. 1–18.
- Mng'ong'o, M.E., Munishi, L.K., Ndakidemi, P.A., 2022. Increasing agricultural soil phosphate (P) status influences water P levels in paddy farming areas: Their implication on environmental quality. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 6. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100259>
- Montagner, C.C., Sodr , F.F., Acayaba, R.D., Vidal, C., Campestrini, I., Locatelli, M.A., Pescara, I.C., Albuquerque, A.F., Umbuzeiro, G.A., Jardim, W.F., 2019. Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from São Paulo State, Brazil. *J Braz Chem Soc* 30, 614–632. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180232>

- Montagner, C.C., Vidal, C., Acayaba, R.D., 2017. Contaminates emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Quim Nova* 40, 1094–1110. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>
- Moreira, R.A., Polo-Castellano, C., Cordero-de-Castro, A., Dias, M.A., Pinto, T.J.S., Montagner, C.C., Espíndola, E.L.G., Blasco, J., Araújo, C.V.M., 2023. Short and long-term exposure to the pesticides fipronil and 2,4-D: Effects on behavior and life history of *Daphnia magna*. *Chemosphere* 310. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136719>
- Muniz, D. H. F., Malaquias, J. V., Lima, J. E. F. W., Oliveira-Filho, E. C., 2020. Proposal of an irrigation water quality index (IWQI) for regional use in the Federal District, Brazil. *Environ Monit and Assess*, 192. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08573-y>
- Muramatsu, H., Lam, K., Bajusz, C., Laczkó, D., Karikó, K., Schreiner, P., Martin, A., Lutwyche, P., Heyes, J., Pardi, N., 2022. Lyophilization provides long-term stability for a lipid nanoparticle-formulated, nucleoside-modified mRNA vaccine. *Molecular Therapy* 30, 1941–1951. <https://doi.org/10.1016/j.ymthe.2022.02.001>
- Nadarajan, S., Sukumaran, S. (2021) Chemistry and toxicology behind chemical fertilizers. In: Lewu, F.B., Volova, T., Thomas, S., Rakhimol, K.R. (Eds): *Controlled Release Fertilizers for Sustainable Agriculture*. Academic Press, 195-229 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819555-0.00012-1>.
- Nehring, R., 2022. The Brazilian Green Revolution. *Polit Geogr* 95. <https://doi.org/10.1016/j.polgeo.2021.102574>
- Nogueira, E.N., Dores, E.F.G.C., Pinto, A.A., Amorim, R.S.S., Ribeiro, M.L., Lourencetti, C., 2012. Currently used pesticides in water matrices in Central-Western Brazil. *Article J. Braz. Chem. Soc* 23, 1476–1487. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000008>
- Oliveira-Filho, E., Caixeta, N., Simplício, N., Sousa, S., Aragão, T., Muniz, D., 2014. Implications of water hardness in ecotoxicological assessments for water quality regulatory purposes: a case study with the aquatic snail *Biomphalaria glabrata* (Say, 1818). *Brazilian Journal of Biology*, 74, 175–180. <https://doi.org/10.1590/1519-6984.24212>
- Oliveira-Júnior, A. de, Magalhães, T. de B., Mata, R.N. da, Santos, F.S.G. Dos, Oliveira, D.C. de, Carvalho, J.L.B. de, Araújo, W.N. de, 2019. Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (Sisagua): características, evolução e aplicabilidade. *Epidemiol Serv Saude* 28, e2018117. <https://doi.org/10.5123/S1679-49742019000100024>
- Opstal, N.V. Van, Gabioud, E.A., Seehaus, M.S., Pighini, R.J., Repetti, M.R., Wilson, M.G., Wingeyer, A.B., Cuatrin, A.L., Regaldo, L.M., Gagneten, A.M., Sasal, M.C., 2023. Spatial distribution of pesticides in surface water of the Estacas stream (Argentine Espinal region) associated with crop production. *Environ Sci Pollut Res Int* 30, 43573–43585. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-25373-2>
- Pantano, G., Grosseli, G. M., Mozeto, A. A., Fadini, P. S., 2016. Sustainability in phosphorus use: A question of water and food security. *Quimi Nova*, 39, 732–740. Sociedade Brasileira de Química. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160086>

- Paula-Filho, F. J., De Moura, M. C. S., Marins, R. V., 2012. Phosphorus geochemical fractioning in water and sediment from corrente river, Catchment, Parnaíba/PI. *Revista Virtual de Quimica*, 4(6), 623–640. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20120048>
- Papadakis, E.N., Tسابoula, A., Kotopoulou, A., Kintzikoglou, K., Vryzas, Z., Papadopoulou-Mourkidou, E., 2015. Pesticides in the surface waters of Lake Vistonis Basin, Greece: occurrence and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment* 536, 793–802. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.099>
- Pardey, P.G., Beddow, J.M., Hurley, T.M., Beatty, T.K.M., Eidman, V.R., 2014. A Bounds Analysis of World Food Futures: Global Agriculture Through to 2050. *Australian Journal of Agricultural and Resource Economics* 58, 571–589. <https://doi.org/10.1111/1467-8489.12072>
- Passos, A. L. L., Muniz, D. H. de F., Rangel, L. P., Oliveira-Filho, E. C., 2019. Selection of variables in the definition of a water quality index for the Brazilian Federal District. *Revista Ambiente e Agua*, 14, 445–458. <https://doi.org/10.4136/1980-993X>
- Peel, M.C., Finlayson, B.L., McMahon, T.A., 2007. Hydrology and Earth System Sciences Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. *Hydrol. Earth Syst. Sci* 11, 1633–1644. <https://doi.org/10.5194/hess-11-1633-2007>
- Pérez-Fernández, V., Rocca, L.M., Tomai, P., Fanali, S., Gentili, A., 2017. Recent advancements and future trends in environmental analysis: Sample preparation, liquid chromatography and mass spectrometry. *Anal Chim Acta* 983, 9–41. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.06.029>
- Pingali, P.L., 2012. Green revolution: Impacts, limits, and the path ahead. *Proc Natl Acad Sci U S A* 109, 12302–12308. <https://doi.org/10.1073/pnas.0912953109>
- Pires, N. L., de Araújo, E. P., Oliveira-Filho, E. C., Caldas, E. D., 2023. An ultrasensitive LC-MS/MS method for the determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in water – analysis of surface and groundwater from a hydrographic basin in the Midwestern region of Brazil. *Science of The Total Environment*, 875, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162499>
- Pires, N.L., Muniz, D.H. de F., Kisaka, T.B., Simplicio, N. de C.S., Bortoluzzi, L., Lima, J.E.F.W., Oliveira-Filho, E.C., 2015. Impacts of the urbanization process on water quality of Brazilian Savanna rivers: The case of preto river in formosa, Goiás state, Brazil. *Int J Environ Res Public Health* 12, 10671–10686. <https://doi.org/10.3390/ijerph120910671>
- Pires, N.L., Passos, C.J.S., Morgado, M.G.A., Mello, D.C., Infante, C.M.C., Caldas, E.D., 2020. Determination of glyphosate, AMPA and glufosinate by high performance liquid chromatography with fluorescence detection in waters of the Santarém Plateau, Brazilian Amazon. *J Environ Sci Health B* 55, 794–802. <https://doi.org/10.1080/03601234.2020.1784668>
- Pradhan, B., Chand, S., Chand, S., Rout, P. R., Naik, S. K., 2023. Emerging groundwater contaminants: A comprehensive review on their health hazards and remediation technologies. *Groundwater Sustainable Development*. (Vol. 20). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2022.100868>
- Prado, R.B., Fidalgo, E.C.C., Parron, L.M., Turetta, A.P.D., Balieiro, F.D.C., 2022. Oportunidades e desafios relacionados aos serviços ecossistêmicos de solo e água na

- paisagem rural. *Cadernos de Ciência & Tecnologia* 39, 26955. <https://doi.org/10.35977/0104-1096.cct2022.v39.26955>
- Pretty, J., Bharucha, Z.P., 2019. Integrated pest management for sustainable intensification of agriculture in Asia and Africa. *Insects* 6, 152–182. <https://doi.org/10.3390/insects6010152>
- R Core Team (2023). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/>.
- Rajak, P., Roy, S., Ganguly, A., Mandi, M., Dutta, A., Das, K., Nanda, S., Ghanty, S., Biswas, G., 2023. Agricultural pesticides – friends or foes to biosphere? *Journal of Hazardous Materials Advances* 10, 100264. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100264>
- Ramirez, C.E., Bellmund, S., Gardinali, P.R., 2014. A simple method for routine monitoring of glyphosate and its main metabolite in surface waters using lyophilization and LC-FLD + MS/MS. Case study: Canals with influence on Biscayne National Park. *Science of the Total Environment* 496, 389–401. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.118>
- Reatto, A., Correia, R.J., Tulio, S., Spera, S.T., Chagas, C. da S., Martins, É. de S., Andahur, P.J., Godoy, M.J.S., Assad, M.L.C.L., 2000. Levantamento Semidetalhado dos solos da Bacia do Rio Jardim-DF, escala 1:50.000. *Boletim de pesquisa Embrapa Cerrados* n.18 1–62. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/559207/1/bolpd18.pdf>> Acesso em 28 jun. 2023.
- Rebello, R.M., Caldas, E.D., 2014. Avaliação de risco ambiental de ambientes aquáticos afetados pelo uso de agrotóxicos. *Quim Nova* 37, 1199–1208. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140165>
- Reetz-Jr., H.F., 2016. *Fertilizers and their efficient use*, 1st ed. International Fertilizer industry Association, IFA, France. Disponível em: <<https://www.fertilizer.org/resource/fertilizers-and-their-efficient-use/>> Acesso em 28 jun. 2023.
- Rembischevski, P., Caldas, E.D., 2018. Agroquímicos para controle de pragas no Brasil: análise crítica do uso do termo agrotóxico como ferramenta de comunicação de risco. *Vigilância Sanitária em Debate* 6, 2. <https://doi.org/10.22239/2317-269x.01195>
- Resende, Á.V. de, 2002. Agricultura e qualidade da água: contaminação da água por nitrato. *Boletim de pesquisa Embrapa Cerrados, Planaltina*.1-28. (Accessed 05 June 2023).https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CPAC-2009/24718/1/doc_57.pdf
- Ribeiro, M.L., Lourencetti, C., Pereira, S.Y., Marchi, M.R.R., 2007. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: Avaliação preliminar. *Quim Nova* 30, 688–694. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300031>
- Ripple, W. J., Smith, P., Haberl, H., Montzka, S. A., McAlpine, C., Boucher, D. H., 2014. Ruminants, climate change and climate policy. *Nat Clim Change*, 4, 2–5. <https://doi.org/10.1038/nclimate2081>
- Sabiha-Javied, Siddque, N., Waheed, Zaman, Q. uz, Aslam, A., Tufail, M., Nasir, R., 2023. Uptake of heavy metal in wheat from application of different phosphorus

- fertilizers. *Journal of Food Composition and Analysis*, 115. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104958>
- Salles, L. de A., Lima, J.E.F.W., Roig, H.L., Malaquias, J.V., 2018. Environmental factors and groundwater behavior in an agricultural experimental basin of the Brazilian central plateau. *Applied Geography* 94, 272–281. <https://doi.org/10.1016/j.apgeog.2018.02.007>
- Sanaullah, M., Mujtaba, A., Haider, G., Rehman, H., Mubeen, F. (2022) Mitigation and actions toward nitrogen losses in Pakistan. In: Aziz, T., Wakeel, A., Watto, M.A., Sanaullah, M., Maqsood, M.A., Kiran, A. (2022) Nitrogen Assessment, Academic Press, 149-175p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824417-3.00001-0>.
- Sanches, G. M., Magalhães, P. S. G., Kolln, O. T., Otto, R., Rodrigues, F., Cardoso, T. F., Chagas, M. F., Franco, H. C. J., 2021. Agronomic, economic, and environmental assessment of site-specific fertilizer management of Brazilian sugarcane fields. *Geoderma Regional*, 24, e00360. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2021.e00360>
- SANTE, 2020. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed (SANTE 12682/2019). European Commission Directorate-General for Health and Food Safety. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.33021.77283>
- Santos, V.M.R. dos, Donnici, C.L., DaCosta, J.B.N., Caixeiro, J.M.R., 2007. Compostos organofosforados pentavalentes: histórico, métodos sintéticos de preparação e aplicações como inseticidas e agentes antitumorais. *Quim Nova* 30, 159–170. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000100028>
- Sasabuchi, I. T. M., Krieger, K. S., Nunes, R. S., Ferreira, A. C., Xavier, G. T. M., Urzedo, A. L., Carvalho, W. A., Fadini, P. S., 2023. Sustentabilidade no uso de fósforo: uma revisão bibliográfica com foco na situação atual do Estado de São Paulo, Brasil. *Quím Nova*, 46, 185–198. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170967>
- Savci, S., 2012. Investigation of effect of chemical fertilizers on environment. *APCBEE Procedia*, 1, 287–292. <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2012.03.047>
- SES/RS, 2014. Portaria no 320. Secretária de Saúde do Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=269539>>. Acesso em: 23 jun. 2023
- Sharma, N., Singhvi, R., 2017. Effects of chemical fertilizers and pesticides on human health and environment: A Review. *International Journal of Agriculture, Environment and Biotechnology*, 10, 675. <https://doi.org/10.5958/2230-732x.2017.00083.3>
- Shepon, A., Eshel, G., Noor, E., Milo, R., 2018. The opportunity cost of animal based diets exceeds all food losses. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 115, 3804–3809. <https://doi.org/10.1073/pnas.1713820115>
- Sheykhi, V., Samani, N. (2020) Assessment of water quality compartments in Kor River, IRAN. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192: 532 <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08464-2>
- SIEG, 2015. Shapefile de pivôs centrais. Sistema Estadual de Geoinformação, <http://www.sieg.go.gov.br/> (Accessed 24 November 2022)
- Silva, M.D., Peralba, do C.R., Mattos, M.L.T., 2003. Determinação de glifosato e ácido aminometilfosfônico em águas superficiais do Arroio Passo do Pilão. *Pesticidas:*

- Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente 13, 19–28.
<https://doi.org/10.5380/pes.v13i0.3161>
- Silva, J. F. et al. Soil Organic Matter and Aggregate Stability in Soybean, Maize and Urochloa Production Systems in a Very Clayey Soil of the Brazilian Savanna. *Agronomy*, p. 1–15, 2022.
- Silva, C. M. DA. Between fenix and ceres: The great acceleration and the agricultural frontier in the brazilian cerrado. *Varia Historia Universidade Federal de Minas Gerais*, 1 maio 2018.
- Singh, A., Dhiman, N., Kar, A.K., Singh, D., Purohit, M.P., Ghosh, D., Patnaik, S., 2020. Advances in controlled release pesticide formulations: Prospects to safer integrated pest management and sustainable agriculture. *J Hazard Mater* 385. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121525>
- Sinha, N.S., Vasudev, K., Rao, M.V.V., Odetokun, M., 2011. Quantification of organophosphate insecticides in drinking water in urban areas using lyophilization and high-performance liquid chromatography – electrospray ionization-mass spectrometry techniques. *Int J Mass Spectrom* 300, 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2010.11.006>
- Soares, M. R., Casagrande, J. C., Sossai, J. N., da Mota, E. P., Donadon, J. R., Neto, L. H. de M. M., Milan, B., Cruger, F. F., Rovêa, R. J. P., Santos, J. P. A., 2009. Levantamento do consumo de fertilizantes e utilização da análise de solo por pequenos e médios produtores agrícolas da região de Araras-SP. *Revista Ciência em Extensão*, 56–73. https://ojs.unesp.br/index.php/revista_proex/article/view/95/72 (Accessed 05 April 2023).
- Sodré, F. F., 2012. Fontes Difusas de Poluição da Água: Características e métodos de controle. *Artigos Temáticos do AQQUA*, 1, 9–16.
- Solomon, K.R., Stephenson, G.R., Corrêa, C.L., Zambrone, F.A.D., 2010. Praguicidas e o meio ambiente. *International Life Sciences Institute do Brasil*, São Paulo.
- Sousa, J. da S., Nascimento, H.O. do, Gomes, H. de O., Nascimento, R.F. do, 2021. Pesticide residues in groundwater and surface water: recent advances in solid-phase extraction and solid-phase microextraction sample preparation methods for multiclass analysis by gas chromatography-mass spectrometry. *Microchemical Journal* 168. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106359>
- Souza, M.C.O., Cruz, J.C., Cesila, C.A., Gonzalez, N., Rocha, B.A., Adeyemi, J.A., Nadal, M., Domingo, J.L., Barbosa, F., 2023. Recent trends in pesticides in crops: A critical review of the duality of risks-benefits and the Brazilian legislation issue. *Environ Res* 228. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115811>
- Souza-Junior, A. A., Mumbach, G. L., Almeida, E., Grando, D. L., Gatiboni, L. C., Brunetto, G., & Ernani, P. R. (2022). Potassium buffering capacity and corrective potassium fertilizer recommendations in soils from Southern Brazil. *Revista Brasileira De Ciência Do Solo*, 46:e0220010. <https://doi.org/10.36783/18069657rbcs20220010>
- Steffen, W., Richardson, K., Rockström, J., Cornell, S.E., Fetzer, I., Bennett, E.M., Biggs, R., Carpenter, S.R., De Vries, W., De Wit, C.A., Folke, C., Gerten, D., Heinke, J., Mace, G.M., Persson, L.M., Ramanathan, V., Reyers, B., Sörlin, S., 2015. Planetary

- boundaries: Guiding human development on a changing planet. *Science* (1979) 347, 736. <https://doi.org/10.1126/science.1259855>
- Tankiewicz, M., Fenik, J., Biziuk, M., 2011. Solventless and solvent-minimized sample preparation techniques for determining currently used pesticides in water samples: A review. *Talanta* 86, 8–22. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.08.056>
- Tavares, E.D., Siqueira, E.R., Silva, M.A.S., 2008. Agricultura e uso sustentável dos recursos naturais., in: Albuquerque, A.C.S., Silva, A.G. da (Eds.), *Agricultura tropical quatro décadas de inovações tecnológicas, institucionais e políticas*. Embrapa Informação Tecnológica, Brasília, pp. 1–704. <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/173467/1/Agricultura-tropical-VOL2-2.pdf>. (Accessed 05 March 2023).
- Terzopoulou, E., Voutsas, D., 2016. Active and passive sampling for the assessment of hydrophilic organic contaminants in a river basin-ecotoxicological risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 5577–5591. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5760-4>
- Timsina, J., 2018. Can Organic Sources of Nutrients Increase Crop Yields to Meet Global Food Demand ? *Agronomy* 1–20. <https://doi.org/10.3390/agronomy8100214>
- Urseler, N., Bachetti, R., Biolé, F., Morgante, V., Morgante, C., 2022. Atrazine pollution in groundwater and raw bovine milk: Water quality, bioaccumulation and human risk assessment. *Science of the Total Environment* 852. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158498>
- USEPA (U. S. Environmental Protection Agency), 2013. *Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria for Ammonia-Freshwater (EPA-822-R-13-001)*. USEPA, Office of Water, Washington, DC. USEPA, (U. S. Environmental)
- Van-Bruggen, A.H.C., He, M.M., Shin, K., Mai, V., Jeong, K.C., Finckh, M.R., Morris, J.G., 2018. Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. *Science of the Total Environment* 616–617, 255–268. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.309>
- Varnier, C., Hirata, R., Aravena, R., 2017. Examining nitrogen dynamics in the unsaturated zone under an inactive cesspit using chemical tracers and environmental isotopes. *Applied Geochemistry*, 78, 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.12.022>
- Vendrame, P. R. S., Brito, O. R., Guimarães, M. F., Martins, É. S., Becquer, T., 2010. Fertility and acidity status of latossolos (oxisols) under pasture in the Brazilian Cerrado. 82, 1085–1094. <https://doi.org/10.1590/S0001-37652010000400026>
- Vizioli, B.D.C., Silva, G.S. da, Medeiros, J.F. de, Montagner, C.C., 2023. Atrazine and its degradation products in drinking water source and supply: Risk assessment for environmental and human health in Campinas, Brazil. *Chemosphere* 336. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139289>
- Wang, C., Zhang, H., Xin, X., Li, J., Jia, H., Wen, L., Yin, W., 2022. Water level–driven agricultural nonpoint source pollution dominated the ammonia variation in China’s second largest reservoir. *Environ Res*, 215. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114367>

- Wang, H., Song, D., Chen, Y., Xu, W., Han, X., Zhu, A., Long, F., 2022. Development of portable whole-cell biosensing platform with lyophilized bacteria and its application for rapid on-site detection of heavy metal toxicity without pre-resuscitation. *Anal Chim Acta* 1228. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340354>
- Wang, X., Li, J., Chen, J., Cui, L., Li, W., Gao, X., Liu, Z., 2020. Water quality criteria of total ammonia nitrogen (TAN) and un-ionized ammonia (NH₃-N) and their ecological risk in the Liao River, China. *Chemosphere*, 243: 125328. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125328>.
- Wang, X., Luo, Y., Huang, K., Cheng, N., 2022. Biosensor for agriculture and food safety: Recent advances and future perspectives. *Advanced Agrochem* 1, 3–6. <https://doi.org/10.1016/j.aac.2022.08.002>
- Withers, P. J. A., Sylvester-Bradley, R., Jones, D. L., Healey, J. R., Talboys, P. J., 2014. Feed the crop not the soil: Rethinking phosphorus management in the food chain. *Environ Sci Technol*, 48, 6523–6530. <https://doi.org/10.1021/es501670j>
- Yang, Q., Liu, J., Zhang, Y., 2017. Decoupling agricultural nonpoint source pollution from crop production: A case study of Heilongjiang land reclamation area, China. *Sustainability* 9. <https://doi.org/10.3390/su9061024>
- Zhang, W., Jiang, F., Ou, J., 2011. Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences* 1, 125–144. Disponível em: <<http://www.iaees.org/publications/journals/piaees/articles/2011-1%28%29/Global-pesticide-consumption-pollution.pdf>> Acesso em: 28 jun. 2023.
- Zhang, Y., Guo, S., Sun, Q., 2021a. Research progress on lyophilization for pretreatment of emerging organic contaminants in environmental samples. *Chinese Journal of Chromatography*. <https://doi.org/10.3724/SP.J.1123.2021.02034>
- Zhang, Y., Lin, L., Li, Y., Zeng, Q., Guo, S., Nkinahamira, F., Yu, C.P., Sun, Q., 2021b. Determination of 38 pharmaceuticals and personal care products in water by lyophilization combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical Methods* 13, 299–310. <https://doi.org/10.1039/d0ay02022b>
- Zhang, Y., Ye, C., Su, Y., Peng, W., Lu, R., Liu, Y., Huang, H., He, X., Yang, M., Zhu, S., 2022. Soil Acidification caused by excessive application of nitrogen fertilizer aggravates soil-borne diseases: Evidence from literature review and field trials. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 340. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2022.108176>
- Zhou, T., Guo, T., Wang, Y., Wang, A., Zhang, M., 2023. Carbendazim: Ecological risks, toxicities, degradation pathways and potential risks to human health. *Chemosphere* 314. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137723>
- Zhu, Q., Castellano, M.J., Yang, G., 2018. Coupling soil water processes and the nitrogen cycle across spatial scales: Potentials, bottlenecks and solutions. *Earth Sci Rev*. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.10.005>

ANEXO I
Material suplementar
CAPÍTULO 1.

**Caracterização sazonal e evolução temporal de nitrogênio, fósforo e potássio em águas superficiais e subterrâneas da Unidade
Hidrográfica Alto Rio Jardim, Distrito Federal**

Tabela S1. Localização dos pontos de amostragem de água superficial e subterrânea coletados na HU-35 e os resultados encontrados para cada parâmetro avaliado.

Latitude (S) Longitude (W)	Local	Amostra ^a	Campanha de amostragem	Estação	pH	NO ₃ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	P (mg L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	K ⁺ (mg L ⁻¹)
S15°43'19.1" W47°34'23.1"	P1	Subterrânea	10/09/2014	Seca	6,63	0,032	<LOD	0,740	3,622	1,103	2,178
			11/12/2014	Chuvosa	7,09	0,378	<LOD	0,035	0,001	<LOD	0,123
			11/02/2015	Chuvosa	6,11	0,031	<LOD	0,060	0,004	<LOD	0,234
			10/06/2015	Seca	6,57	0,003	<LOD	0,014	0,015	<LOD	0,237
			09/12/2019	Chuvosa	4,51	0,048	<LOD	0,175	0,010	0,006	0,234
			10/02/2020	Chuvosa	4,77	0,041	<LOD	0,080	0,028	0,010	0,285
			29/06/2020	Seca	5,21	0,056	<LOD	0,068	0,025	0,011	0,312
S15°45'16.2"	P4	Subterrânea	10/09/2014	Seca	6,23	0,008	<LOD	0,005	0,043	0,012	0,365

Latitude (S) Longitude (W)	Local	Amostra ^a	Campanha de amostragem	Estação	pH	NO ₃ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	P (mg L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	K ⁺ (mg L ⁻¹)
W47°34'34.8"			11/12/2014	Chuvosa	6,41	0,104	<LOD	0,122	0,001	<LOD	0,164
			11/02/2015	Chuvosa	5,69	0,039	<LOD	0,111	0,003	<LOD	0,294
			10/06/2015	Seca	6,12	0,072	<LOD	0,026	0,018	0,009	0,298
			23/09/2019	Seca	4,24	0,020	<LOD	0,015	0,023	0,013	0,973
			09/12/2019	Chuvosa	4,70	0,041	<LOD	0,161	0,005	0,001	0,311
			10/02/2020	Chuvosa	4,59	0,011	<LOD	0,146	0,018	0,003	0,423
			29/06/2020	Seca	4,78	0,049	<LOD	0,217	0,016	0,006	0,665
S 15°48'06.2" W 047°38'17.5"	P5	Subterrânea	10/09/2014	Seca	5,95	0,024	<LOD	0,002	0,006	<LOD	0,169
			11/12/2014	Chuvosa	6,12	0,034	<LOD	0,391	0,001	<LOD	0,125
			11/02/2015	Chuvosa	5,54	0,010	<LOD	0,311	0,003	<LOD	0,211
			10/06/2015	Seca	5,62	0,017	<LOD	0,123	0,016	0,006	0,249
			23/09/2019	Seca	5,48	0,019	<LOD	0,006	0,090	0,090	0,451
			09/12/2019	Chuvosa	5,44	0,016	<LOD	0,518	0,248	0,076	1,128
			10/02/2020	Chuvosa	5,41	0,020	<LOD	0,411	0,124	0,053	0,998
			29/06/2020	Seca	5,33	0,023	<LOD	0,517	0,133	0,018	1,059
S 15°51'15.9" W 047°37'24.4"	P8	Subterrânea	10/09/2014	Seca	5,73	0,021	<LOD	<LOD	0,012	0,003	0,181
			11/12/2014	Chuvosa	5,9	0,010	<LOD	0,118	0,002	<LOD	0,076
			11/02/2015	Chuvosa	5,36	0,006	<LOD	0,092	0,003	<LOD	0,210

Latitude (S) Longitude (W)	Local	Amostra ^a	Campanha de amostragem	Estação	pH	NO ₃ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	P (mg L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	K ⁺ (mg L ⁻¹)
			10/06/2015	Seca	5,31	0,005	<LOD	0,050	0,015	0,005	0,227
			23/09/2019	Seca	4,40	0,007	<LOD	0,004	0,016	0,008	0,618
			09/12/2019	Chuvosa	4,97	0,005	<LOD	0,156	0,012	0,003	0,332
			10/02/2020	Chuvosa	5,10	0,006	<LOD	0,122	0,030	0,002	0,467
			29/06/2020	Seca	5,32	0,072	<LOD	0,128	0,011	0,004	0,531
S15°48'11.0" W47°35'44.2"	P10	Subterrânea	10/09/2014	Seca	6,08	0,124	<LOD	<LOD	0,039	0,015	1,959
			11/12/2014	Chuvosa	6,24	0,005	<LOD	0,062	0,020	0,002	0,861
			11/02/2015	Chuvosa	5,83	0,097	<LOD	0,072	0,030	<LOD	0,777
			10/06/2015	Seca	5,78	0,084	<LOD	0,031	0,038	0,023	0,661
			09/12/2019	Chuvosa	5,72	0,009	<LOD	0,082	0,077	0,019	1,019
			10/02/2020	Chuvosa	5,75	0,041	<LOD	0,095	0,064	0,012	1,210
			29/06/2020	Seca	5,68	0,018	<LOD	0,089	0,058	0,010	0,962
S15°43'29.9" W47°35'38.6"	P11	Subterrânea	10/09/2014	Seca	6,23	0,019	<LOD	0,002	0,010	0,002	0,210
			11/12/2014	Chuvosa	6,35	0,083	<LOD	0,047	0,002	<LOD	0,980
			11/02/2015	Chuvosa	5,74	0,009	0,054	0,038	0,004	<LOD	1,023
			10/06/2015	Seca	5,66	0,004	<LOD	0,043	0,016	<LOD	0,830
			23/09/2019	Seca	5,29	0,008	<LOD	0,005	0,028	0,012	0,410
			09/12/2019	Chuvosa	4,60	0,018	<LOD	0,063	0,016	0,001	0,372

Latitude (S) Longitude (W)	Local	Amostra ^a	Campanha de amostragem	Estação	pH	NO ₃ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	P (mg L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	K ⁺ (mg L ⁻¹)
			10/02/2020	Chuvosa	4,76	0,018	<LOD	0,050	0,020	0,003	0,554
			29/06/2020	Seca	5,73	0,032	<LOD	0,057	0,027	0,011	0,744
S15°42'42.3" W47°33'56.3"	P12	Subterrânea	10/09/2014	Seca	5,89	0,006	<LOD	0,003	0,015	0,009	0,154
			11/12/2014	Chuvosa	5,98	0,007	<LOD	0,054	0,001	<LOD	0,108
			11/02/2015	Chuvosa	5,46	0,004	<LOD	0,071	0,003	0,002	0,516
			10/06/2015	Seca	5,50	0,004	<LOD	0,094	0,016	<LOD	0,171
			23/09/2019	Seca	4,94	0,004	<LOD	0,012	0,010	<LOD	0,423
			09/12/2019	Chuvosa	4,87	0,004	<LOD	0,071	0,009	0,004	0,173
			10/02/2020	Chuvosa	5,10	0,004	<LOD	0,094	0,025	0,007	0,237
			29/06/2020	Seca	5,53	0,006	<LOD	0,125	0,036	0,008	0,186
S 15°45'01.9" W 047°35'44.8"	P13	Subterrânea	10/09/2014	Seca	5,95	0,008	<LOD	0,009	0,010	0,006	0,128
			11/12/2014	Chuvosa	6,04	0,006	<LOD	0,004	<LOD	<LOD	0,182
			11/02/2015	Chuvosa	5,45	0,004	<LOD	0,002	0,003	0,006	0,420
			10/06/2015	Seca	5,54	0,009	<LOD	0,001	0,016	<LOD	0,408
			23/09/2019	Seca	5,17	0,006	<LOD	0,029	0,023	0,009	0,369
			09/12/2019	Chuvosa	5,49	0,043	<LOD	0,005	0,045	0,001	0,904
			10/02/2020	Chuvosa	5,33	0,006	<LOD	0,003	0,049	0,015	1,115
			29/06/2020	Seca	5,74	0,045	<LOD	0,001	0,039	0,017	1,066
S15°45'56.0"	P16	Subterrânea	10/09/2014	Seca	5,73	0,007	<LOD	0,005	0,015	0,004	0,247

Latitude (S) Longitude (W)	Local	Amostra ^a	Campanha de amostragem	Estação	pH	NO ₃ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	P (mg L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	K ⁺ (mg L ⁻¹)
W47°34'47.1"			11/12/2014	Chuvosa	6,14	0,004	<LOD	0,008	0,001	<LOD	0,292
			11/02/2015	Chuvosa	5,49	0,078	<LOD	0,001	0,007	0,008	0,160
			10/06/2015	Seca	5,43	0,085	<LOD	0,001	0,015	0,001	0,295
			23/09/2019	Seca	4,4	0,079	<LOD	0,023	0,041	0,012	1,077
			09/12/2019	Chuvosa	4,37	0,019	<LOD	0,002	0,044	0,003	0,722
			10/02/2020	Chuvosa	4,58	0,051	<LOD	0,001	0,029	0,015	0,909
			29/06/2020	Seca	5,17	0,020	<LOD	0,001	0,056	0,008	0,700
S15°46'22.3 W47°35'38.4"	P17	Subterrânea	10/09/2014	Seca	5,97	0,056	<LOD	0,010	0,014	<LOD	0,081
			11/12/2014	Chuvosa	6,4	0,099	<LOD	0,212	0,002	<LOD	0,047
			11/02/2015	Chuvosa	5,72	0,009	<LOD	0,079	0,003	0,005	0,208
			10/06/2015	Seca	5,83	0,133	<LOD	0,018	0,015	<LOD	0,224
			23/09/2019	Seca	5,47	0,037	<LOD	0,046	0,021	0,011	0,609
			09/12/2019	Chuvosa	5,74	0,010	<LOD	0,281	0,063	0,016	0,331
			10/02/2020	Chuvosa	5,30	0,004	<LOD	0,075	0,049	0,017	0,478
			29/06/2020	Seca	5,76	0,019	<LOD	0,104	0,083	0,033	0,931
S15°46'22.1" W47°35'37.9"	P18	Subterrânea	10/09/2014	Seca	5,98	0,048	<LOD	0,002	0,011	0,003	0,112
			11/12/2014	Chuvosa	6,44	0,007	<LOD	0,059	0,044	0,006	0,276
			11/02/2015	Chuvosa	5,89	0,073	<LOD	0,057	0,008	0,009	0,302
			10/06/2015	Seca	5,81	0,061	<LOD	0,026	0,015	<LOD	0,220

Latitude (S) Longitude (W)	Local	Amostra ^a	Campanha de amostragem	Estação	pH	NO ₃ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	P (mg L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	K ⁺ (mg L ⁻¹)
			23/09/2019	Seca	5,34	0,015	<LOD	0,010	0,308	0,126	0,715
			09/12/2019	Chuvosa	5,89	0,016	<LOD	0,077	0,158	0,089	0,608
			10/02/2020	Chuvosa	5,83	0,003	<LOD	0,076	0,025	0,010	0,712
			29/06/2020	Seca	6,25	0,010	<LOD	0,083	0,675	0,280	1,905
S15°49'22.7" W47°34'31.1"	P24	Subterrânea	10/09/2014	Seca	6,27	0,064	<LOD	0,011	0,004	<LOD	0,301
			11/12/2014	Chuvosa	6,38	0,067	<LOD	0,124	0,010	0,006	0,418
			11/02/2015	Chuvosa	6,24	0,042	<LOD	0,015	0,007	0,001	0,485
			10/06/2015	Seca	5,95	0,296	<LOD	0,121	0,021	<LOD	0,628
			23/09/2019	Seca	5,20	0,012	<LOD	0,049	0,032	0,021	0,559
			09/12/2019	Chuvosa	5,32	0,014	<LOD	0,164	0,004	<LOD	0,521
			10/02/2020	Chuvosa	5,49	0,030	<LOD	0,159	0,026	0,006	0,596
			29/06/2020	Seca	6,50	0,021	<LOD	0,079	0,065	0,015	0,945
S15°49'57.0" W47°33'55.6"	P27	Subterrânea	10/09/2014	Seca	6,06	0,007	<LOD	0,001	0,015	0,008	0,089
			11/12/2014	Chuvosa	6,30	0,007	<LOD	0,279	0,001	<LOD	0,140
			11/02/2015	Chuvosa	5,83	0,010	<LOD	0,215	0,006	<LOD	0,242
			10/06/2015	Seca	5,73	0,023	<LOD	0,024	0,018	0,006	0,320
			23/09/2019	Seca	4,96	0,057	<LOD	0,005	0,054	0,035	0,253
			09/12/2019	Chuvosa	4,89	0,092	<LOD	0,369	0,016	0,003	0,424
			10/02/2020	Chuvosa	5,08	0,097	<LOD	0,284	0,016	0,005	0,772

Latitude (S) Longitude (W)	Local	Amostra ^a	Campanha de amostragem	Estação	pH	NO ₃ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	P (mg L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	K ⁺ (mg L ⁻¹)
			29/06/2020	Seca	5,38	0,132	<LOD	0,067	0,044	0,008	0,613
S15°48'15.1" W47°34'18.7"	P33	Subterrânea	10/09/2014	Seca	6,27	0,040	<LOD	0,004	0,083	0,023	0,166
			11/12/2014	Chuvosa	6,50	0,005	<LOD	0,074	0,068	0,015	0,233
			11/02/2015	Chuvosa	6,22	0,127	<LOD	0,104	0,078	0,003	0,323
			10/06/2015	Seca	5,98	0,045	<LOD	0,090	0,018	0,029	0,305
			23/09/2019	Seca	5,72	0,059	<LOD	0,016	0,404	0,170	0,349
			09/12/2019	Chuvosa	5,97	0,037	<LOD	0,098	0,120	0,026	0,433
			10/02/2020	Chuvosa	5,48	0,020	<LOD	0,138	0,093	0,033	0,651
			29/06/2020	Seca	6,14	0,044	<LOD	0,163	0,347	0,084	0,512
S 15°47'34.8" W 047°37'39.7"	P44	Subterrânea	10/09/2014	Seca	6,59	0,016	<LOD	0,002	0,013	0,002	0,168
			23/09/2019	Seca	5,19	0,006	<LOD	0,006	0,053	0,023	0,254
S15°44'17.8" W47°35'41.2"	P46	Subterrânea	10/09/2014	Seca	6,00	0,018	<LOD	0,131	0,011	0,001	0,114
			11/12/2014	Chuvosa	6,20	0,007	<LOD	0,547	<LOQ	<LOD	0,116
			11/02/2015	Chuvosa	5,81	0,005	<LOD	0,415	0,003	<LOD	0,077
			10/06/2015	Seca	5,80	0,027	<LOD	0,145	0,022	<LOD	0,343
			23/09/2019	Seca	4,91	0,004	<LOD	0,753	0,013	0,006	0,133
			09/12/2019	Chuvosa	5,30	0,014	<LOD	0,724	0,013	<LOD	0,630
			10/02/2020	Chuvosa	4,90	0,005	<LOD	0,550	0,044	0,012	0,452
			29/06/2020	Seca	5,71	0,017	<LOD	0,658	0,008	<LOD	0,657

Latitude (S) Longitude (W)	Local	Amostra ^a	Campanha de amostragem	Estação	pH	NO ₃ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	P (mg L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	K ⁺ (mg L ⁻¹)
S 15°43'06.0" W 047°33'39.5"	P50	Subterrânea	10/09/2014	Seca	6,25	0,051	<LOD	0,001	0,015	0,001	0,241
			11/12/2014	Chuvosa	6,02	0,006	<LOD	0,198	0,002	<LOD	0,057
			11/02/2015	Chuvosa	5,67	0,104	<LOD	0,109	0,016	0,005	0,060
			10/06/2015	Seca	6,14	0,002	<LOD	0,085	0,017	0,009	0,153
			23/09/2019	Seca	4,79	0,009	<LOD	0,002	0,016	0,002	0,172
			09/12/2019	Chuvosa	4,95	0,011	<LOD	0,262	0,010	0,002	0,108
			10/02/2020	Chuvosa	5,05	0,010	<LOD	0,144	0,022	0,003	0,260
			29/06/2020	Seca	6,09	0,033	<LOD	0,112	0,021	0,006	0,453
S15°50'11.2" W47°37'44.1"	P54	Subterrânea	10/09/2014	Seca	5,92	0,009	<LOD	0,008	0,016	0,002	0,156
			11/12/2014	Chuvosa	5,97	0,003	<LOD	0,070	0,001	<LOD	0,164
			11/02/2015	Chuvosa	5,58	0,008	<LOD	0,096	0,022	0,013	0,158
			10/06/2015	Seca	5,77	0,015	<LOD	0,048	0,017	0,001	0,100
			23/09/2019	Seca	5,00	0,004	<LOD	0,015	0,016	0,003	0,331
			09/12/2019	Chuvosa	4,92	0,005	<LOD	0,092	0,004	<LOD	0,335
			10/02/2020	Chuvosa	4,73	0,008	<LOD	0,127	0,006	0,002	0,459
			29/06/2020	Seca	5,31	0,014	<LOD	0,097	0,015	<LOD	0,671
S15°43'49.4" W47°36'11.7"	P55	Subterrânea	10/09/2014	Seca	6,21	0,026	<LOD	0,001	0,012	0,004	0,057
			11/12/2014	Chuvosa	5,95	0,005	<LOD	0,053	0,005	<LOD	0,083

Latitude (S) Longitude (W)	Local	Amostra ^a	Campanha de amostragem	Estação	pH	NO ₃ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	P (mg L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	K ⁺ (mg L ⁻¹)
			11/02/2015	Chuvosa	5,82	0,019	<LOD	0,049	0,005	<LOD	0,081
			10/06/2015	Seca	5,93	0,018	<LOD	0,023	0,019	0,007	0,264
			23/09/2019	Seca	4,90	0,021	<LOD	0,005	0,022	0,006	0,130
			09/12/2019	Chuvosa	5,85	0,026	<LOD	0,070	0,032	0,006	0,362
			10/02/2020	Chuvosa	5,00	0,009	<LOD	0,064	0,024	0,004	0,558
			29/06/2020	Seca	6,02	0,026	<LOD	0,080	0,033	0,005	0,667
S15°43'18.6" W47°35'10.7"	P57	Subterrânea	10/09/2014	Seca	6,26	0,084	<LOD	0,005	0,016	<LOD	0,066
			11/12/2014	Chuvosa	6,04	0,003	<LOD	0,214	0,013	0,003	0,384
			11/02/2015	Chuvosa	6,12	0,168	<LOD	0,081	0,016	0,008	0,297
			10/06/2015	Seca	5,91	0,009	<LOD	0,014	0,016	<LOD	0,133
			23/09/2019	Seca	4,77	0,017	<LOD	0,035	0,008	<LOD	0,086
			09/12/2019	Chuvosa	4,85	0,026	<LOD	0,283	0,009	0,002	0,152
			10/02/2020	Chuvosa	5,33	0,019	<LOD	0,108	0,034	0,002	0,401
29/06/2020	Seca	5,82	0,032	<LOD	0,094	0,016	0,001	0,673			
S 15°49'47.2" W 047°37'59.4"	PZT1	Subterrânea	10/09/2014	Seca	6,13	0,005	<LOD	0,023	0,014	<LOD	0,222
			11/12/2014	Chuvosa	6,23	0,004	<LOD	0,023	0,001	<LOD	0,227
			11/02/2015	Chuvosa	5,50	0,005	<LOD	0,039	0,004	<LOD	0,135
			10/06/2015	Seca	5,58	0,008	<LOD	0,009	0,018	0,001	0,136

Latitude (S) Longitude (W)	Local	Amostra ^a	Campanha de amostragem	Estação	pH	NO ₃ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	P (mg L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	K ⁺ (mg L ⁻¹)
			23/09/2019	Seca	4,95	0,022	<LOD	0,069	0,025	0,018	0,255
			09/12/2019	Chuvosa	5,10	0,010	<LOD	0,052	0,033	0,005	0,275
			10/02/2020	Chuvosa	5,19	0,008	<LOD	0,043	0,008	0,003	0,234
S 15°49'47.4" W 047°37'56.9"	PZT3	Subterrânea	10/09/2014	Seca	6,25	0,020	<LOD	0,035	0,009	0,028	0,045
			11/12/2014	Chuvosa	5,98	<LOD	<LOD	0,069	0,002	<LOD	0,051
			11/02/2015	Chuvosa	5,63	<LOD	<LOD	0,042	0,013	0,007	0,116
			10/06/2015	Seca	5,42	0,037	<LOD	0,026	0,015	0,003	0,212
			23/09/2019	Seca	4,91	0,020	<LOD	0,046	0,043	0,033	0,412
			09/12/2019	Chuvosa	4,48	0,005	<LOD	0,091	0,040	0,012	0,210
			10/02/2020	Chuvosa	5,13	0,016	<LOD	0,056	0,017	0,004	0,365
29/06/2020	Seca	5,77	0,006	<LOD	0,043	0,045	0,014	0,569			
S15°49'48.1" W47°37'57.5"	PZT4	Subterrânea	10/09/2014	Seca	6,54	0,011	<LOD	0,008	<LOD	<LOD	2,028
			11/12/2014	Chuvosa	5,82	0,013	<LOD	0,265	0,002	<LOD	0,129
			11/02/2015	Chuvosa	5,69	0,042	<LOD	0,208	0,007	<LOD	0,809
			10/06/2015	Seca	5,32	0,139	<LOD	0,008	0,015	0,008	0,340
			23/09/2019	Seca	4,76	0,015	<LOD	0,026	0,017	0,010	0,124
			09/12/2019	Chuvosa	4,74	0,015	<LOD	0,351	0,013	<LOD	0,002
			10/02/2020	Chuvosa	5,21	0,016	<LOD	0,275	0,038	0,019	0,072

Latitude (S) Longitude (W)	Local	Amostra ^a	Campanha de amostragem	Estação	pH	NO ₃ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	P (mg L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	K ⁺ (mg L ⁻¹)
			29/06/2020	Seca	5,20	0,028	<LOD	0,131	0,023	0,005	0,099
S15°49'49.8" W47°37'55.55"	PZT5	Subterrânea	10/09/2014	Seca	6,65	0,106	<LOD	0,010	0,021	0,004	1,013
			11/12/2014	Chuvosa	5,95	0,021	<LOD	0,389	0,002	<LOD	0,078
			11/02/2015	Chuvosa	5,79	0,100	<LOD	0,332	0,004	0,012	0,247
			10/06/2015	Seca	5,37	0,070	0,076	0,065	0,016	<LOD	0,398
			23/09/2019	Seca	4,65	0,047	<LOD	0,042	0,027	0,016	0,092
			09/12/2019	Chuvosa	4,93	0,091	<LOD	0,515	0,043	0,014	0,332
			10/02/2020	Chuvosa	4,89	0,043	<LOD	0,439	0,025	0,008	0,771
			29/06/2020	Seca	5,81	0,102	<LOD	0,086	0,022	0,008	0,843
S15°45'58.7" W47°35'05.1"	J8	Subterrânea	10/09/2014	Seca	6,69	0,021	<LOD	0,019	0,010	0,002	0,158
			11/12/2014	Chuvosa	6,18	0,085	<LOD	0,233	0,015	0,004	0,204
			11/02/2015	Chuvosa	5,64	0,066	<LOD	0,135	0,009	0,018	0,406
			10/06/2015	Seca	5,92	0,129	<LOD	0,083	0,044	0,004	0,145
			23/09/2019	Seca	5,63	0,026	<LOD	0,025	0,103	0,041	0,345
			09/12/2019	Chuvosa	4,47	0,061	<LOD	0,308	0,023	0,001	0,716
			10/02/2020	Chuvosa	4,93	0,070	<LOD	0,179	0,037	0,013	0,964
			29/06/2020	Seca	5,52	0,116	<LOD	0,211	0,109	0,076	1,134
S15°46'12.3" W47°35'19.4"	PG	Subterrânea	10/09/2014	Seca	6,74	0,082	<LOD	0,007	0,005	0,003	0,357
			11/12/2014	Chuvosa	6,38	0,321	<LOD	0,587	0,037	0,012	0,473

Latitude (S) Longitude (W)	Local	Amostra ^a	Campanha de amostragem	Estação	pH	NO ₃ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	P (mg L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	K ⁺ (mg L ⁻¹)
			11/02/2015	Chuvosa	5,82	0,116	<LOD	0,033	0,045	0,012	0,542
			10/06/2015	Seca	6,62	0,132	<LOD	0,016	0,016	0,004	0,482
			23/09/2019	Seca	5,18	0,014	<LOD	0,002	0,022	0,013	0,145
			09/12/2019	Chuvosa	5,50	0,005	<LOD	0,776	0,019	0,006	0,264
			10/02/2020	Chuvosa	5,22	0,049	<LOD	0,044	0,021	0,006	0,288
			29/06/2020	Seca	6,58	0,014	<LOD	0,036	0,046	0,018	0,442
S15°46'44.7" W47°34'25.0"	PTE	Subterrânea	10/09/2014	Seca	6,86	0,596	<LOD	0,001	0,016	0,007	0,631
			11/12/2014	Chuvosa	6,71	0,315	<LOD	0,001	0,010	0,002	0,591
			11/02/2015	Chuvosa	6,78	0,403	<LOD	0,565	0,008	0,002	0,873
			10/06/2015	Seca	6,55	0,857	<LOD	0,008	0,026	0,008	0,795
			23/09/2019	Seca	6,94	0,061	<LOD	0,008	0,019	0,006	0,290
			09/12/2019	Chuvosa	7,10	0,080	<LOD	0,747	0,017	0,002	0,924
			10/02/2020	Chuvosa	6,88	0,085	<LOD	0,026	0,028	0,009	1,765
			29/06/2020	Seca	5,94	0,115	<LOD	0,021	0,012	0,005	2,087
S15°44'42.2" W47°35'04.6"	PS1	Superficial	23/09/2019	Seca	5,59	0,024	<LOD	0,007	0,005	<LOD	0,309
			09/12/2019	Chuvosa	5,62	0,080	0,039	0,029	0,020	<LOD	0,620
			29/06/2020	Seca	5,17	0,046	<LOD	0,002	0,004	<LOD	0,457
S15°46'11.7" W47°35'22.4	PS2	Superficial	23/09/2019	Seca	6,59	0,023	<LOD	0,004	0,005	<LOD	0,264
			09/12/2019	Chuvosa	6,19	0,057	<LOD	0,048	0,016	<LOD	0,652

Latitude (S) Longitude (W)	Local	Amostra ^a	Campanha de amostragem	Estação	pH	NO ₃ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	P (mg L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	K ⁺ (mg L ⁻¹)
			10/02/2020	Chuvosa	6,58	0,042	<LOD	0,061	0,006	<LOD	0,790
			29/06/2020	Seca	6,92	0,052	<LOD	0,721	0,002	<LOD	0,821
S15°49'46.4" W47°33'57.8"	PS3	Superficial	23/09/2019	Seca	6,08	0,044	<LOD	0,012	0,007	<LOD	0,097
			09/12/2019	Chuvosa	5,91	0,056	<LOD	0,046	0,012	<LOD	0,391
			10/02/2020	Chuvosa	6,16	0,062	<LOD	0,033	0,011	0,002	0,731
			29/06/2020	Seca	5,98	0,093	<LOD	0,033	0,003	0,001	0,907
S15°47'47.8" W47°36'17.7"	PS4	Superficial	23/09/2019	Seca	5,43	0,017	<LOD	0,009	0,003	<LOD	0,048
			09/12/2019	Chuvosa	5,44	0,008	<LOD	0,035	<LOD	<LOD	0,327
			10/02/2020	Chuvosa	5,75	0,015	<LOD	0,042	0,002	<LOD	0,412
			29/06/2020	Seca	5,86	0,020	<LOD	0,066	0,002	<LOD	0,338
S15°47'30.5" W47°34'14.8"	PS5	Superficial	23/09/2019	Seca	5,29	0,008	<LOD	0,008	0,014	<LOD	0,241
			09/12/2019	Chuvosa	5,89	0,016	<LOD	0,068	0,014	<LOD	0,887
			10/02/2020	Chuvosa	5,87	0,020	<LOD	0,070	0,007	<LOD	0,903
			29/06/2020	Seca	5,90	0,038	<LOD	0,052	0,018	0,002	1,077
S15°45'53.6" W47°35'35.3"	PS6	Superficial	23/09/2019	Seca	5,59	0,036	<LOD	0,005	0,007	<LOD	0,183
			09/12/2019	Chuvosa	6,12	0,068	<LOD	0,036	0,020	<LOD	0,717
			10/02/2020	Chuvosa	6,09	0,038	<LOD	0,036	0,004	<LOD	1,002
			29/06/2020	Seca	6,65	0,048	<LOD	0,068	0,006	<LOD	0,998

a. Todas as amostras foram coletadas de poços piezométricos com exceção do PTE (poço artesiano).

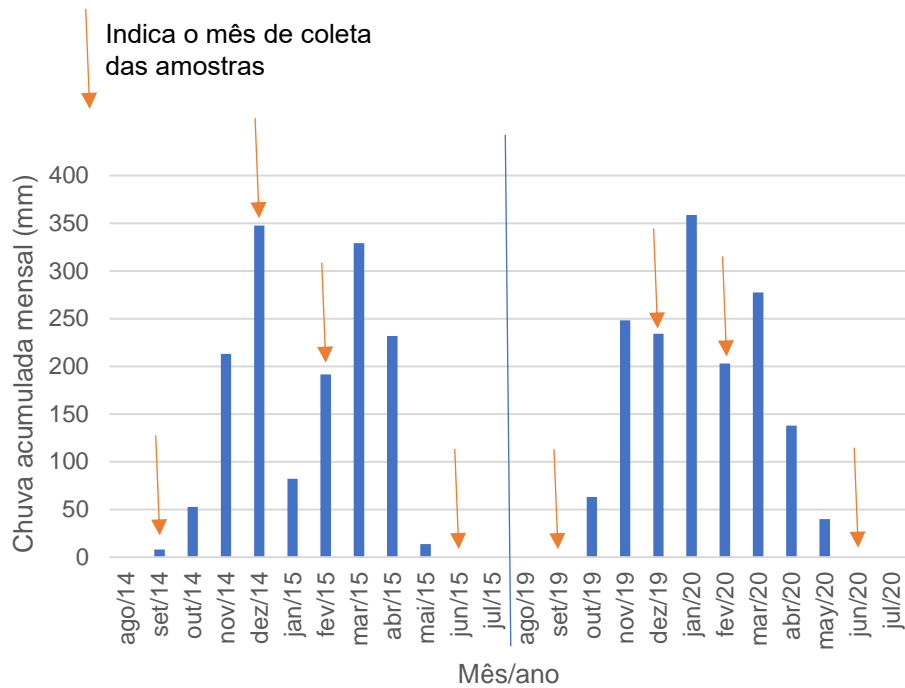


Figura S1. Valores mensais de precipitação total acumulada (mm) dos meses de agosto de 2014 a julho de 2015 e agosto de 2019 a julho de 2020 obtidos da estação de monitoramento Águas Emendadas (A045/ coordenadas S -15°60'62.5''; W - 47°63'84.2''). Fonte: INMET, 2023.

Referência

INMET, 2023. Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). Estações Automáticas. Gráficos Diários. Estação Águas Emendadas (COOPA-DF) (A045). Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) <https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes> (Acesso em 30 mar. 2023).

ANEXO II

An ultrasensitive LC-MS/MS method for the determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in water – analysis of surface and groundwater from a hydrographic basin in the Midwestern region of Brazil

Pires, N. L., de Araújo, E. P., Oliveira-Filho, E. C., & Caldas, E. D. (2023). *Science of The Total Environment*, 875, 1–10.



An ultrasensitive LC-MS/MS method for the determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in water – analysis of surface and groundwater from a hydrographic basin in the Midwestern region of Brazil



Nayara Luiz Pires^{a,b}, Esmeralda Pereira de Araújo^{b,c}, Eduardo Cyrino Oliveira-Filho^c, Eloisa Dutra Caldas^{b,*}

^a Federal Institute of Goiás, Formosa, GO, Brazil

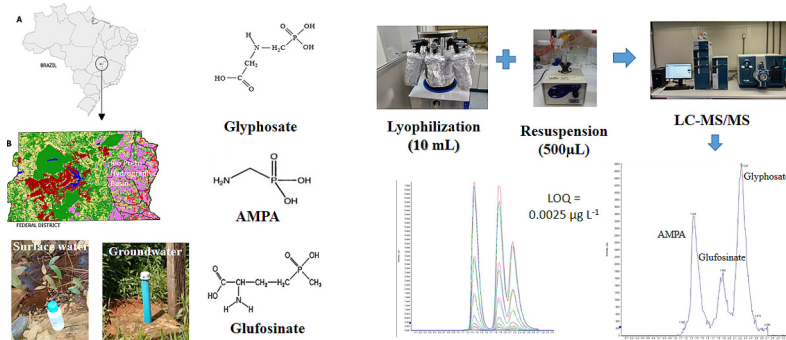
^b University of Brasília, Faculty of Health Sciences, Laboratory of Toxicology, Brasília, DF, Brazil

^c Brazilian Agricultural Research Corporation, Embrapa Cerrados, Planaltina, DF, Brazil

HIGHLIGHTS

- An ultrasensitive method for glyphosate, AMPA and glufosinate
- Lyophilisation followed by LC-MS/MS, at LOQ of 0.0025 $\mu\text{g L}^{-1}$
- All 52 groundwater samples with glyphosate (up to 1.5868 $\mu\text{g L}^{-1}$) and AMPA (up to 0.2751 $\mu\text{g L}^{-1}$)
- 30% of 90 surface water samples contained glyphosate (up to 0.0236 $\mu\text{g L}^{-1}$)
- Glufosinate present in five samples

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Editor: Yolanda Picó

Keywords:

LC-MS/MS

Water bodies

Herbicide

Rio Preto Hydrographic Basin

Brazil

ABSTRACT

The intensive use of glyphosate around the world in the last few decades demands constant monitoring of this compound and its metabolite in aquatic compartments. This work aimed to develop a sensitive method for the analysis of glyphosate, AMPA and glufosinate in water by liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). The method involves analyte concentration by lyophilization ($20\times$) and direct injection on the LC-MS/MS, and was satisfactorily validated at a LOQ of 0.0025 $\mu\text{g L}^{-1}$. A total of 142 samples of surface and groundwater collected during the 2021/2022 dry and rainy seasons in the Rio Preto Hydrographic Basin were analyzed. All the 52 groundwater samples were positive for glyphosate (up to 1.5868 $\mu\text{g L}^{-1}$, dry season) and AMPA (up to 0.2751 $\mu\text{g L}^{-1}$, dry season). A total of 27 of the 90 surface water samples were positive for glyphosate (up to 0.0236 $\mu\text{g L}^{-1}$), and 31 samples for AMPA (up to 0.0086 $\mu\text{g L}^{-1}$), of which over 70 % collected during the dry season. Glufosinate was detected in only five samples, four in groundwater (up to 0.0256 $\mu\text{g L}^{-1}$). The levels found in the samples are much lower than the maximum levels established by the Brazilian legislation for glyphosate and/or AMPA and lower than the most critical toxicological endpoints for aquatic organisms. However, constant monitoring is necessary, demanding sensitive methods to allow the detection of the very low levels of these pesticides in water.

1. Introduction

Brazil is one of the main food producers worldwide (Maranhão et al., 2019), principally due to the technological advances that have taken place in the country since the second half of the 20th century, and the

* Corresponding author.

E-mail address: eloisa@unb.br (E.D. Caldas).

expansion of agriculture deep into the territory (Cattelan and Dall'Agno, 2018; Freitas and Landers, 2014; Silva et al., 2022). It is also among the three largest consumer of pesticides globally (FAO, 2022), with glyphosate the herbicide most used in the country and throughout the world (IBAMA, 2022; USEPA, 2017; EC, 2022; Brookes, 2019).

The Federal District, in the Midwest of Brazil, where Brasilia, the federal capital, is situated, lies within the Brazilian savannah biome, with an average altitude of about 1100 m above sea level (Paulo et al., 2013). The Brazilian savanna is considered the source of the country's waters, and it is full of springs and water bodies with small water volumes (Durigan et al., 2022). The Federal District has the highest yield of soybeans in the country (CONAB, 2022), which are planted mainly in its principal agricultural area, the Rio Preto Hydrographic Basin (RPHB), located in the eastern part of the territory (MAPBIOMAS, 2022). Crop production in this region makes significant use of irrigation by central pivot (Borges et al., 2007; CODEPLAN, 2019; Salles et al., 2018) and of pesticides in general, among them glyphosate.

According to the Brazilian Institute for the Environment and Renewable Natural Resources (IBAMA), glyphosate and its salts are the active ingredients most sold in Brazil, and sales of 219,585 tons were recorded in 2021 (IBAMA, 2022). Despite its intense use in agriculture in Brazil, there is a lack of monitoring of this compound in water. The indiscriminate use of glyphosate in agriculture can have adverse effects on the environment if it is not managed properly, with the potential to cause damage to soil microorganisms (Marques et al., 2021; Gandhi et al., 2021), to aquatic organisms (Fernandes et al., 2019; Ames et al., 2022; Rodrigues et al., 2019; Corrales et al., 2021) and to human health (Eddleston, 2020). Glyphosate can contaminate water resources, for example by run-off or leaching, and its transport is influenced by soil composition (Dotor-Robayo et al., 2022; Skeff et al., 2018; Okada et al., 2016) and rainfall (Mörtl et al., 2013). A number of studies have detected glyphosate and AMPA (aminomethylphosphonic acid), its main breakdown product, in hydric resources located close to agricultural areas in Brazil (Armas et al., 2007; Silva et al., 2003; Delmonico et al., 2014; Mendonça et al., 2020) and in other countries (Van-Bruggen et al., 2018; de Araújo et al., 2022b; Campanale et al., 2022; Geng et al., 2021).

Compared to other agricultural pesticides, however, few studies have analyzed glyphosate in water. In a systematic review published recently, the herbicide atrazine was the pesticide most analyzed in surface waters (56 % of the 146 studies), while glyphosate and AMPA were included in <7 % of the studies, and glufosinate, another herbicide, in 2 % of them (de Araújo et al., 2022b).

Analyze glyphosate in water is a challenge, because despite its large-scale usage, it is generally found in low concentrations in this compartment, demanding the use of very sensitive equipment and methods (Pires et al., 2020; Terzopoulou and Voutsas, 2016). Additionally, due to its high polarity and the fact that it is insoluble in organic solvents, glyphosate cannot be included in the multi-residue methods used for monitoring pesticides in different matrixes, thus requiring a specific method, which limits its application in most laboratories, but was also used to analyze glyphosate in food samples (Chamkasem and Harmon, 2016).

Some authors used Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (ELISA) (Osten and Dzul-Caamal, 2017; Mörtl et al., 2013) or ion chromatography (Cristofato et al., 2020) for glyphosate analysis. The analysis by high performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence (FLD) or UV-Vis detectors demands a derivatization step due to the absence of the fluorophore or chromophore of the molecules, including the use of 9-fluorenylmethyl chloroformate (FMOC-Cl) (Mendonça et al., 2020; Peruzzo et al., 2008), o-phthalaldehyde-mercaptoethanol (OPA-MERC) (Pires et al., 2020; Armas et al., 2007), 4-chloro-3,5-dinitrobenzotrifluoride (CNBF) (Qian et al., 2009) and 4-methoxybenzenesulfonyl fluoride (MOBD-F) (Sun et al., 2010). Most of the more recent methods use LC-MS/MS, with FMOC-Cl derivatization (e.g. Campanale et al., 2022; Cor et al., 2021; Bradley et al., 2017), or direct injection (e.g. Geng et al., 2021; Okada et al., 2020; Correia et al., 2020). However, the sensitivity of the method not always is sufficient to detect the low levels of the analytes found in water.

In this context, the objective of this work was to develop and validate a sensitive and easily executed method for the analysis of glyphosate, AMPA and glufosinate, using LC-MS/MS (Liquid Chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry). The validated method was applied for the analysis of surface and groundwater samples collected in the RPHB.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and analytical standards

Analytical grade AMPA was acquired from Sigma-Aldrich (St Louis, USA) (98 % purity), and analytical grade glyphosate and glufosinate from AccuStandard (New Haven, USA) (98.2 and 100 % purity, respectively). Solutions of the standard solids were prepared in ultrapure water (Millipore®, Burlington, USA) with a concentration of 1 mg/mL and stored in Falcon tubes at -20 °C. Ammonium formate and formic acid were obtained from Fluka® (Buchs, Switzerland) and HPLC-grade acetonitrile (ACN) from Merck (Darmstadt, Germany).

2.2. LC-MS/MS

The analyses were performed by using a Shimadzu system (LC-20AD pumps, a SIL-20AD autosampler, and CTO-20AC column oven (Kyoto, Japan), coupled with a 6500+ QTRAP triple quadrupole mass spectrometer from AB SCIEX (Foster, USA). The software Analyst® (version 1.6) was used for control and data acquisition. Chromatographic separation was obtained by using an Acclaim Trinity Q1 (3 µm, 100 × 3 mm), tri-mode column (reversed-phase, anion-exchange, and cation-exchange), and an Acclaim Trinity Q1 (5µm, 10 × 3 mm) guard column, both from Thermo Fisher (Waltham, USA). The mass spectrometer determination was performed with negative electrospray ionization (ESI) operated in multiple reaction monitoring (MRM) mode, in which two MS/MS ion transitions (precursor/product) were monitored, the most intense being the quantification transition and the other used for confirmation. Different parameters of the source were tested: temperature (350 to 700 °C), nebulizer (GS1) and heater gas (GS2) pressures (45 to 70 psi), collisionally activated dissociation gas (CAD) (high, low and unit). Optimized ion source conditions were certain gas of 30 psi, ion spray voltage of -4500 V, CAD high, source temperature of 700 °C, GS1 of 70 psi, GS2 of 45 psi. The optimized MS/MS conditions for each analyte are shown in Table 1.

Different flows (0.4 to 0.6 mL/min), injection volumes (10 to 50 µL), pH of the mobile phase (A) (2.8, 2.9, 3.0) and its composition were tested to evaluate the chromatographic performance and sensitivity of the compounds. The best conditions selected were column temperature at 35 °C, 40 µL sample injection, and 0.5 mL/min flow. The mobile phase started with ammonium formate/formic acid (pH 2.9) for 3.1 min, changing to ACN:ammonium formate/formic acid (90:10) from 3.11 to 5.10 min, and returning to ammonium formate/formic acid up to 7.01 min. A diverter

Table 1
LC-MS/MS (6500+ QTRAP SCIEX) parameters for AMPA, glufosinate and glyphosate.

Analyte	RT (min.)	DP, volts	CE, volts	EP, volts	CXP, volts	Transition (m/z) ^a	Ion ratio ^b (RSD ^c , %)
AMPA	1.30	-15	-36	-10	-24	110 → 79	1.06 (4.92)
		-15	-26	-10	-26	110 → 63	
Glufosinate	1.80	-50	-24	-10	-11	180 → 63	0.45 (9.68)
		-50	-24	-10	-11	180 → 85	
Glyphosate	2.20	-30	-26	-10	-32	168 → 63	0.44 (5.41)
		-23	-20	-10	-15	168 → 81	

RT: retention time; DP: declustering potential; CE: collision energy CXP: collision cell exit potential

^a Quantification ion transition in bold.

^b Ratio between the qualifying and quantification ions.

^c RSD: relative standard deviation, n=40.

valve connected between the LC column and the MS interface was turned on at 3.1 min to discard the LC eluent after the elution of glyphosate.

2.3. Study area and sample collection

The RPHB has springs in both the Federal District and in the state of Goiás. Seven hydrographic units (HUs) are located in the Federal District: Ribeirão Santa Rita HU-28; Ribeirão Jacaré HU-21; Ribeirão Extrema HU-20; Alto Rio Jardim HU-35; Alto Rio Preto HU-3; Baixo Rio Jardim HU-22 and Rio São Bernardo HU-8. The HUs localization and water sampling points in the RPHB are shown in Fig. 1. Sampling details are shown in Tables 2 and S1 (Supplementary Data). The sampling points P17, P18, P19 and PN were included as controls as they are located in areas around springs protected by natural vegetation.

The region has two well-defined seasons (a dry winter, from April to September, and a rainy summer in the other months of the year; Salles et al., 2018). In the period corresponding to sampling campaigns A and E (dry season, August 2021), there was no precipitation, and in September (campaign B), the total accumulated precipitation registered was 6.8 mm (INMET, 2022). Campaigns C, D and F (rainy season) occurred in January and February of 2022, and these had accumulated precipitation of 148.4 mm and 155.8 mm, respectively. All sampling points were close to agricultural areas (Fig. 1 and Fig. S1). In total, 142 samples of water were collected (Table 2).

The samples of groundwater were collected in Alto Rio Jardim HU-35, as this was the only hydrographic unit at which piezometer wells had been installed (Salles et al., 2018). The samples were collected using a polychloroethene bailer sampler (3 cm diameter, 100 cm high, opening at 50 cm) attached to a 20 m nylon string inserted in a 6 cm piezometric

Table 2

Information on the 142 surface and groundwater samples collected at the Rio Preto Hydrographic Basin, Federal District, Brazil.

Campaign	Sample	Season	Dates	Number
A	Surface water	Dry	August 25 and 26, 2021	19
B	Surface water	Dry	September 21 and 22, 2021	19
C	Surface water	Rainy	January 10 and 11, 2022	19
D	Surface water	Rainy	February 01 and 02, 2022	19
E	Groundwater	Dry	August 18, 2021	27
E	Surface water	Dry	August 18, 2021	7
F	Groundwater	Rainy	February 10, 2022	27
F	Surface water	Rainy	February 10, 2022	7

tube (Fig. S2). Previous studies have shown that the water table in the wells ranges between 1.8 m and 8.5 m, depending on the season (Salles et al., 2018). In this study, some wells were completely empty during the dry season and no sample could be collected.

The surface water samples were collected by manually dipping polyethylene flasks of 350 mL, about 15 to 30 cm deep, or using a van Dorn-type collector for areas that were difficult to access.

The water temperature (TEMP), electrical conductivity (EC), total dissolved solids (TDS) and salinity of the surface and groundwater samples were determined in the field using a portable multi-parameter Hq40d from Hach (Ames, USA). The samples were stored in a thermal box, under refrigeration and sheltered from light, and sent to the Toxicology Laboratory (LabTox) at the University of Brasília for analysis. The pH analyses were done in a pH meter from AJ Micronal, AJX-512 (São Paulo, Brazil) within 24 h after collection.

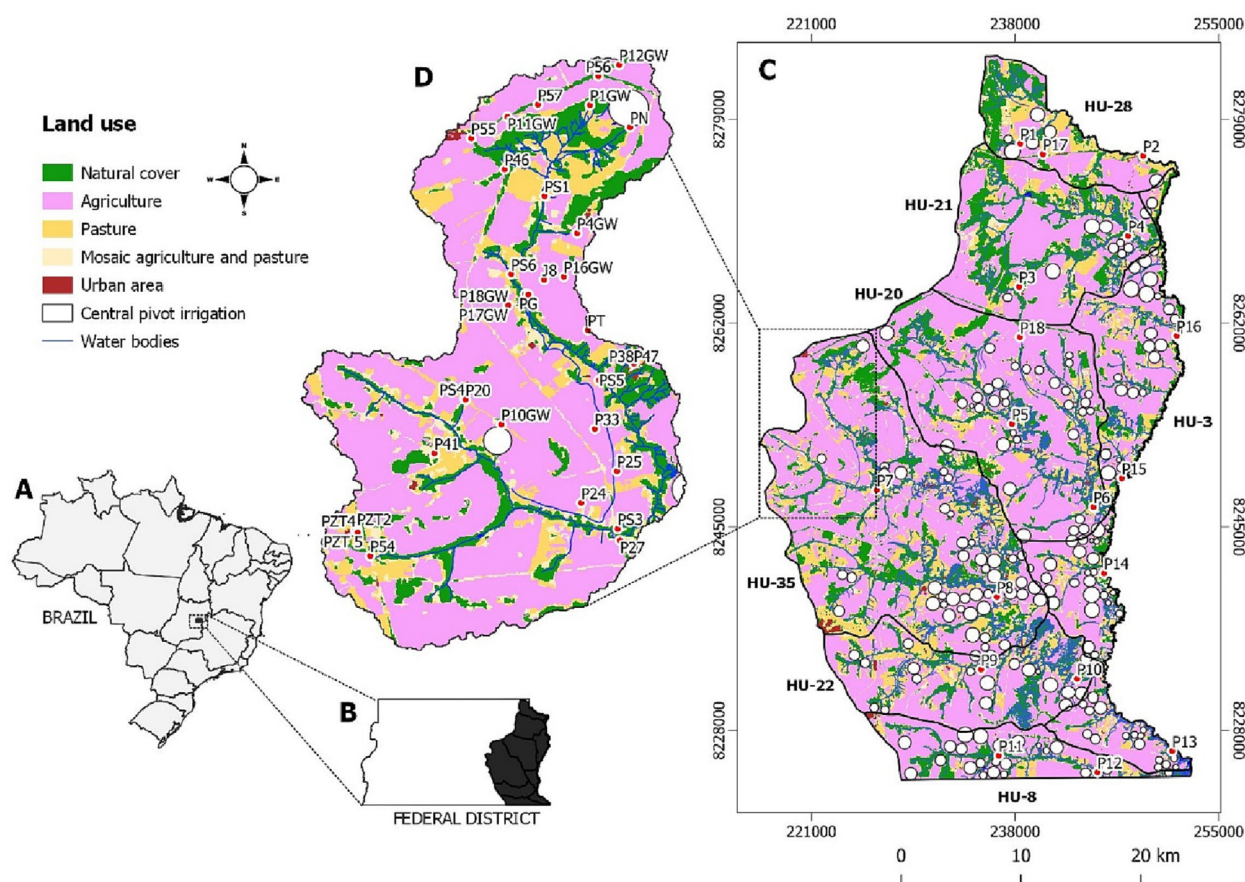


Fig. 1. Localization of the Rio Preto Hydrographic Basin in the Federal District of Brazil, indicating the hydrographic units (HU) and sampling points. Groundwater samples were only collected in HU-35 (Alto Rio Jardim). Prepared using MapBiomias (2022) and SIEG (2015).

Table 3

Recovery (%), repeatability and intermediate precision (% RSD) for AMPA, glufosinate and glyphosate analyzed by LC-MS/MS after lyophilization.

Analyte	Fortification level ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recovery (%) (n = 5)	Repeatability (RSD, %) (n = 5)	Intermediate precision (RSD, %) (n = 10)
AMPA	0.0025	103	6.64	14.1
	0.020	79	5.42	8.99
	0.05	81	8.45	8.20
	0.1	81	7.55	7.85
	0.5	81	9.31	8.25
	1	96	8.86	8.31
Glufosinate	0.0025	91	8.47	5.86
	0.020	99	6.19	6.77
	0.05	101	6.71	5.29
	0.1	83	7.16	8.31
	0.5	94	0.88	1.96
	1	96	1.07	1.61
Glyphosate	0.0025	111	9.54	10.3
	0.020	99	6.03	6.87
	0.05	92	8.28	7.79
	0.1	93	7.14	6.20
	0.5	91	3.82	5.59
	1	102	10.1	6.93

^a Concentration in the original sample, prior to lyophilization.

2.4. Sample preparation for analysis of glyphosate, AMPA and glufosinate

At the LabTox, the samples were filtered with PTFE 0.45 μm microfibers (Millipore®) and immediately processed in order to preserve the analytes integrity (Pires et al., 2020). Aliquots of 10 mL ($n = 3$) were transferred to Falcon tubes of 15 mL and put in the freezer at $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ to be lyophilized ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, pressure down to 50 mHg; Liobras, K105, São Paulo, Brazil). The lyophilized samples were kept in the freezer until the analysis, when they were re-suspended in 500 μL with a solution of 50 mM ammonium formate (pH 2.9), shaken in a vortex, filtered again and injected in the LC-MS/MS. The mean of three independent analysis of each sample was reported.

2.5. Method validation

The parameters for method validation were selectivity, linearity of the analytical curve, matrix effect, recovery, repeatability and intermediate precision. The validation was done with a sample of water collected from a spring in the study region (control sample), which had been tested and did not contain any of the analytes investigated in the study. Selectivity was evaluated by verifying the presence of interferences in the same retention time and monitoring transition ions. Linearity was determined in an analytical curve prepared in six concentrations (0.05, 0.5, 1.0, 5.0, 10 and 22 $\mu\text{g L}^{-1}$) with six authentic replicates prepared in 50 mM ammonium formate solution (pH 2.9). The least squares method was used to estimate the linear regression, Cochran's test was used to test the homogeneity of variance (homoscedasticity) and ANOVA to determine the coefficient of correlation (r) and regression significance (INMETRO, 2020). For the heteroscedastic calibration curves, the weightings $\ln x$, $\ln y$, $1/x$, $1/x^2$, $1/y$ and $1/y^2$ were used, in order to determine the best regression fit.

The matrix effect was investigated by comparing the equipment response of a standard curve prepared in 50 mM ammonium formate ($n = 6$) with the standard curve prepared in a lyophilized control sample dissolved in 500 μL of a 50 mM ammonium formate solution (in-matrix standard curve, $n = 6$). Matrix effect (%ME) for each calibration point was calculated by dividing the mean area of the in-matrix standard curve by the mean area of the 50 mM ammonium formate standard curve (no lyophilization), expressed in %. Matrix effect was considered relevant when higher than 20 %.

The repeatability and recovery of the analytic procedure were evaluated by analyzing fortified samples at the levels of 0.0025 to 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 5$ at each level), which corresponds to injected concentrations of 0.05 to 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ (lyophilization factor of 20). The intermediate precision was evaluated by repeating the experiment on another day, and expressed as % of the relative standard deviation (RSD). Repeatability and intermediate precision were considered acceptable when % RSD was lower than or equal to 20 % and recovery within the range of 70 to 110 % (SANTE, 2019).

3. Results

3.1. Method validation

Interferents were not observed in the control matrix with the same retention time and the ions monitored, indicating the selectivity of the method. Analysis of the analytical curves in the linearity study showed heteroscedastic behavior for the three analytes. For these compounds, weighted linear regression was used with an adjustment of $1/x$ for quantification (Miller and Ambrus, 2000). Coefficients of determination (R^2) were above 0.99 for all the analytes. Fig. S3 shows the chromatogram of a standard curve with all the analytes.

Matrix effects for AMPA, glyphosate and glufosinate were within the acceptable levels (<20%), ranging from -9% (indicating ion suppression) to $+9\%$ (ion enhancement). As no significant matrix effect was observed, the analytes were quantified against a standard curve prepared in 50 mM ammonium formate (pH 2.9).

Table 3 summarizes the results of recovery, repeatability and intermediate precision. The average recovery for all analytes ($n = 5$) ranged from 79 to 111 %, with maximum RSD of 10.1 % for repeatability and 14.1 % ($n = 10$) for intermediate precision. The limit of quantification (LOQ) of the method for each analyte was defined as the lowest level that showed good recovery, repeatability and intermediate precision, defined as 0.0025 $\mu\text{g L}^{-1}$ for glyphosate, AMPA and glufosinate. The limit of detection (LOD) was 0.0012 $\mu\text{g L}^{-1}$, defined as $[\mu + 3.3 s]$, where " μ " is the average of the signal of 10 control samples and " s " the standard deviation (AAFS, 2019).

3.2. Water sample analyses

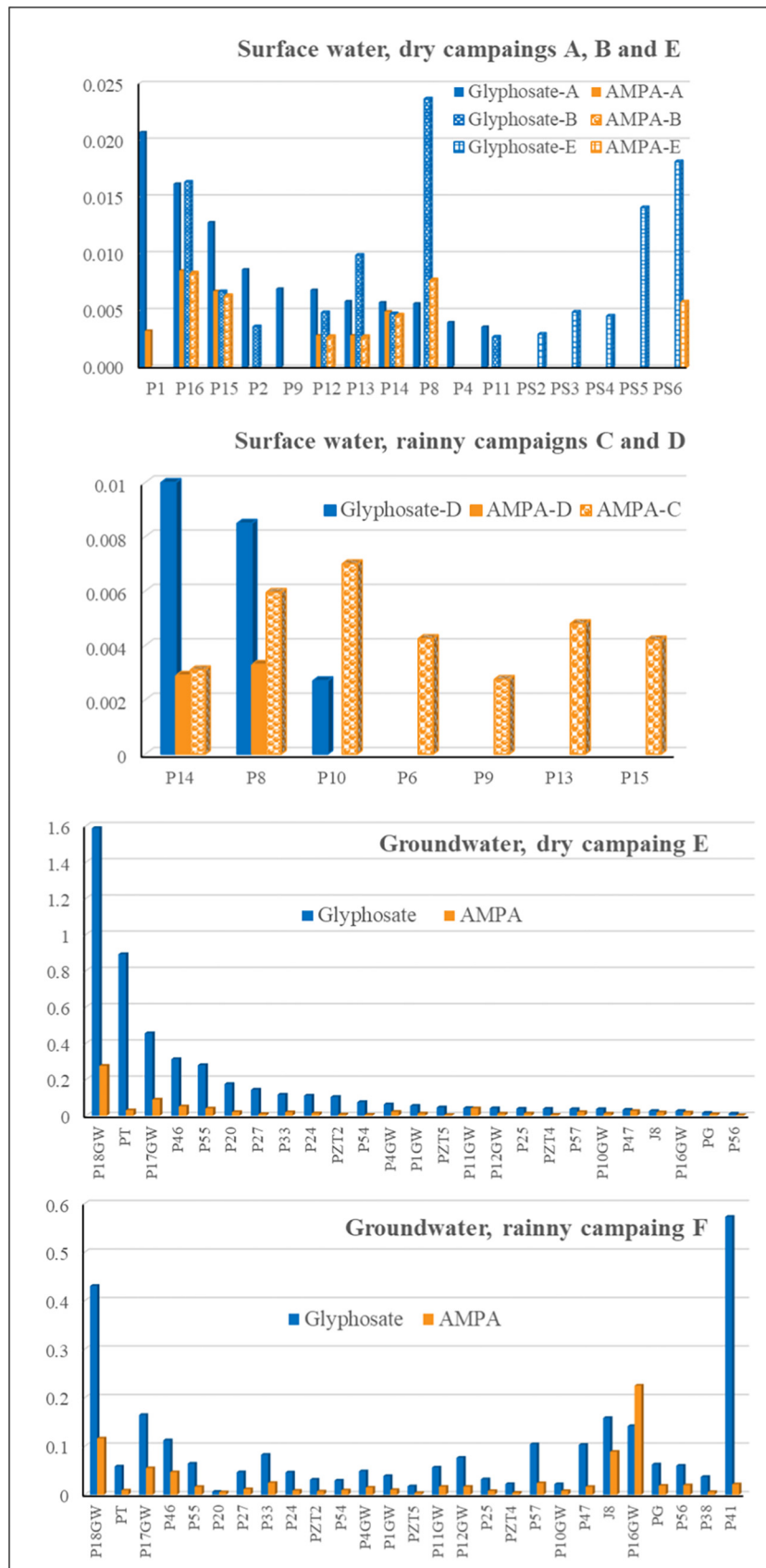
Ninety surface water samples and 52 of groundwater were analyzed, totaling 142 samples collected during the six sampling campaigns (Table 2). Of this total, 64.1 % were analyzed in the LC-MS/MS between 8 and 16 days, and 35.9 % between 17 and 33 days after collection.

Of the 90 surface water samples analyzed, 28 (31.2 %) were positive for glyphosate (>LOD), 27 of which were at levels \geq LOQ. Of the quantified samples, 24 (88.8 %) were collected in the dry season and only 3 (11.2 %) in the rainy season, in concentrations that varied between 0.0027 (P10) and 0.0236 (P8) $\mu\text{g L}^{-1}$. AMPA was detected in 31 (34.5 %) samples, and 22 samples were quantified at concentrations varying between 0.0026 (P12) and 0.0086 (P16) $\mu\text{g L}^{-1}$. Both glyphosate and AMPA were quantified in 13 dry season samples, with a concentration ratio varying from 0.7 to 3.6 (mean of 2.4 ± 1.51 , $n = 13$). Two rainy samples had both analytes, with ratios of 3.5 and 2.6.

All the 52 samples of groundwater analyzed were positive and quantified for glyphosate and AMPA. For glyphosate, the concentrations varied between 0.0062 $\mu\text{g L}^{-1}$ (P20, rainy season) and 1.5868 $\mu\text{g L}^{-1}$ (P18GW, dry season). AMPA levels ranged from 0.0026 (P56; dry season) to 0.2751 $\mu\text{g L}^{-1}$ (P18GW, dry season). The glyphosate/AMPA ratio varied from 1.0 to 29.7 (7.0 ± 6.5 , $n = 25$) during the dry season, and from 0.63 to 26.8 (4.7 ± 4.6 , $n = 27$) during the rainy season.

Fig. 2 summarizes the results found in the quantified samples (\geq LOQ) in surface and groundwater for glyphosate and AMPA, collected in the

Fig. 2. Mean ($n = 3$) concentrations of glyphosate and AMPA in groundwater and surface water ($\mu\text{g L}^{-1}$) collected during the dry and rainy seasons (2021–2022) in Rio Preto Hydrographic Basin, Federal District, Brazil. Detailed information is found in Table S1 (Supplementary Material). Surface water from campaign F ($n = 7$) had only one positive sample (AMPA < LOQ) and is not shown in the Figure.



dry and rainy seasons (mean of three independent samples). Out of the seven surface samples collected during campaign F (rainy season), only one was positive, with AMPA at levels <LOQ, and was not shown in Fig. 2. Glufosinate was detected and quantified in five samples, four of groundwater (from 0.0031 $\mu\text{g L}^{-1}$ at P25 to 0.0256 $\mu\text{g L}^{-1}$ at P11) and one of surface water (0.0062 $\mu\text{g L}^{-1}$, P13), all collected during the dry season. In all samples, glyphosate and AMPA were also detected. Detailed information for each analyzed sample can be found in Table S1.

3.3. Physical-chemical parameters

Table S2 summarizes the physical-chemical properties of the surface and groundwater samples. The temperature of surface water varied from 19.8 to 29.6 °C, with a lower mean during the dry season (22.5 °C). Groundwater temperature ranged from 21.2 to 28.5 °C, with similar means during the two seasons. The mean pH in surface water was 6.63 and 6.44 in the dry and rainy seasons, respectively, and it was more acidic in groundwater (6.12 and 5.87, respectively). The EC of surface water samples varied from 2.35 to 97.70 $\mu\text{S/cm}$, 66.6 % of them lower than 20 $\mu\text{S/cm}$. In the samples of groundwater, these values varied from 5.34 to 111.50 $\mu\text{S/cm}$, with 88.4 % of the samples showing values below 40 $\mu\text{S/cm}$. The TDS in surface water varied from 0.6 to 46.3 mg L^{-1} , with 83.3 % of the samples below 20 mg L^{-1} , and from 2.0 to 53.0 mg L^{-1} for groundwater samples, of which 88.4 % showed values below 18 mg L^{-1} . The salinity of the samples

differed from zero in only six (11.6 %) groundwater samples, three in each season (0.1 to 0.3 %).

4. Discussion

The determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in water has limitations, due to the physical-chemical characteristics of these compounds, including their low molecular weight, high water and low organic solvent solubility and amphoteric behavior, in addition to the low concentrations normally found (Sanchís et al., 2012; Huhn, 2018). Table 4 summarizes some of these methods and the results found in water samples collected in various countries. Reported LOQs for glyphosate using ELISA or ion chromatography ranged from 0.13 to 0.85 $\mu\text{g L}^{-1}$. A HPLC-UV method using FMOC-Cl as derivatization agent had the highest LOQ among the studies shown in Table 4 (100 $\mu\text{g L}^{-1}$), while LC-MS/MS with FMOC-Cl derivatization or direct injection have a large range of reported LOQs (0.025 to 1.15 $\mu\text{g L}^{-1}$ for glyphosate and up to 3.06 for AMPA) (Table 4).

In this work, a method was satisfactorily validated to analyze glyphosate, AMPA and glufosinate in water samples by negative-mode LC-MS/MS. Separation was achieved using a tri-mode (reversed-phase, anion-exchange, and cation-exchange) column, which was initially developed for the analysis of the polar herbicides diquat and paraquat (Thermo-Scientific, 2014), but was also used to analyze glyphosate in food samples

Table 4

Analytical technique information, occurrence and concentrations of glyphosate, AMPA and glufosinate in samples of surface and groundwater in Brazil and other countries.

Ref. country	Sample preparation, analysis	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Samples, occurrence and concentrations
This study, Brazil	Lyophilization, LC-MS/MS	GLY/AMPA/GLU: 0.0025	Federal District. Surface water ($n = 90$): GLY, AMPA and GLU, detected in 31.2, 34.5 and 1.1 % (max. 0.0236, 0.0086, 0.006 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively). Groundwater ($n = 52$), 100, 100, and 9.6 % (max. 1.5868, 0.2751, 0.0256 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively).2
Campanale et al. (2022), Italy	UHPLC-MS/MS, FMOC-Cl	GLY/AMPA/GLU: 0.025	Puglia region ($N = 1000$). Glyphosate and AMPA: 39.5 % of the surface water and in 14 and 3 % of the groundwater samples, respectively. 36.4 % > 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$
Geng et al. (2021), China	UPLC-MS/MS, direct injection	GLY/AMPA/GLU: 0.1	Groundwater ($N = 694$), GLY and AMPA detected in ~1 % (max. 2.09 and 5.13 $\mu\text{g L}^{-1}$), GLU < LOQ; Surface water ($N = 196$), 14.3, 15.8, and 2.6 % (max. 32.5, 10.3 and 13.15 $\mu\text{g L}^{-1}$).
Le Cor et al. (2021), France	On line SPE, LC-MS/MS, FMOC-Cl	GLY/AMPA: 0.1/0.025	North-Eastern France, surface, continuous flow-based water sampling ($N = 237$) GLY (max. 1.7 $\mu\text{g L}^{-1}$), AMPA (max. 0.6 $\mu\text{g L}^{-1}$).
Mendonça et al. (2020), Brazil	Lyophilization, HPLC-FL, FMOC-Cl	GLY/AMPA: 0.3	Paraná state, 124 surface samples. GLY: 17.7 % \geq LOQ (0.31 to 1.65 $\mu\text{g L}^{-1}$); AMPA: 1.6 % \geq LOQ (0.50 a 1.40 $\mu\text{g L}^{-1}$).
Pires et al. (2020), Brazil	Lyophilization, HPLC-FL, OPA-MERC	GLY/AMPA/GLU: 0.2/0.5/0.07	Pará state, 58 surface samples and 7 groundwater. AMPA was detected in 6 of the 30 surface samples (0.65–1.93 $\mu\text{g L}^{-1}$), and GLY was detected in 11 samples (7 groundwater samples) (1.5 and 9.7 $\mu\text{g L}^{-1}$). GLU not detected.
Correia et al. (2020), Brazil	LC-MS/MS	GLY/AMPA: 1.15/3.06	Rio Samambaia sub-basin in the Federal District and eastern Goiás, 287 superficial and groundwater samples. GLY detected in 9 samples, only 2 > LOQ (highest at 11.3 $\mu\text{g L}^{-1}$). AMPA not detected.
Cristofato et al. (2020), Brazil	Ion chromatography, direct injection	GLY: 0.85	Southeast, six different reservoirs of Paraíba do Sul and Guandu River Basins. 43 % > LOQ (0.3–168.4 $\mu\text{g L}^{-1}$).
Okada et al. (2020), Australia	LC-MS/MS, direct injection	GLY/AMPA: 0.5	Melbourne, surface, urban streams ($N = 38$), GLY 79 % (max 4.8 $\mu\text{g L}^{-1}$), AMPA 97 % (max, 4.3 $\mu\text{g L}^{-1}$). Stormwater wetlands ($N = 130$), GLY 77 % (max. 14.2 $\mu\text{g L}^{-1}$), AMPA 91 % (max, 10.0 $\mu\text{g L}^{-1}$).
Osten and Dzul-Caamal (2017), México	ELISA	GLY: 0.13	Campeche, detected in 90 % of the samples; groundwater ($N = 29$): max. 1.42 $\mu\text{g L}^{-1}$; drinking water ($N = 15$): max. 0.65 $\mu\text{g L}^{-1}$.
Bradley et al. (2017), EUA	On line SPE, LC-MS/MS, FMOC-Cl	GLY/AMPA/GLU: 0.02	Samples from 32 streams in urban and rural areas. GLY and AMPA: 79 % samples (max. 7.9 and 9.5 $\mu\text{g L}^{-1}$); GLU: 3 % (max. 0.02 $\mu\text{g L}^{-1}$).
Ronco et al. (2016), Argentina	LC-MS/MS, FMOC-Cl	GLY/AMPA: 0.3	Paraguay and Paraná rivers and tributaries. 46 surface samples, 15 % GLY, mean of 0.60 $\mu\text{g L}^{-1}$. AMPA not detected.
Ramirez et al. (2014), México	Lyophilization, LC-FLD-MS/MS, FMOC-Cl	GLY/AMPA LOD:0.058/0.108	South Florida, samples from canals. Max. of 59.9 and 9.09 $\mu\text{g L}^{-1}$, for GLY and AMPA, respectively.
Mörtl et al. (2013), Hungary	ELISA	GLY: LOD 0.12	Békés, Danube River and Lake Velencei, surface ($N = 24$): 2.1 % (max. 0.68 $\mu\text{g L}^{-1}$); groundwater ($N = 36$): 100 % GLY (max. 0.76 $\mu\text{g L}^{-1}$).
Sanchís et al. (2012), Spain	On line SPE, LC-MS/MS, FMOC-Cl	GLY: 0.0096	Catalonia, 139 groundwater samples; 47 % > LOQ (max. 2.6 $\mu\text{g L}^{-1}$).
Sun et al. (2010), China	HPLC-UV MOBS-F	GLY/AMPA: LOD: 0.1	Waste water from a pesticide factory ($N = 11$). 100 % GLY (max. 1.01 $\mu\text{g L}^{-1}$) and AMPA (max. 0.75 $\mu\text{g L}^{-1}$).
Peruzzo et al. (2008), Argentina	HPLC-UV FMOC	GLY: 100	Tributaries of the Pergamino–Arrecifes system, Buenos Aires Province. Levels from 100 to 700 $\mu\text{g L}^{-1}$.
Armas et al. (2007), Brazil	HPLC-FL, OPA-ME	GLY: 1.0	São Paulo, Corumbataí River and main tributaries, detected in 41 % of 32 samples. No quantification was performed.

ELISA: Enzyme-Linked, Immunosorbent Assay; GLY: glyphosate; GLU: glufosinate; N: total number of samples analyzed; LOQ: method limit of quantification; LOD: method limit of detection; OPA-MERC: o-phthalaldehyde-2-mercaptoethanol; FMOC-Cl: 9-fluorenylmethylchloroformate; CNBF: 4-chloro-3,5-dinitrobenzotrifluoride; MOBD-F: 4-Methoxybenzenesulfonyl fluoride.

(Chamkasem et al., 2015; Chamkasem and Harmon, 2016; Chamkasem and Vargo, 2017). Together with this specific column, the developed method includes a 20-fold concentration step by lyophilization that allowed to achieve a LOQ of $0.0025 \mu\text{g L}^{-1}$, much lower than the LOQs reported in the literature (Table 4). Lyophilization had also been used previously by our research group (Pires et al., 2020) and by Mendonça et al. (2020), with HPLC-FL (OPA-MERC or FMOC-Cl) with LOQs of 0.3 and $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ for glyphosate, respectively, and by Ramirez et al. (2014) using FMOC-Cl-LC-MS/MS, with a LOD of $0.058 \mu\text{g L}^{-1}$ (Table 4). In this work, degradation of glyphosate was prevented by lyophilizing the samples within a maximum of 30 days after sampling (Pires et al., 2020).

Sanchís et al. (2012) developed a sensitive method for glyphosate analysis in water using FMOC-Cl - LC-MS/MS, with a reported LOQ of $0.0096 \mu\text{g L}^{-1}$, the lowest among the studies shown in Table 4, but still almost four times higher than the present study. In addition to the derivatization step, the method includes an on-line solid-phase extraction (SPE) step, adding more complexity to the procedure. About 40 % of the 140 samples of groundwater from Catalonia (Spain) contained glyphosate at levels \geq LOQ (Sanchís et al., 2012), a lower percentage compared to the present study, where all the groundwater samples contained quantified residues of glyphosate and AMPA. Using ELISA (LOD of $0.12 \mu\text{g L}^{-1}$), Mörtl et al. (2013) also found glyphosate in all groundwater samples collected in Hungary (Table 4).

Various studies found a low incidence of glyphosate and or AMPA in the water samples, probably due to the high LOQs of the method. For example, in another study conducted in the Federal District region, only 3 % of the 287 water samples contained glyphosate equal to or higher than a LOQ of $1.12 \mu\text{g L}^{-1}$ (Correia et al., 2020; LC-MS/MS). AMPA was not detected in any sample, which is probably due to the high LOQ of the method ($3.06 \mu\text{g L}^{-1}$). The relevance of data derived from methods with low sensitivity is questionable, as it does not reflect the real environmental contamination situation.

In addition to the high incidence rate of glyphosate and AMPA in groundwater in this study, this compartment also had higher concentrations compared with surface water. While all sampling points were close to agricultural areas (Fig. 1), the sample with the highest glyphosate and AMPA concentrations (1.5868 and $0.2751 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively) was collected at P18GW (dry season) near an empty pesticide packing room

(Fig. S2), which may have impacted the contamination. Glufosinate was detected always with glyphosate and AMPA, mostly in groundwater, and always in dry season. Fig. 3 shows a chromatogram and the extracted mass ions of sample P11GW, which contains the three analytes.

With a few exceptions, glyphosate concentration in a sample was higher than AMPA, at a ratio that could reach almost 30 for groundwater samples, much higher than in surface samples (highest ratio of 3.6). This is probably because glyphosate in groundwater is not prompt to photodegradation, an important degradation pathway in the environment (Trinelli et al., 2019).

The high incidence and levels of glyphosate found in groundwater may seem contradictory, considering the characteristics of glyphosate, which has low mobility in soil due to its high sorption coefficient (Caldas, 2019; Kaniserry et al., 2019; Vereecken, 2005). However, this is indeed confirmed by other studies (Table 4) and may mainly involve a vertical transport mechanism (Kaniserry et al., 2019). In addition to its chemical characteristics, the capacity of a molecule to bind to soil depends on soil properties, such as organic carbon and clay content, pH and texture. The soil of the groundwater sampling area (HU-35; Fig. 1) is mainly ferrasol (Salles et al., 2018), defined by a fine-textured subsurface layer of low silt-to-clay ratio, and classified as well drained soils (Reatto et al., 2000). The soil pH in the region is acidic (Muniz et al., 2020; Passos et al., 2019), which is confirmed by the acidic pH of the collected water samples. Some authors have shown that the adsorption of glyphosate into the soil diminishes with the increase in the pH at the soil-water interface, in function of the increased number of negative charges of glyphosate and of the soil surface, resulting in a greater electrostatic repulsion (Dotor-Robayo et al., 2022; Marques et al., 2021). A study carried out in Sweden showed that glyphosate did not leach in sandy soil, while it was detected at mean concentrations of $0.25 \mu\text{g L}^{-1}$ in drainage water from the clay soil on all sampling occasions (Aronsson et al., 2011). Furthermore, a study conducted in the Baltic Sea indicated that increasing the pH and or salinity significantly reduced the adsorption capacity of glyphosate, AMPA and glufosinate into sediment (Skeff et al., 2018). Indeed, the water samples in the present study showed salinity levels lower than 1 mg/L^{-1} . All these parameters together explain the high incidence and higher concentration of glyphosate, and consequently of AMPA, the glyphosate breakdown product formed mainly by microbial-mediated process, in groundwater collected in the HU-35.

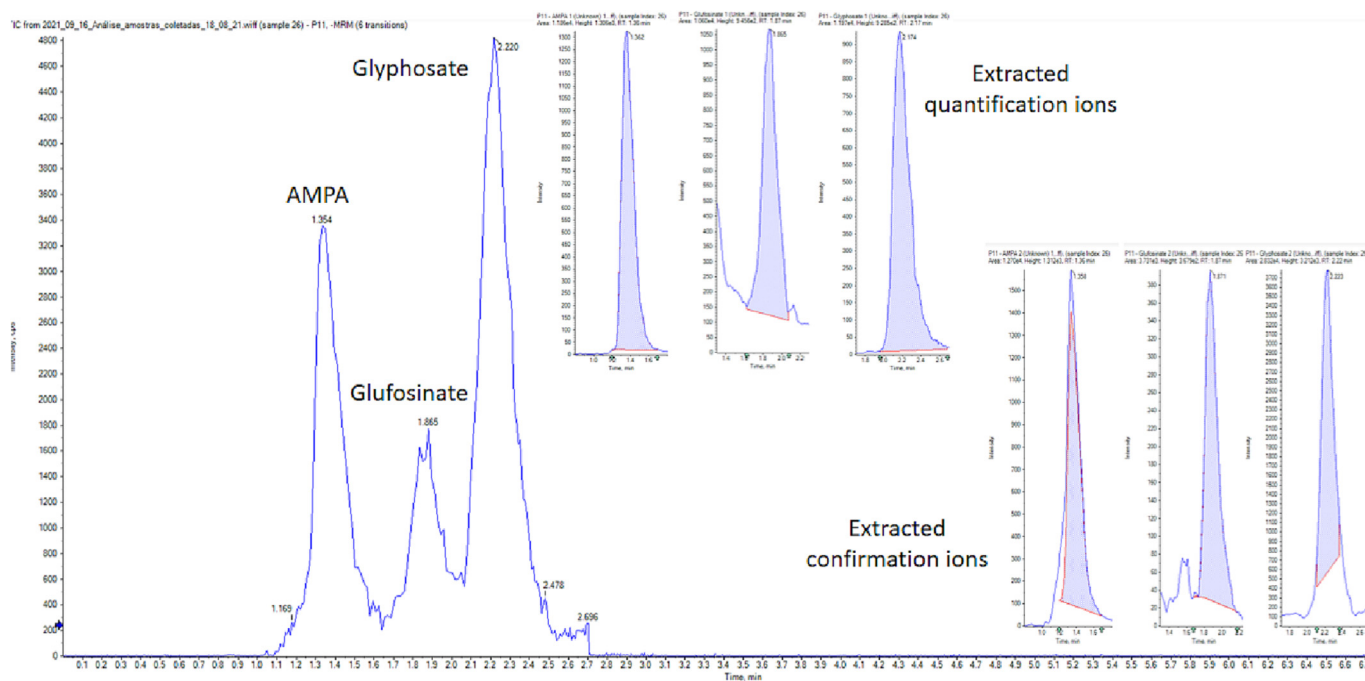


Fig. 3. Total ion chromatogram and extracted quantification and confirmation ions of groundwater sample P11GW collected during dry season (campaign E) containing 0.0421, 0.0406 and $0.0256 \mu\text{g L}^{-1}$ of glyphosate, AMPA and glufosinate, respectively.

The presence of glyphosate in surface water is generally attributed to surface water runoff and drift from the field (Kanissery et al., 2019). However, the compound was only detected in 27 of the 90 samples, which may be attributed to the lotic and dynamic regime of a surface water system compared to the lentic (static) regime of the groundwater. AMPA was detected in four additional samples, although at lower levels.

Almost 70 % of the glyphosate and/or AMPA positive surface samples were collected during the dry season, probably due to a concentration factor that allows the compound to be detected. Furthermore, as during the dry season the flow from the groundwater reservoir maintains the perennial streams in the region (Salles et al., 2018; Durigan et al., 2022), it is possible that the groundwater glyphosate may contribute to the levels found in surface water. On the other hand, a heavy rain event may facilitate the run-off and leaching of applied glyphosate into surface waters (Mörtl et al., 2013), although a dilution factor may affect the final concentration. In this study, only the samples collected at P8 and P14 (Fig. 1) had residues of glyphosate in both seasons (Fig. 2); however, the impact of the season on the analyte concentration is unclear. Close to P8 and P14, there is an important presence of center pivot irrigation (Fig. 1), which may have favored the movement of these compounds into surface water by different routes. However, further studies are needed to verify this correlation.

All the 52 samples of groundwater analyzed were positive and quantified for glyphosate and AMPA. For glyphosate, the concentrations varied between 0.0062 $\mu\text{g L}^{-1}$ (P20, rainy season) and 1.5868 $\mu\text{g L}^{-1}$ (P18GW, dry season). AMPA levels ranged from 0.0026 (P56; dry season) to 0.2751 $\mu\text{g L}^{-1}$ (P18GW, dry season).

Studies that investigated the levels of glyphosate and AMPA in water in Brazil generally report levels below the LOQ for most samples analyzed, probably due to the high LOQ of the method, as discussed previously (Pires et al., 2020; Albuquerque et al., 2016; Brovini et al., 2021; Correia et al., 2020; Mendonça et al., 2020). The low incidence of positive samples for glufosinate is a reflection of its low use in the country and in the region. In 2021, while 532.4 tons of glyphosate active ingredient were sold in the Federal District, sales of glufosinate amounted to only 14.3 tons (IBAMA, 2022).

In Brazil, there are two resolutions regarding water quality from the National Environmental Council (CONAMA). The CONAMA directive 357 (Brazil, 2005) for surface water classifies the water bodies according to the use (special, and 1 to 4 classes). The Directive establishes a maximum level (ML) for glyphosate of 65 $\mu\text{g L}^{-1}$ for water classes 1 and 2, which quality should guarantee the protection of aquatic biota, and can have various uses, including for human supply after treatment, recreation, aquaculture and fishing. In CONAMA directive 396 (Brazil, 2008) for groundwater, the ML for glyphosate and/or AMPA is 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ for human consumption, which is the same set by the Ministry of Health for drinking water (Brazil, 2021). No Brazilian legislation has established the ML for glufosinate. Despite its high use, the levels of glyphosate and/or AMPA found in this study in surface and groundwater are much lower than any ML established by Brazilian legislation.

Furthermore, glyphosate, AMPA and glufosinate present low toxicity to aquatic organisms. The most critical toxicological parameter for glyphosate is the non-observed effect concentration (NOEC, 21 days) for the *Brachydanio rerio* fish, of 1,000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (PPDB, 2022) and the lowest for AMPA, the non-observed effect concentration (NOEC, 21 days) for *Daphnia magna*, is 15,000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (PPDB, 2022). As regards glufosinate, its EC_{50} for nonvascular plants is 72 $\mu\text{g L}^{-1}$ (USEPA, 2022). Thus, the concentrations detected in this study do not represent effects that are toxic to the aquatic biota. A recent study has shown that the current Brazilian legal ML levels for many pesticides in surface water represents a potential risk to the aquatic biota and should be revised (de Araújo et al., 2022a). The results of the present work indicate that this revision should consider the real environment contamination level.

5. Conclusions

This study optimized and validated an easy to implement method for the analysis of glyphosate, AMPA and glufosinate in water samples by LC-

MS/MS, with high selectivity, good accuracy and precision, and high sensitivity. The method was successfully applied in the analysis of surface and groundwater in the RPHB. To the best of our knowledge, the validated method has the lowest LOQ yet reported (0.0025 $\mu\text{g L}^{-1}$), a characteristic that is essential when analyzing environmental samples.

By developing transgenic crops that are tolerant to glyphosate over the last 25 years, agricultural productivity worldwide has certainly been raised. However, it is important to generate data and technical information about pesticide residues in the environment in regions where these products are used. Taking into consideration that agriculture has been growing in recent years in the Federal District, and that this activity is directly related to the use of pesticides, it is essential to monitor constantly the level of these contaminants in water and other environmental compartments in the region.

Funding

This project was financially supported by the Brazilian Ministry of Justice and Public Security (MJ; TED FDD N° 58/2019), Federal District Research Foundation (FAPDF; 193.001.354/2016), the University of Brasilia tenders PPGCA/PROAP N° 01/2021 and DPG/UNB N° 0002 and 0004/2021.

CRediT authorship contribution statement

N.L. Pires: methodology, formal analysis, investigation, original draft preparation, resources, conceptualization; E.P. de Araújo: sampling, resources, conceptualization; E. Oliveira-Filho: Conceptualization, funding acquisition, supervision; E.D. Caldas: funding acquisition, supervision, data curation, project administration, writing, reviewing and editing. All authors have read and agreed to the final version of the manuscript.

Data availability

Data will be made available on request.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The authors thank Daphne Heloisa F. Muniz, Fabiula Amorim and Luciano S. Adjuto, from the Brazilian Agricultural Research Corporation (EMBRAPA), for helping during the field work and Larissa S. Alves, Agatha Beatriz de Souza, Luca Martins, Gabriel Raimundo, Camila E. Suguiura and Lorrany Dantas for helping during sample preparation. We would like to thank the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brazil (CAPES) for the scholarship (no. 88882.384507/2019-01) granted to the second author.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162499>.

References

- AAFS, 2019. Standard practices for method validation in forensic toxicology. https://www.aafs.org/sites/default/files/media/documents/036_Std_e1.pdf. (Accessed 12 July 2022).
- Albuquerque, A.F., Ribeiro, J.S., Kummrow, F., Nogueira, A.J.A., Montagner, C.C., Umbuzeiro, G.A., 2016. Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. *Environ Sci Process Impacts* 18, 779–787. <https://doi.org/10.1039/c6em00268d>.
- Ames, J., Miragem, A.A., Cordeiro, M.F., Cerezer, F.O., Loro, V.L., 2022. Effects of glyphosate on zebrafish: a systematic review and meta-analysis. *Ecotoxicology* 31, 1189–1204. <https://doi.org/10.1007/s10646-022-02581-z>.

- Armas, E.D., Monteiro, R.T.R., Antunes, P.M., Santos, M.A.P.F., Camargo, P.B., Abakerli, R.B., 2007. Diagnóstico Espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. *Quim Nova* 30, 1119–1127. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422007000500013>.
- Aronsson, H., Stenberg, M., Ulén, B., 2011. Leaching of N, P and glyphosate from two soils after herbicide treatment and incorporation of a ryegrass catch crop. *Soil Use Manag.* 27, 54–68. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2010.00311.x>.
- Borges, M.E.S., Soares, F.dos S., Carvalho Junior, A.O., Guimarães, R.F., Gomes, R.A.T., Martins, É.de S., 2007. Relação dos compartimentos geomorfológicos com o uso agrícola na Bacia do Rio Preto. *Espaço Geogr.* 10, 476. <http://educapes.capes.gov.br/handle/capes/605410>.
- Bradley, P.M., Journey, C.A., Romanok, K.M., Barber, L.B., Buxton, H.T., Foreman, W.T., Furlong, E.T., Glassmeyer, S.T., Hladik, M.L., Iwanowicz, L.R., Jones, D.K., Kolpin, D.W., Kuvila, K.M., Loftin, K.A., Mills, M.A., Meyer, M.T., Orlando, J.L., Reilly, T.J., Smalling, K.L., Villeneuve, D.L., 2017. Expanded target-chemical analysis reveals extensive mixed-organic-contaminant exposure in U.S. streams. *Environ. Sci. Technol.* 51, 4792–4802. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00012>.
- Brazil, 2008. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Ministério do Meio Ambiente. Resolução no 396. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. DOU n° 66, 07/04/2008, Seção 1, pp. 64–68. <http://portalpnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLU%C3%87%C3%83O%20CONAMA%20n%C2%BA%20396.pdf>.
- Brazil, 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n° 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. DOU n° 053, de 18/03/2005, pp. 58–63 file:///C:/Users/unb/Downloads/ResolucaoCONAMA_357-05.pdf.
- Brazil, 2021. Ministério da Saúde. In: Portaria GM/MS nº 888. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, 4/05/2021. https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888_07_05_2021.html. (Accessed 3 March 2023).
- Brookes, G., 2019. Glyphosate use in Asia and implications of possible restrictions on its use. *AgBioforum* 1–26.
- Brovini, E.M., de Deus, B.C.T., Vilas-Boas, J.A., Quadra, G.R., Carvalho, L., Mendonça, R.F., Pereira, R.de O., Cardoso, S.J., 2021. Three-best-seller pesticides in Brazil: freshwater concentrations and potential environmental risks. *Sci. Total Environ.*, 771 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144754>.
- Caldas, E.D., 2019. Toxicological aspects of pesticides. In: *Jr, S.V. (Ed.), Sustainable Agrochemistry. A Compendium of Technologies*. 2019. Springer Nature Switzerland AG, pp. 275–305.
- Campanale, C., Triozzi, M., Massarelli, C., Uricchio, V.F., 2022. Development of a UHPLC-MS/MS method to enhance the detection of glyphosate, AMPA and glufosinate at sub-microgram / L levels in water samples. *J. Chromatogr. A* 1672. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463028>.
- Cattelan, A.J., Dall'Agnol, A., 2018. The rapid soybean growth in Brazil. *Oilseeds and fats. Crops Lipids* 25 (1), D102. <https://doi.org/10.1051/ocl/2017058>.
- Chamkasem, N., Harmon, T., 2016. Direct determination of glyphosate, glufosinate, and AMPA in soybean and corn by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 408, 4995–5004. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9597-6>.
- Chamkasem, N., Morris, C., Harmon, T., 2015. Direct determination of glyphosate, glufosinate, and AMPA in milk by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *J. Regul. Sci.* 2, 20–26. <https://doi.org/10.12423/jrs-v03n02p020>.
- Chamkasem, N., Vargo, J.D., 2017. Development and independent laboratory validation of an analytical method for the direct determination of glyphosate, glufosinate, and aminomethylphosphonic acid in honey by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *J. Regul. Sci.* 5, 1–9. <https://doi.org/10.12423/jrs-v05n02p001>.
- CODEPLAN, 2019. Portal de informações estatísticas do Distrito Federal. Companhia de Planejamento do Distrito Federal, Anuário Estatístico. URL <http://infodf.codeplan.df.gov.br/anuario-estatistico/>. (Accessed 12 July 2022).
- CONAB, 2022. Companhia Nacional de Abastecimento. Séries históricas das safras, Grãos - por unidades da federação. Companhia Nacional de Abastecimento. <https://www.conab.gov.br/info-agro/safra-serie-historica-das-safra#gr%C3%A3os-2>.
- Cor, L.F., Slaby, S., Dufour, V., Luretig, A., Feidt, C., Dauchy, X., Banas, D., 2021. Occurrence of pesticides and their transformation products in headwater streams: contamination status and effect of ponds on contaminant concentrations. *Sci. Total Environ.* 788, 147715. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147715>.
- Corrales, N., Meerhoff, M., Antoniades, D., 2021. Glyphosate-based herbicide exposure affects diatom community development in natural biofilms. *Environ. Pollut.* 284, 117354. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117354>.
- Correia, N.M., Carbonari, C.A., Velini, E.D., 2020. Detection of herbicides in water bodies of the Samambaia River sub-basin in the Federal District and eastern Goiás. *J. Environ. Sci. Health B* 55, 574–582. <https://doi.org/10.1080/03601234.2020.1742000>.
- Cristofato, C.da S., Branco, C.W.C., Rocha, M.I.de A., Portugal, S.da G.M., 2020. Assessing glyphosate concentrations in six reservoirs of Paraiba do Sul and Guandu River Basins in southeast Brazil. *Rev. Ambiente Água* 9, 445–458. <https://doi.org/10.4136/1980-993X>.
- de Araújo, E.P., Caldas, E.D., Oliveira-Filho, E.C., 2022a. Pesticides in surface freshwater: a critical review. *Environ. Monit. Assess.* 194, 452. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10005-y>.
- de Araújo, E.P., Caldas, E.D., Oliveira-Filho, E.C., 2022b. Relationship between pesticide standards for class-ification of water bodies and ecotoxicity: a case study of the Brazilian directive. *Toxicol.* 10, 767. <https://doi.org/10.3390/toxics10120767>.
- Delmonico, E.L., Bertozzi, J., de Souza, N.E., Oliveira, C.C., 2014. Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid for assessing the quality tap water using SPE and HPLC. *Acta Sci.* 36 (3), 513–519. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v36i3.22406>.
- Dotor-Robayo, M.Y., Guerrero-Dallos, J.A., Martínez-Cordón, M.J., 2022. Influence of monoammonium phosphate on glyphosate adsorption-desorption in tropical soils: effect of the order of sorbate additions. *Chemosphere* 303, 135030. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135030>.
- Durigan, G., Munhoz, C.B., Zakia, M.J.B., Oliveira, R.S., Pilon, N.A.L., Valle, R.S.T.do, Walter, B.M.T., Honda, E.A., Pott, A., 2022. Cerrado wetlands: multiple ecosystems deserving legal protection as a unique and irreplaceable treasure. *Perspect. Ecol. Conserv.* 20 (3), 185–196. <https://doi.org/10.1016/j.pecon.2022.06.002>.
- Eddleston, M., 2020. Poisoning by pesticides. *Medicine (United Kingdom)* 48, 214–217. <https://doi.org/10.1016/j.mpmed.2019.12.019>.
- EC, 2022. Glyphosate. Health and food safety. European Commission https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/approval-active-substances/renewal-approval/glyphosate_en. (Accessed 20 November 2022).
- FAO, 2022. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAOSTAT). <https://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>.
- Fernandes, G., Aparicio, V.C., Bastos, M.C., de Gerónimo, E., Labanowski, J., Prestes, O.D., Zanella, R., dos Santos, D.R., 2019. Indiscriminate use of glyphosate impregates river epilithic biofilms in southern Brazil. *Sci. Total Environ.* 651, 1377–1387. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.292>.
- Freitas, P.L., Landers, J.N., 2014. The transformation of agriculture in Brazil through development and adoption of zero tillage conservation agriculture. *Int. Soil Water Conserv. Res.* 2, 35–46. [https://doi.org/10.1016/S2095-6339\(15\)30012-5](https://doi.org/10.1016/S2095-6339(15)30012-5).
- Gandhi, K., Khan, S., Patrikar, M., Markad, A., Kumar, N., Choudhari, A., Sagar, P., Indurkar, S., 2021. Exposure risk and environmental impacts of glyphosate: highlights on the toxicity of herbicide co-formulants. *Environ. Chall.* 4, 100149. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100149>.
- Geng, Y., Jiang, L., Zhang, D., Liu, B., Zhang, J., Cheng, H., Wang, L., Peng, Y., Wang, Y., Zhao, Y., Xu, Y., Liu, X., 2021. Glyphosate, aminomethylphosphonic acid, and glufosinate ammonium in agricultural groundwater and surface water in China from 2017 to 2018: occurrence, main drivers, and environmental risk assessment. *Sci. Total Environ.* 769, 144396. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144396>.
- Huhn, C., 2018. More and enhanced glyphosate analysis is needed. *Anal. Bioanal. Chem.* 410, 3041–3045. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1000-3>.
- IBAMA, 2022. Boletins anuais de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#sobreosrelatorios>. (Accessed 10 August 2022).
- INMET, 2022. Estações Automáticas. Gráficos Diários. Estação Paranoá (COOPA-DF) (A047). [WWW Document]. Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) <https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes>. (Accessed 7 October 2022).
- INMETRO, 2020. Orientação sobre validação de métodos analíticos. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. DOQ-CGCRE-008.
- Kanissery, R., Gairhe, B., Kadyampakeni, D., Batuman, O., Alférez, F., 2019. Glyphosate: its environmental persistence and impact on crop health and nutrition. *Plants* 8, 2–11. <https://doi.org/10.3390/plants8110499>.
- Le Cor, F., Slaby, F., Dufour, V., Luretig, A., Feidt, C., Dauchy, X., Banas, D., 2021. Occurrence of pesticides and their transformation products in headwater streams: contamination status and effect of ponds on contaminant concentrations. *Sci. Total Environ.* 788, 147715. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147715>.
- MAPBIOMAS, 2021. Projeto MapBiomás - Coleção [7.0] da Série Anual de Mapas de Cobertura e Uso da Terra do Brasil URL MapBiomás. <https://mapbiomas.org/>. (Accessed 13 August 2022).
- Maranhão, R.L.A., de Carvalho Júnior, O.A., Hermuche, P.M., Gomes, R.A.T., McManus Pimentel, C.M., Guimarães, R.F., 2019. The spatiotemporal dynamics of soybean and cattle production in Brazil. *Sustainability* 11, 2150. <https://doi.org/10.3390/su11072150>.
- Marques, J.G.de C., Veríssimo, K.J.da S., Fernandes, B.S., Ferreira, S.R.de M., Montenegro, S.M.G.L., Motteran, F., 2021. Glyphosate: a review on the current environmental impacts from a Brazilian Perspective. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 107, 385–397. <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03295-4>.
- Mendonça, C.F.R., Boroski, M., Cordeiro, G.A., Toci, A.T., 2020. Glyphosate and AMPA occurrence in agricultural watershed: the case of Paraná Basin 3, Brazil. *J. Environ. Sci. Health B* 55, 909–920. <https://doi.org/10.1080/03601234.2020.1794703>.
- Miller, J.N., Ambrus, A., 2000. Statistics in calibration analysis. *Manual on Basic Statistics. FAO/IAEA Training and Reference Centre for Food and Pesticide Control, Vienna*, pp. 1–18.
- Mórtl, M., Németh, G., Juracek, J., Darvas, B., Kamp, L., Rubio, F., Székács, A., 2013. Determination of glyphosate residues in Hungarian water samples by immunoassay. *Microchem. J.* 107, 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.021>.
- Muniz, D.H.F., Malaquias, J.V., Lima, J.E.F.W., Oliveira-Filho, E.C., 2020. Proposal of an irrigation water quality index (IWQI) for regional use in the Federal District, Brazil. *Environ. Monit. Assess.* 192 (9), 607. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08573-y>.
- Okada, E., Allinson, M., Barral, M.P., Clarke, B., Allinson, G., 2020. Glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) are commonly found in urban streams and wetlands of Melbourne, Australia. *Water Res.*, 168 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115139>.
- Okada, E., Costa, J.L., Bedmar, F., 2016. Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. *Geoderma* 263, 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.09.009>.
- Osten, J.R.-V., Dzul-Caalma, R., 2017. Glyphosate residues in groundwater, drinking water and urine of subsistence farmers from intensive agriculture localities: a survey in Hopelchén, Campeche, Mexico. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 14 (6), 595. <https://doi.org/10.3390/ijerph14060595>.
- Passos, A.L.L., Muniz, D.H.de F., Rangel, L.P., Oliveira-Filho, E.C., 2019. Selection of variables in the definition of a water quality index for the Brazilian Federal District. *Rev. Ambiente Água* 14, 445–458. <https://doi.org/10.4136/1980-993X>.

- Paulo, J., Éder, S.-S., Martins, S., Felipe, A., Júnior, C., Reatto, A., Vasconcelos, V., Gomes, M.P., Abílio De Carvalho, O., Alexandre, J., Reis, M., 2013. Mapeamento geomorfológico da bacia Hidrográfica do rio São Bartolomeu, escala 1:100.000. *Bol. Pesq. Embrapa Cerrados* 314, 1–38.
- Peruzzo, P.J., Porta, A.A., Ronco, A.E., 2008. Levels of glyphosate in surface waters, sediments and soils associated with direct sowing soybean cultivation in north pampasic region of Argentina. *Environ. Pollut.* 156, 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.01.015>.
- Pires, N.L., Passos, C.J.S., Morgado, M.G.A., Mello, D.C., Infante, C.M.C., Caldas, E.D., 2020. Determination of glyphosate, AMPA and glufosinate by high performance liquid chromatography with fluorescence detection in waters of the Santarém plateau, Brazilian Amazon. *J. Environ. Sci. Health B* 55, 794–802. <https://doi.org/10.1080/03601234.2020.1784668>.
- PPDB, 2022. Pesticide Properties DataBase. <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>. (Accessed 29 May 2022).
- Qian, K., Tang, T., Shi, T., Wang, F., Li, J., Cao, Y., 2009. Residue determination of glyphosate in environmental water samples with high-performance liquid chromatography and UV detection after derivatization with 4-chloro-3,5-dinitrobenzotrifluoride. *Anal. Chim. Acta* 635, 222–226. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.01.022>.
- Ramirez, C.E., Bellmund, S., Gardinali, P.R., 2014. A simple method for routine monitoring of glyphosate and its main metabolite in surface waters using lyophilization and LC-FLD + MS/MS. Case study: canals with influence on biscayne national park. *Sci. Total Environ.* 496, 389–401. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.118>.
- Reatto, A., Correia, R.J., Tulio, S., Spera, S.T., Chagas, C.da S., Martins, É.de S., Andahur, P.J., Godoy, M.J.S., Assad, M.L.C.L., 2000. Levantamento Semidetalhado dos solos da Bacia do Rio Jardim-DF, escala 1:50.000. *Boletim de pesquisa Embrapa Cerrados* n.18 1–62.
- Rodrigues, L.de B., Costa, G.G., Thá, E.L., Silva, L.R.da, Oliveira, R.de, Leme, D.M., Cestari, M.M., Grisolia, C.G., Valadares, M.C., Oliveira, G.A.R.de, 2019. Impact of the glyphosate-based commercial herbicide, its components and its metabolite AMPA on non-target aquatic organisms. *Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* 842, 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2019.05.002>.
- Ronco, A.E., Marino, D.J.G., Abelando, M., Almada, P., Apartin, C.D., 2016. Water quality of the main tributaries of the Paraná Basin: glyphosate and AMPA in surface water and bottom sediments. *Environ. Monit. Assess.* 188 (8), 458. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5467-0>.
- Salles, L.de A., Lima, J.E.F.W., Roig, H.L., Malaquias, J.V., 2018. Environmental factors and groundwater behavior in an agricultural experimental basin of the Brazilian central plateau. *Appl. Geogr.* 94, 272–281. <https://doi.org/10.1016/j.apgeog.2018.02.007>.
- Sanchís, J., Kantiani, L., Llorca, M., Rubio, F., Ginebreda, A., Fraile, J., Garrido, T., Farré, M., 2012. Determination of glyphosate in groundwater samples using an ultrasensitive immunoassay and confirmation by on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 402, 2335–2345. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5541-y>.
- SANTE, 2019. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed (SANTE 12682/2019). URL European Commission Directorate-General for Health and Food Safety <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.33021.77283>.
- SIEG, 2015. Shapefile de pivôs centrais. Sistema Estadual de Geoinformação <http://www.sieg.go.gov.br/>. (Accessed 24 November 2022).
- Silva, J.F., Neto, M.M.G., Silva, G.F.da S., Borghi, E., Calonego, J.C., 2022. Soil organic matter and aggregate stability in soybean, maize and urochloa production systems in a very clayey soil of the Brazilian Savanna. *Agronomy*, 1–15 <https://doi.org/10.3390/agronomy12071652>.
- Silva, M.D., do Peralba, C.R., Mattos, M.L.T., 2003. Determinação de glifosato e ácido aminometilfosfônico em águas superficiais do Arroio Passo do Pilão. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*. 13, pp. 19–28. <https://doi.org/10.5380/pes.v13i0.3161>.
- Skeff, W., Recknagel, C., Düwel, Y., Schulz-Bull, D.E., 2018. Adsorption behaviors of glyphosate, glufosinate, aminomethylphosphonic acid, and 2-aminoethylphosphonic acid on three typical Baltic Sea sediments. *Mar. Chem.* 198, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.11.008>.
- Sun, Y., Wang, C., Wen, Q., Wang, G., Wang, H., Qu, Q., Hu, X., 2010. Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water by LC using a new labeling reagent, 4-methoxybenzenesulfonyl fluoride. *Chromatographia* 72, 679–686. <https://doi.org/10.1365/s10337-010-1705-8>.
- Terzopoulou, E., Voutsas, D., 2016. Active and passive sampling for the assessment of hydrophilic organic contaminants in a river basin-ecotoxicological risk assessment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 5577–5591. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5760-4>.
- Thermo-Scientific, 2014. Thermo scientific acclaim trinity Q1 product manual. Product manual. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/manuals/Man-065475-Acclaim-Trinity-Q1-Man065475-EN.pdf>.
- Trinelli, M.A., Cantera, C., Areco, M.M., Afonso, M.S., 2019. Glyphosate photodegradation: stoichiometry, kinetic and catalytic effects. *Int. J. Environ. Health* 9 (4), 306. <https://doi.org/10.1504/IJENVH.2019.108663>.
- USEPA, 2017. Pesticides industry sales and usage 2008 - 2012. United States Environmental Protection Agency (USEPA) <https://www.epa.gov/pesticides/pesticides-industry-sales-and-usage-2008-2012-market-estimates>.
- USEPA, 2022. Aquatic life benchmarks and ecological risk assessments for registered pesticides. https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/aquatic-life-benchmarks-and-ecological-risk#ref_1. (Accessed 29 May 2022).
- Van-Bruggen, A.H.C., He, M.M., Shin, K., Mai, V., Jeong, K.C., Finckh, M.R., Morris, J.G., 2018. Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. *Sci. Total Environ.* 616–617, 255–268. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.309>.
- Vereecken, H., 2005. Mobility and leaching of glyphosate: a review. *Pest Manag. Sci.* 61, 1139–1151. <https://doi.org/10.1002/ps.1122>.

ANEXO III

Material suplementar

CAPÍTULO 2.

An ultrasensitive LC-MS/MS method for the determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in water – analysis of surface and groundwater from a hydrographic basin in the Midwestern region of Brazil

An ultrasensitive LC-MS/MS method for the determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in water –analysis of surface and groundwater from a hydrographic basin in the Midwestern region of Brazil

Nayara Luiz Pires^{1,2}, Esmeralda Pereira de Araújo^{2,3}, Eduardo Cyrino Oliveira-Filho³,
Eloisa Dutra Caldas^{2*}

¹ Federal Institute of Goiás, Formosa, GO, Brazil

² University of Brasília, Faculty of Health Sciences, Laboratory of Toxicology, Brasília, DF, Brazil

³ Brazilian Agricultural Research Corporation, Embrapa Cerrados, Planaltina, DF, Brazil,
*Correspondence: eloisa@unb.br

Supplementary Data



Figure S1 A: Aerial view (source: Google Earth) of P18GW sampling point area in the Rio Preto Hydrographic Basin. B: detail of the P18GW sampling point (piezometric well, blue arrow), showing the empty pesticide packing storage room in the background; C: P24 sampling point in the middle of a soybean field .



Figure S2 Groundwater sample collection in the piezometric well in the Rio Preto Hydrographic Basin. The green arrow shows the opening in the bailer for water collection

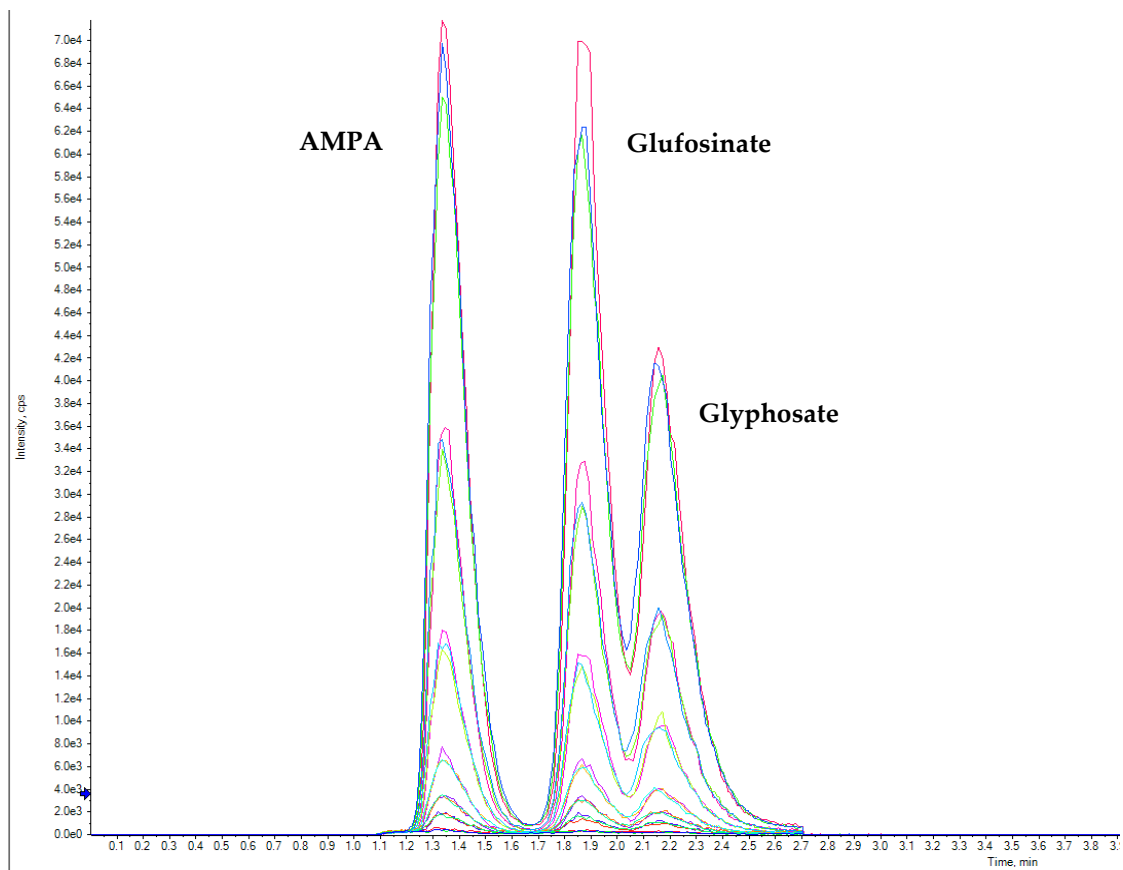


Figure S3 Standard curves prepared in 50 mM ammonium formate (pH 2.9) at concentrations ranging from 0.05 - 22 $\mu\text{g L}^{-1}$ and analyzed by LC-MS/MS

Table S1. Location in the Rio Preto Hydrographic Basin and campaigns of surface and groundwater sampling and the levels of glyphosate (GLY), AMPA and glufosinate (GLU), in $\mu\text{g L}^{-1}$. LOQ is $0.0025 \mu\text{g L}^{-1}$ and LOD is $0.0012 \mu\text{g L}^{-1}$ for all analytes

Latitude (S) Longitude (W)	Sampling point	Sample type ^a	Sampling campaign	Season	Collection date	Date of Analysis	GLY ^b	AMPA ^b	GLU ^b
S15°34'17.5" W47°26'20.0"	P1	Surface water	A	Dry	08/25/2021	09/27/2021	0.0207	0.0032	<LOD
			B	Dry	09/20/2021	09/29/2021	<LOD	<LOQ	<LOD
			C	Rainy	01/10/2022	01/24/2022	<LOD	<LOD	<LOD
			D	Rainy	02/01/2022	02/07/2022	<LOD	<LOD	<LOD
S15°34'54.47" W47° 20'36.29"	P2	Surface water	A	Dry	08/25/2021	09/27/2021	0.0086	<LOQ	<LOD
			B	Dry	09/20/2021	09/29/2021	0.0035	<LOQ	<LOD
			C	Rainy	01/10/2022	01/24/2022	<LOD	<LOD	<LOD
			D	Rainy	02/01/2022	02/07/2022	<LOD	<LOD	<LOD
S15°40'45.9" W47°26'28.1"	P3	Surface water	A	Dry	08/25/2021	09/27/2021	<LOD	<LOD	<LOD
			B	Dry	09/20/2021	09/29/2021	<LOD	<LOD	<LOD
			C	Rainy	01/10/2022	01/24/2022	<LOD	<LOD	<LOD
			D	Rainy	02/01/2022	02/07/2022	<LOD	<LOD	<LOD
S15°38'31.14" W47°21'21.01"	P4	Surface water	A	Dry	08/25/2021	09/27/2021	0.0039	<LOD	<LOD
			B	Dry	09/20/2021	09/29/2021	<LOD	<LOD	<LOD
			C	Rainy	01/10/2022	01/24/2022	<LOD	<LOD	<LOD
			D	Rainy	02/01/2022	02/07/2022	<LOD	<LOD	<LOD
S15°46'57.5" W47°26'52.4"	P5	Surface water	A	Dry	08/25/2021	09/27/2021	<LOD	<LOD	<LOD
			B	Dry	09/20/2021	09/29/2021	<LOD	<LOD	<LOD
			C	Rainy	01/10/2022	01/24/2022	<LOD	<LOD	<LOD
			D	Rainy	02/01/2022	02/07/2022	<LOD	<LOD	<LOD
S15°50'45.6" W47°23' 06.8"	P6	Surface water	A	Dry	08/25/2021	09/27/2021	<LOD	<LOD	<LOD
			B	Dry	09/20/2021	09/29/2021	<LOQ	<LOD	<LOD

Latitude (S) Longitude (W)	Sampling point	Sample type ^a	Sampling campaign	Season	Collection date	Date of Analysis	GLY ^b	AMPA ^b	GLU ^b
			C	Rainy	01/10/2022	01/24/2022	<LOD	0.0042	<LOD
			D	Rainy	02/01/2022	02/07/2022	<LOD	<LOD	<LOD
S15°49'52.71" W47°33'13.92"	P7	Surface water	A	Dry	08/25/2021	09/27/2021	<LOD	<LOD	<LOD
			B	Dry	09/20/2021	09/29/2021	<LOD	<LOD	<LOD
			C	Rainy	01/10/2022	01/24/2022	<LOD	<LOD	<LOD
			D	Rainy	02/01/2022	02/07/2022	<LOD	<LOD	<LOD
S15°54'46.7" W47°27'40.4"	P8	Surface water	A	Dry	08/26/2021	09/27/2021	0.0056	<LOQ	<LOD
			B	Dry	09/21/2021	09/29/2021	0.0236	0.0077	<LOD
			C	Rainy	01/11/2022	01/24/2022	<LOD	0.0059	<LOD
			D	Rainy	02/02/2022	02/07/2022	0.0085	0.0033	<LOD
S15°58'3.12" W47°28'27.37"	P9	Surface water	A	Dry	08/26/2021	09/27/2021	0.0069	<LOQ	<LOD
			B	Dry	09/21/2021	09/29/2021	<LOD	<LOD	<LOD
			C	Rainy	01/11/2022	01/24/2022	<LOD	0.0027	<LOD
			D	Rainy	02/02/2022	02/07/2022	<LOD	<LOD	<LOD
S15°58'31.25" W47°23'58.42"	P10	Surface water	A	Dry	08/26/2021	09/27/2021	<LOD	<LOD	<LOD
			B	Dry	09/21/2021	09/29/2021	<LOD	<LOQ	<LOD
			C	Rainy	01/11/2022	01/24/2022	<LOD	0.0070	<LOD
			D	Rainy	02/02/2022	02/07/2022	0.0027	<LOQ	<LOD
S16°01'57.4" W47°27'40.5"	P11	Surface water	A	Dry	26/08/2021	09/27/2021	0.0035	<LOD	<LOD
			B	Dry	21/09/2021	09/29/2021	0.0026	<LOD	<LOD
			C	Rainy	11/01/2022	01/24/2022	<LOD	<LOD	<LOD
			D	Rainy	02/02/2022	02/07/2022	<LOD	<LOD	<LOD
S16°02'45.6" W47°23'04.1"	P12	Surface water	A	Dry	08/26/2021	09/27/2021	0.0068	0.0025	<LOD
			B	Dry	09/21/2021	09/29/2021	0.0048	0.0025	<LOD
			C	Rainy	01/11/2022	01/24/2022	<LOD	<LOD	<LOD

Latitude (S) Longitude (W)	Sampling point	Sample type^a	Sampling campaign	Season	Collection date	Date of Analysis	GLY^b	AMPA^b	GLU^b
			D	Rainy	02/02/2022	02/07/2022	<LOD	<LOD	<LOD
S16°01' 50.4" W47°19' 33.4"	P13	Surface water	A	Dry	08/26/2021	09/27/2021	0.0058	0.0028	0.0062
			B	Dry	09/21/2021	09/29/2021	0.0098	0.0027	<LOD
			C	Rainy	01/11/2022	01/24/2022	<LOD	0.0048	<LOD
			D	Rainy	02/02/2022	02/07/2022	<LOD	<LOD	<LOD
S15°53'45.7" W47°22'39"	P14	Surface water	A	Dry	08/26/2021	09/27/2021	0.0057	0.0049	<LOD
			B	Dry	09/21/2021	09/29/2021	0.0047	0.0046	<LOD
			C	Rainy	01/11/2022	01/24/2022	<LOD	0.0031	<LOD
			D	Rainy	02/02/2022	02/07/2022	0.0100	0.0029	<LOD
S15°49'28.6" W47° 21' 46.3"	P15	Surface water	A	Dry	08/26/2021	09/27/2021	0.0127	0.0067	<LOD
			B	Dry	20/09/2021	09/29/2021	0.0066	0.0063	<LOD
			C	Rainy	10/01/2022	01/24/2022	<LOD	0.0042	<LOD
			D	Rainy	01/02/2022	02/07/2022	<LOD	<LOD	<LOD
S15°43'3.64" W47°19'8.05"	P16	Surface water	A	Dry	08/26/2021	09/27/2021	0.0161	0.0085	<LOD
			B	Dry	20/09/2021	09/29/2021	0.0163	0.0083	<LOD
			C	Rainy	10/01/2022	01/24/2022	<LOD	<LOD	<LOD
			D	Rainy	01/02/2022	02/07/2022	<LOD	<LOD	<LOD
S15° 34' 46.7" W47° 25' 17.2"	P17	Surface water	A	Dry	08/26/2021	09/27/2021	<LOD	<LOD	<LOD
			B	Dry	20/09/2021	09/29/2021	<LOD	<LOD	<LOD
			C	Rainy	10/01/2022	01/24/2022	<LOD	<LOD	<LOD
			D	Rainy	01/02/2022	02/07/2022	<LOD	<LOD	<LOD
S15°43'02.5" W47°26'27.5"	P18	Surface water	A	Dry	08/25/2021	09/27/2021	<LOD	<LOD	<LOD
			B	Dry	09/20/2021	09/29/2021	<LOD	<LOD	<LOD
			C	Rainy	01/10//2022	01/24/2022	<LOD	<LOD	<LOD
			D	Rainy	02/01/2022	02/07/2022	<LOD	<LOD	<LOD

Latitude (S) Longitude (W)	Sampling point	Sample type ^a	Sampling campaign	Season	Collection date	Date of Analysis	GLY ^b	AMPA ^b	GLU ^b
S15°43' 54.3" W47° 35'25.8"	P19	Surface water	A	Dry	08/26/2021	09/27/2021	<LOD	<LOD	<LOD
			B	Dry	09/21/2021	09/29/2021	<LOD	<LOD	<LOD
			C	Rainy	01/11/2022	01/24/2022	<LOD	<LOD	<LOD
			D	Rainy	02/01/2022	02/07/2022	<LOD	<LOD	<LOD
S15°44'42.2" W47°35'04.6"	PS1	Surface water	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	<LOD	<LOD	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	<LOD	<LOD	<LOD
S15°46'11.7" W47°35'22.4	PS2	Surface water	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.0029	<LOD	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	<LOD	<LOD	<LOD
S15°49'46.4" W47°33'57.8"	PS3	Surface water	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.0048	<LOD	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	<LOD	<LOQ	<LOD
S15°47'47.8" W47°36'17.7"	PS4	Surface water	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.0045	<LOD	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	<LOD	<LOD	<LOD
S15°47'30.5" W47°34'14.8"	PS5	Surface water	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.0140	<LOQ	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	<LOD	<LOD	<LOD
S15°45'53.6" W47°35'35.3"	PS6	Surface water	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.0181	0.0057	<LOD
			F	Rainy	02/10/2021	02/24/2022	<LOD	<LOD	<LOD
S15°43'39.3" W47°33'46.5"	PN	Surface water	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	<LOD	<LOD	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	<LOD	<LOD	<LOD
S15°43'19.1" W47°34'23.1"	P1GW	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.0547	0.0123	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.0385	0.0098	<LOD
S15°45'16.2" W47°34'34.8"	P4GW	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.0626	0.0212	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.0482	0.0146	<LOD
S15°48'11.0" W47°35'44.2"	P10GW	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.0364	0.0117	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.0216	0.0076	<LOD
S15°43'29.9"	P11GW	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.0421	0.0406	0.0256

Latitude (S) Longitude (W)	Sampling point	Sample type^a	Sampling campaign	Season	Collection date	Date of Analysis	GLY^b	AMPA^b	GLU^b
W47°35'38.6"			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.0560	0.0164	<LOD
S15°42'42.3" W47°33'56.3"	P12GW	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.0413	0.0119	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.0760	0.0163	<LOD
S15°45'56.0" W47°34'47.1"	P16GW	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.0260	0.0180	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.1413	0.2247	<LOD
S15°46'22.3 W47°35'38.4"	P17GW	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.4544	0.0889	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.1642	0.0546	<LOD
S15°46'22.1" W47°35'37.9"	P18GW	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	1.5868	0.2751	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.4304	0.1159	<LOD
S15°47'48.4" W47°36'16.8"	P20	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.1749	0.0201	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.0061	0.0052	<LOD
S15°49'22.7" W47°34'31.1"	P24	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.1108	0.0132	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.0459	0.0082	<LOD
S15°48'53.7" W47°33'58.5"	P25	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.0386	0.0126	0.0031
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.0318	0.0076	<LOD
S15°49'57.0" W47°33'55.6"	P27	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.1434	0.0093	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.0462	0.0113	<LOD
S15°48'15.1" W47°34'18.7"	P33	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.11595	0.0188	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.0822	0.0242	<LOD
S15°47'15.3" W47°33'43.1"	P38	Groundwater	F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.0366	0.0055	<LOD
S15°48'37.4" W47°36'45.4"	P41	Groundwater	F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.5725	0.0214	<LOD
S15°44'17.8" W47°35'41.2"	P46	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.3117	0.0511	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.1120	0.0464	<LOD

Latitude (S) Longitude (W)	Sampling point	Sample type ^a	Sampling campaign	Season	Collection date	Date of Analysis	GLY ^b	AMPA ^b	GLU ^b
S15°47'15.3" W47°33'42.9"	P47	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.0329	0.0264	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.1026	0.0160	<LOD
S15°50'11.2" W47°37'44.1"	P54	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.0750	0.0049	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.0291	0.0090	<LOD
S15°43'49.4" W47°36'11.7"	P55	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.2789	0.0399	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.0640	0.0161	<LOD
S15°42'52.6" W47°34'15.4"	P56	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.0119	0.0026	0.0051
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.0598	0.0194	<LOD
S15°43'18.6" W47°35'10.7"	P57	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.0365	0.0201	0.0125
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.1039	0.0236	<LOD
S15°49'46.4" W47°37'56.1"	PZT2	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.1036	0.0069	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.0310	0.0068	<LOD
S15°49'48.1" W47°37'57.5"	PZT4	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.0381	0.0045	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.0220	0.0039	<LOD
S15°49'49.8" W47°37'55.55"	PZT5	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.0459	0.0034	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.0173	0.0034	<LOD
S15°45'58.7" W47°35'05.1"	J8	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.0262	0.0183	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.1579	0.0883	<LOD
S15°46'12.3" W47°35'19.4"	PG	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.0161	0.0090	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.0623	0.0186	<LOD
S15°46'44.7" W47°34'25.0"	PT	Groundwater	E	Dry	08/18/2021	09/16/2021	0.8907	0.0300	<LOD
			F	Rainy	02/10/2022	02/24/2022	0.0581	0.0088	<LOD

a. All ground samples were collected from piezometric wells, with the exception of PT (artesian well); b. mean of three independent samples

Table S2. Physical-chemical parameters in surface and groundwater collected in Rio Preto Hydrographic Unit, Federal District, Brazil

Parameters	Surface (Dry) N=45		Surface (Rainy) N=45		Groundwater (Dry) N=25		Groundwater (Rainy) N=27	
	Mean (RSD, %)	Min-Max	Mean (RSD, %)	Min-Max	Mean (RSD, %)	Min-Max	Mean (RSD, %)	Min-Max
TEMP (°C)	22.5 (10.2)	19.8–29.6	24.9 (6.3)	22.2–29.0	25.0 (5.2)	21.2–27.9	25.2 (6.0)	21.8–28.5
pH	6.63 (10.3)	4.83–7.46	6.44 (9.5)	4.69–7.16	6.12 (10.2)	4.98–7.52	5.87 (11.0)	4.79–7.86
EC (µS/cm)	26.44 (96.5)	2.38–97.70	19.40 (88.3)	2.35–60.40	21.9 (106.5)	7.02–111.5	20.9 (122.6)	5.34–100.6
TDS (mg/L⁻¹)	12.1 (100.7)	0.6–46.3	8.8 (93.7)	0.6–28.4	9.8 (114.4)	2.8–53	9.6 (129.6)	2.0–47.7
Salinity (‰)	0.0 (0)	0.0–0.0	0.0 (0)	0.0–0.0	0.0 (2.7)	0.0–0.1	0.0 (3.3)	0.0–0.3

RSD: relative standard deviation; TEMP: water temperature; EC: electrical conductivity; TDS: total dissolved solids

ANEXO IV

Material suplementar

CAPÍTULO 3. Determinação multirresíduo de agrotóxicos empregando liofilização e UHPLC-MS/MS: validação de método e análise de água superficial e subterrânea da Unidade Hidrográfica do Alto Rio Jardim – DF

Tabela S1 – Relação dos 78 compostos utilizados nesse estudo, com informações do grupo químico, classe, se há ou não autorização para utilização no Brasil (BR) e suas respectivas propriedades físico-químicas.

Composto	Grupo Químico	Classe (s)	Regis-trado?	Fórmula molecular	MM (g mol ⁻¹)	CS (mg L ⁻¹)	PF (°C)	Log Kow	PV (mPa) a 20°C	pka
Acefato	Organofosforado	I, Ac	Sim	C ₄ H ₁₀ NO ₃ PS	183,17	79	89	-0,85	0,226	8,35
Acetamiprido	Neonicotinoide	I	Sim	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	222,67	2950	98,9	0,8	1,0x10 ⁻³	0,7
Aldicarbe	Carbamato	I, Ac, N	Não	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	190,26	4930	99	1,15	3,87	Sem diss.
Aldicarbe sulfona	Carbamato	I, N	Não	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	222,26	10000	141	-0,57	-	-
Aldicarbe sulfóxido	Carbamato	I	Não	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	206,27	0,136	103	-	-	-
Ametrina	Triazina	H	Sim	C ₉ H ₁₇ N ₅ S	227,33	200	86,7	2,63	0,365	10,07
Atrazina	Triazina	H	Sim	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215,68	35	175,8	2,7	0,039	1,7
Atrazina - Desetil	Produto de degradação da atrazina	-	Sim	C ₆ H ₁₀ ClN ₅	187,63	340	-	-	-	1,30-1,65

Composto	Grupo Químico	Classe (s)	Regis-trado?	Fórmula molecular	MM (g mol ⁻¹)	CS (mg L ⁻¹)	PF (°C)	Log Kow	PV (mPa) a 20°C	pka
Atrazina-Desisopropil	Produto de degradação da Atrazina	-	Sim	C ₅ H ₈ ClN ₅	173,60	650	-	-	-	1,30-1,58
Atrazina-2-hidroxi	Produto de degradação da atrazina	-	Sim	C ₆ H ₁₀ ON ₅	197,24	-	-	-	-	-
Azoxistrobina	Estrobilurina	F	Sim	C ₂₂ H ₁₇ NO ₅	403,4	11,61	116	2,50	1,10 x 10 ⁻⁷	0,94
Boscalidaa	Anilida	F	Sim	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	343,21	2,61	-	4,00	-	Sem diss.
Buprofezina	Tiadiazinona	I, Ac	Sim	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ OS	305,4	2,43	-	4,30	-	0,38
Carbaril	Metilcarbamato de naftila	I, RC	Sim	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	201,22	416,2	-	2,36	-	10,4
Carbendazim	Benzimidanol	F	Não	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	191,19	8,0	-	1,48	-	4,2
Carbofurano	Metilcarbamato de benzofuranila	I, C, Ac, N	Não	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	221,26	322	153,1	2,32	0,08	Sem diss.
Carbossulfano	Metilcarbamato de benzofuranila	I, C, Ac, N	Sim	C ₂₀ H ₃₂ N ₂ O ₃ S	380,5	0,11	-	7,42	0,0359	Sem diss.
Carbossulfano-3-hidroxi	Produto de degradação carbossulfano	-	-	C ₁₂ H ₁₅ NO ₄	237,25	-	-	-	-	-
Ciromazina	Triazinamina	I	Sim	C ₆ H ₁₀ N ₆	166,18	-	-	-	-	-
Clorfenvinfôs	Organofosforado	I, Ac	Não	C ₁₂ H ₁₄ C l ₃ O ₄ P	359,6	145	-	3,80	-	-

Composto	Grupo Químico	Classe (s)	Regis-trado?	Fórmula molecular	MM (g mol ⁻¹)	CS (mg L ⁻¹)	PF (°C)	Log Kow	PV (mPa) a 20°C	pka
Clorpirifós etílico	Organofosforado	I, F, Ac	Sim	C ₉ H ₁₁ C ₁₃ NO ₃ PS	350,9	1,05	41,5	4,7	1,43	-
Clorpirifós metílico	Organofosforado	I, Ac	Não	C ₇ H ₇ Cl ₃ NO ₃ PS	322,5	2,74	46	4,0	3,0	-
Cresoxim metílico	Estrobilurina	F	Sim	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	313,3	1720	102	3,4	2.30 x 10 ⁻³	-
Diazinona	Organofosforado	I, Ac	Sim	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	304,35	60	-	3,69	11,97	2,6
Diclorvos	Organofosforado	I	Sim	C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P	220,97	18000	-	1,9	-	2100
Dicrotofós	Organofosforado	I, Ac	Não	C ₈ H ₁₆ NO ₅ P	237,19	1,0x10 ⁶	-	-0,5	-	-
Difenoconazol	Triazol	F	Sim	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	406,26	15,0	82,5	4,36	3,33 x 10 ⁻⁵	1,07
Dimetoato	Organofosforado	I, Ac	Sim	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	229,26	25900	50,5	0,75	0,247	Sem diss.
EPN	Organofosforado	I, Ac	Não	C ₁₄ H ₁₄ NO ₄ PS	323,30	0,5	34,5	5,02	0,041	-
Epoconazol	Triazol	F	Sim	C ₁₇ H ₁₃ ClFN ₃ O	329,76	7,1	136,7	3,3	1,00x10 ⁻²	-
Etiona	Organofosforado	I, Ac	Não	C ₉ H ₂₂ O ₄ P ₂ S ₄	384,48	-12	165	5,07	0,2	-
Fenitrotona	Organofosforado	I, For	Sim	C ₉ H ₁₂ NO ₃ PS	277,2	14000	1	3,43	0,67	Sem diss.
Fenpiroximato	Pirazol	Ac.	Sim	C ₂₄ H ₂₇ N ₃ O ₄	421,5	0,021	102,0	-	-	5,70
Fenpropatrina	Piretróide	I, Ac	Sim	C ₂₂ H ₂₃ NO ₃	349,42	0,33	47,5	6,04	0,76	-
Fentiona	Organofosforado	I, For, Ac, C	Não	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂	278,33	4,2	7,5	4,84	-	-
Fipronil	Pirazol	I, For, C	Sim	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ OS	437,1	3,78	203	3,75	0,002	-
Fluquinconazole	Triazol	F	Sim	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ FN ₅ O	376,17	1,15	191	3,24	-	-

Composto	Grupo Químico	Classe (s)	Regis-trado?	Fórmula molecular	MM (g mol ⁻¹)	CS (mg L ⁻¹)	PF (°C)	Log Kow	PV (mPa) a 20°C	pka
Flutriafol	Triazol	F.	Sim	C ₁₆ H ₁₃ F ₂ N ₃ O	301,29	95	130	2,3	4,0 x 10 ⁻⁴	2,3
Heptenofós	Organofosforado	I, Ac	Não	C ₉ H ₁₂ ClO ₄ P	250,61	2200	-	2.32	65	-
Imazalil	Imidazol	F	Sim	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	297,2	184	51.5	2.56	0,158	6,49
Imidaclopridoo	Neonicotinóide	I	Sim	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	255,66	610	144	0,57	4,0 x 10 ⁻⁷	
Linuron	Ureia	H	Sim	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂	249,09	63,8	93	3,0	-	0,051
Malaoxon	Organofosforado	I	Não	C ₁₀ H ₁₉ O ₇ PS	314,29	-	-	-	-	-
Malationa	Organofosforado	I, Ac	Sim	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	330,36	148	-20	2,75	3,1	-
MCPA	Ácido ariloxialcanóico	H	Sim	C ₉ H ₉ ClO ₃	200,62	250000	115,4	-0,81	0,4	-
Metalaxil-M	Acilalaninato	F	Sim	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	279,33	26000	-38,7	1,71	-	-
Metamidofós	Organofosforado	I, Ac	Não	C ₂ H ₈ NO ₂ PS	141,13	2,0x10 ⁵	45	-0,79	2,3	-
Metiocarbe	Metilcarbamato de fenila	I	Sim	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ S	302,3	27	-	3,18	1,50 x 10 ⁻²	-
Metomil	Carbamato	I, Ac	Sim	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	162,21	5,5x10 ⁴	79,6	0,09	0,72	-
Metribuzim	Triazinona	H	Sim	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS	214,29	10700	125,3	1,7	0,121	1,3
Miclobutanil	Triazol	F	Sim	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₄	288,78	132	70,9	2,89	0,198	2,3
Monocrotofós	Organofosforado	I, Ac	Não	C ₇ H ₁₄ NO ₅ P	223,16	818000	54	-0.22	0.29	-
Ometoato	Organofosforado	I, Ac	Não	C ₅ H ₁₂ NO ₄ PS	213,19	500000	-28	-0,9	-	-
Oxifluorfem	Éter difenílico	H	Sim	C ₁₅ H ₁₁ ClF ₃ NO ₄	361,7	0,116	90	4,47	0,0267	-

Composto	Grupo Químico	Classe (s)	Regis-trado?	Fórmula molecular	MM (g mol ⁻¹)	CS (mg L ⁻¹)	PF (°C)	Log Kow	PV (mPa) a 20°C	pka
Paraoxona-metílica	Organofosforado	-	Não	C ₈ H ₁₀ NO ₆ P	247,14	-	-	-	-	-
Pencicuirom	Feniluréia	F	Sim	C ₁₉ H ₂₁ ClN ₂ O	328,8	0,3	132	4,68	4,1 x10 ⁻⁴	-
Piraclostrobina	Estrobilurina	F	Sim	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₄	387,82	1,9	63,7	3,99	2,60 x 10 ⁻⁵	-
Pirazofós	Fosforotioato	F	Não	<u>C₁₄H₂₀N₃O₅PS</u>	373,37	4,2	51,5	3,8	0,22	-
Piridafentiona	Organofosforado	I, Ac	Não	C ₁₄ H ₁₇ N ₂ O ₄ PS	340,34	-	55	-	-	-
Pirimicarbe	Carbamato	I	Sim	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	238,39	3100	91,6	1,7	0,43	4,4
Pirimifós etílico	Organofosforado	I, Ac	Nao	C ₁₃ H ₂₄ N ₃ O ₃ PS	333,39	93,0	15	4,8	0,68	4,3
Pirimifós metílico	Organofosforado	I,Ac	Sim	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ PS	305,33	5	18	4,12	1x10 ⁻⁴	4,3
Procloraz	Imidazolilcarboximida	F	Não	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₃ N ₃ O ₂	376,7	26,5	48,3	3,5	0,15	3,8
Profenofós	Organofosforado	I, Ac	Sim	C ₁₁ H ₁₅ BrClO ₃ PS	373,63	28	-	1,7	2,53	-
Propanil	Anilida	H	Sim	C ₉ H ₉ Cl ₂ NO	218,08	95,0	91	2,29	0,0193	-
Protiofós	Organofosforado	I	Não	C ₁₁ H ₁₅ Cl ₂ O ₂ PS ₂	345,25	0,07	-	5,67	0,3	-
Quinalfós	Organofosforado	I, Ac	Não	C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₃ PS	298,3	17,8	-	4,44	0,346	-
Tebuconazol	Triazol	F	Sim	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	307,82	36	105	3,7	1,30 x10 ⁻³	5,0
Tiabendazol	Benzimidazol	F	Sim	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	201,25	30	-	2,39	5,30 x 10 ⁻⁴	4,73
Tiametoxam	Neonicotinoide	I	Sim	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S	291,72	4100	139,1	-0,13	6,60 x 10 ⁻⁶	-
Tiobencarbe	Carbamato	H	Sim	C ₁₂ H ₁₆ ClNOS	257,78	16,7	-	4,23	2,39	-

Composto	Grupo Químico	Classe (s)	Registrado?	Fórmula molecular	MM (g mol ⁻¹)	CS (mg L ⁻¹)	PF (°C)	Log Kow	PV (mPa) a 20°C	pka
Tiofanato-metílico	Carbamato	F	Sim	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S ₂	342,4	18,5	-	1,40	-	-
Triazofós	Organofosforado	I, Ac, N	Não	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS	313,31	35	-	3,55	1,33	-
Triclorfom	Organofosforado	I	Não	C ₄ H ₈ Cl ₃ O ₄ P	257,43	120000	80	0,43	0,21	
Trifloxistrobina	Estrobilurina	F	Sim	C ₂₀ H ₁₉ F ₃ N ₂ O ₄	408,4	0,61	72,9	4,5	3,40x10 ⁻³	-
Zoxamida	Benzamida	F	Sim	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₃ ON ₂	121,14	0,681	159,5	3,76	0,013	-
2,4-D	Ácido ariloxialcanóico	H	Sim	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	221,03	24300	138,7	-0,82	0,009	-

Onde: I = Inseticida, F = Fungicida; For= Formicida, H = Herbicida, Ac = Acaricida, C= Cupicida N = Nematicida, RC = Regulador de Crescimento. Sim = Autorizado. Não= Não autorizado pela Anvisa para utilização no BR. MM = Massa Molecular. CS = Solubilidade em água a 20°C. PF (°C). Ponto de Fusão. Log Kow. Constante de Partição Octanol/Água. PV. Pressão de Vapor. Pka = potencial de dissociação.

Referencias

ANVISA, (2023), Monografias de agrotóxicos, Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Anvisa, <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas-por-letra>
 PPDB, (2023), PPDB: Pesticide Properties DataBase, Agriculture and Environment Research Unit (AERU) at the University of Hertfordshire, <https://sitem,herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/492,htm>
 PubChem, (2023), Explore Chemistry Quickly find chemical information from authoritative sources, National Institutes of Health (NIH), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>

Tabela S2. Condições estabelecidas para o sistema Q-trap 6500+ (SCIEX) utilizando o modo de aquisição em monitoramento de reação múltipla (MRM, do inglês *multiple reaction monitoring*) e ionização ESI+ e ESI-, para análise dos 78 agrotóxicos.

Composto	TR (min.)	DP, volts	EP, volts	CXP, volts	Transição (m/z) ^a	Precursor ion (m/z)	Razão entre íons ^b (RSD ^c , %)
Acefato	2,62	51	25	15	184 → 143	[M+H] ⁺	0,37 (0,03)
		51	27	15	184 → 125		
Acetamiprido	6,09	66	27	14	223 → 126	[M+H] ⁺	0,18 (0,01)
		56	47	15	223 → 99		
Aldicarbe	6,80	31	11	15	208 → 116	[M+NH ₄] ⁺	0,40 (0,06)
		31	20	15	208 → 88,9		
Aldicarbe sulfona	3,88	36	19	15	240 → 148	[M+NH ₄] ⁺	0,76 (0,07)
		36	29	15	240 → 86		
Aldicarbe sulfóxido	3,60	54	11	15	207 → 132,1	[M+H] ⁺	0,54 (0,06)
		54	17	15	207 → 89,1		
Ametrina	8,70	86	25	10	228 → 186,1	[M+H] ⁺	0,14 (0,07)
		86	33	10	228 → 96		
Atrazina -Desetil	6,37	61	25	12	188 → 146	[M+H] ⁺	0,22 (0,05)
		61	35	12	188 → 104		
Atrazina	8,30	56	23	15	216,1 → 174	[M+H] ⁺	0,20 (0,04)
		56	39	15	216,1 → 104		
Atrazina-Desisopropil	5,2	66	25	10	174 → 96	[M+H] ⁺	0,95 (0,03)
		66	31	20	174 → 103,9		
Atrazina-2-hidroxi	5,9	76	25	16	198 → 156	[M+H] ⁺	0,3 (0,07)
		76	31	10	198 → 86		
Azoxistrobina	8,94	44	19	15	404,1 → 372,1	[M+H] ⁺	0,15 (0,03)
		44	27	15	404,1 → 344		
Boscalida	8,94	64	27	15	343 → 307	[M+H] ⁺	0,20 (0,06)
		64	27	15	343 → 140		
Buprofezina	10,3	36	17	15	306,2 → 201,1	[M+H] ⁺	0,32 (0,06)
		36	21	15	306,2 → 116,2		
Carbaril	7,76	21	15	15	202,1 → 144,9	[M+H] ⁺	0,4 (0,06)
		21	39	15	202,1 → 127,1		
Carbendazim	4,90	46	27	15	192,2 → 160,2	[M+H] ⁺	0,2 (0,10)
		46	41	15	192,2 → 132,1		

Composto	TR (min.)	DP, volts	EP, volts	CXP, volts	Transição (m/z) ^a	Precursor ion (m/z)	Razão entre íons ^b (RSD ^c , %)
Carbofurano	7,62	26	17	15	222,1→165,2	[M+NH ₄] ⁺	0,66 (0,05)
		26	29	15	222,1→123		
Carbossulfano-3-hidroxi	5,9	51	15	15	238,1→181,1	[M+NH ₄] ⁺	0,43 (0,06)
		51	21	10	238,1→163,2		
Carbosulfano	11	42	20	15	381,2→160,2	[M+H] ⁺	0,92 (0,03)
		42	25	15	381,2→118,1		
Clorfenvinfós	9,75	44	17	15	358,9→155,1	[M+H] ⁺	0,61 (0,09)
		44	39	15	358,9→99		
Clorpirifós etílico	10,21	46	25	15	350→198	[M+H] ⁺	0,68 (0,07)
		31	41	15	350→96,9		
Clorpirifós metílico	9,8	46	25	15	324→125,1	[M+H] ⁺	0,74 (0,10)
		46	19	15	324→292		
Ciomazina	2,0	61	25	10	167→84,9	[M+H] ⁺	0,70 (0,04)
		61	25	14	167→125,1		
Diazinona	9,7	56	27	15	305,1→169,1	[M+H] ⁺	0,67 (0,10)
		56	27	15	305,1→153,3		
Diclorvos	7,4	81	37	12	220,9→108,5	[M+H] ⁺	0,30 (0,07)
		6	23	15	220,9→127,2		
Dicrotofós	5,5	26	23	15	238→127	[M+H] ⁺	1,82 (0,03)
		36	17	15	238→112		
Difenoconazole	9,96	51	37	15	406,1→251	[M+H] ⁺	0,25 (0,09)
		51	26	15	406,1→337		
Dimetoato	5,80	31	13	15	230→199	[M+H] ⁺	0,66 (0,03)
		31	29	15	230→125		
EPN	9,9	46	19	15	324→296	[M+H] ⁺	0,52 (0,10)
		56	29	15	324→156,9		
Epoxiconazole	9,4	49	27	15	330,1→121	[M+H] ⁺	0,50 (0,06)
		49	63	15	330,1→121		
Etiona	10,29	36	13	15	385,1→199,1	[M+H] ⁺	0,46 (0,10)
		36	30	15	385,1→143,1		
Fenitrotona	9,06	101	29	15	278→125	[M+H] ⁺	0,98 (0,09)
		101	29	15	278→125		
Fenpropatrina	10,29	61	43	15	350→97	[M+H] ⁺	0,37 (0,13)
		61	19	15	350→125		

Composto	TR (min.)	DP, volts	EP, volts	CXP, volts	Transição (m/z) ^a	Precursor ion (m/z)	Razão entre íons ^b (RSD ^c , %)
Fenpiroximato	10,73	101	41	16	422→135	[M+H] ⁺	1,07 (0,05)
		56	75	15	422→107		
Fentiona	9,58	41	19	15	278,9→246,9	[M+H] ⁺	0,83 (0,05)
		41	23	15	278,9→169,1		
Fluquinconazole	9,25	64	33	15	376→307,1	[M+H] ⁺	0,47 (0,08)
		61	25	15	376→349		
Flutriafol	8,27	66	47	8	302→69,9	[M+H] ⁺	0,02 (0,07)
		66	43	4	302→109		
Heptenofós	8,47	41	19	15	251→127	[M+H] ⁺	0,22 (0,05)
		41	12	15	251→215		
Imazalil	8,20	66	31	18	296,9→158,9	[M+H] ⁺	0,63 (0,08)
		66	25	10	296,9→200		
Imidacloprido	5,4	59	23	15	256,1→209	[M+H] ⁺	0,84 (0,08)
		59	25	15	256,1→175		
Cresoxim metílico	9,56	34	21	15	314→115,9	[M+H] ⁺	0,82 (0,12)
		34	13	15	314→206		
Linuron	8,8	71	25	16	248,9→160	[M+H] ⁺	0,89 (0,02)
		71	23	8	248,9→182		
Malaoxon	7,7	41	17	15	315→127	[M+H] ⁺	0,88 (0,11)
		41	31	15	315→99		
Malationa	9,05	21	11	16	330,9→285	[M+H] ⁺	0,99 (0,11)
		21	17	14	330,9→127		
Metalaxi	8,6	66	19	4	280→220,2	[M+H] ⁺	0,56 (0,05)
		66	15	16	280→248		
Metamidofós	1,96	41	19	15	142→94	[M+H] ⁺	0,50 (0,04)
		36	19	15	142→124		
Metiocarbe	8,38	51	13	15	226,1→169,2	[M+H] ⁺	0,63 (0,04)
		51	23	15	226,1→121		
Metomil	4,54	51	13	15	163,1→88	[M+H] ⁺	0,89 (0,04)
		51	13	15	163,1→106		
Metribuzim	7,49	86	25	20	215→186,9	[M+H] ⁺	0,20 (0,86)
		86	23	10	215→84,1		
Monocrotofós	4,66	56	21	15	224→127	[M+H] ⁺	0,42 (0,04)
		56	17	15	224→98		

Composto	TR (min.)	DP, volts	EP, volts	CXP, volts	Transição (m/z) ^a	Precursor ion (m/z)	Razão entre íons ^b (RSD ^c , %)
Miclobutanil	9,05	39	33	15	289→70	[M+H] ⁺	0,84 (0,04)
		39	39	15	289→125		
Ometoato	3,28	36	29	15	214→124,9	[M+H] ⁺	0,50 (0,03)
		41	35	15	214→109		
Oxiflurofem	10,1	34	23	10	362,1→334	[M+H] ⁺	0,68 (0,09)
		34	23	10	362,1→318		
Paraoxona-metílica	7,05	66	25	15	248→202	[M+H] ⁺	0,30 (0,06)
		44	35	15	248→109		
Pencicuroom	9,9	91	89	10	329→89,4	[M+H] ⁺	0,56 (0,12)
		91	91	10	329→90		
Fentoato	9,5	46	17	15	321→163	[M+H] ⁺	0,70 (0,12)
		46	51	15	321→79		
Pirimicarbe	7,3	43	21	15	239→182,2	[M+H] ⁺	0,86 (0,05)
		26	31	15	239→72,1		
Pirimifós etílico	10,03	31	29	15	334→198,1	[M+H] ⁺	0,42 (0,09)
		51	31	15	334→182,1		
Pirimifós metílico	9,85	61	29	15	306→164	[M+H] ⁺	0,53 (0,09)
		61	43	15	306→108		
Procloraz	9,88	34	17	15	376→308	[M+H] ⁺	0,06 (0,16)
		34	43	15	376→69,9		
Profenofos	10,1	56	25	15	373→302,9	[M+H] ⁺	0,05 (0,10)
		56	43	15	373→97		
Propanil	8,7	62	21	10	218→162	[M+H] ⁺	0,75 (0,04)
		62	37	10	218→127		
Protiofós	10,7	54	27	15	344,9→240,9	[M+H] ⁺	0,21 (0,02)
		56	69	15	344,9→133		
Piraclostrobina	9,8	29	19	15	388→194		0,71 (0,11)
		21	29	15	388→163		
Pirazofós	9,63	61	29	15	374→222	[M+H] ⁺	0,81 (0,12)
		71	43	15	374→194		
Piridafentona	9,23	81	29	10	340→189,1	[M+H] ⁺	0,77 (0,58)
		81	29	10	340→205		
Quinalfós	9,59	36	29	15	299→163	[M+H] ⁺	1,01 (9,96)
		31	29	15	299→163		

Composto	TR (min.)	DP, volts	EP, volts	CXP, volts	Transição (m/z) ^a	Precursor ion (m/z)	Razão entre íons ^b (RSD ^c , %)
Tebuconazole	9,60	41	39	15	308,1→175,1	[M+H] ⁺	0,26 (0,99)
		41	51	15	308,1→125		
Tiametoxam	5,70	76	35	16	202→175	[M+H] ⁺	0,60 (0,04)
		76	45	14	202→131		
Tiametoxam	4,59	61	31	8	291,9→181,1	[M+H] ⁺	0,54 (0,04)
		61	15	12	291,9→181,1		
Tiobencarbe	9,8	61	25	15	258,1→125	[M+H] ⁺	0,24 (0,10)
		39	67	15	258,1→89		
Tiofanato-metilico	7,4	66	25	16	342,9→150,9	[M+H] ⁺	0,44 (0,10)
		66	15	8	342,9→311		
Triclorfom	5,7	86	23	12	256,8→109	[M+H] ⁺	0,61 (0,02)
		86	15	6	256,8→220		
Trifloxistrobina	9,99	39	23	15	409→186,1	[M+H] ⁺	0,46 (0,09)
		39	21	15	409→206		
Triazofós	9,19	66	25	14	313,9→162	[M+H] ⁺	0,26 (0,08)
		66	47	12	313,9→119		
Zoxamida	9,6	66	31	16	335,9→186,9	[M+H] ⁺	0,50 (0,05)
		66	55	18	335,9→158,9		
2,4-D	7,70	-50	-18	-9	218,9→160,9	[M-H] ⁻	0,10 (0,05)
		-50	-38	-7	218,9→124,9		
Fipronil	9,30	-10	-22	-17	434,8→329,8	[M-H] ⁻	0,48 (0,05)
		-10	-38	-17	434,8→249,9		
MCPA	7,95	-45	-20	-17	199→141	[M-H] ⁻	0,32 (0,07)
		-45	-20	-17	199→143		

TR: tempo de retenção; DP: potencial de desaglomeração (em inglês *declustering potencial*) EP: potencial de entrada da cela de colisão (em inglês *entrance potential*); CXP: potencial de saída da cela de colisão (em inglês *collision cell exit potential*) CE: energia de colisão (em inglês *collision cell exit potential*) 10 and -10 vols (ESI+ and ESI-, respectivamente) para todos os analitos; ^aTransição de quantificação de íons em negrito; ^bRazão entre os íons de qualificação e quantificação. O intervalo de tolerância foi definido na faixa de até 30% nas variações das proporções de íons. ^cRSD: desvio padrão relativo, n=30.

Tabela S3. Localização dos pontos de coleta na Unidade Hidrográfica do Alto Rio Jardim.

Ponto de amostragem	Latitude (S) Longitude (W)	nº	Ponto de amostragem	Latitude (S) Longitude (W)
Água subterrânea				
P1	S15°43'19.1" W47°34'23.1"	15	P41	S15°48'37.4" W47°36'45.4"
P4	S15°45'16.2" W47°34'34.8"	16	P46	S15°44'17.8" W47°35'41.2"
P10	S15°48'11.0" W47°35'44.2"	17	P47	S15°47'15.3" W47°33'42.9"
P11	S15°43'29.9" W47°35'38.6"	18	P54	S15°50'11.2" W47°37'44.1"
P12	S15°42'42.3" W47°33'56.3"	19	P55	S15°43'49.4" W47°36'11.7"
P16	S15°45'56.0" W47°34'47.1"	20	P56	S15°42'52.6" W47°34'15.4"
P17	S15°46'22.3" W47°35'38.4"	21	P57	S15°43'18.6" W47°35'10.7"
P18	S15°46'22.1" W47°35'37.9"	22	PZT2	S15°49'46.4" W47°37'56.1"
P20	S15°47'48.4" W47°36'16.8"	23	PZT4	S15°49'48.1" W47°37'57.5"
P24	S15°49'22.7" W47°34'31.1"	24	PZT5	S15°49'49.8" W47°37'55.55"
P25	S15°48'53.7" W47°33'58.5"	25	J8	S15°45'58.7" W47°35'05.1"
P27	S15°49'57.0" W47°33'55.6"	26	PG	S15°46'12.3" W47°35'19.4"
P33	S15°48'15.1" W47°34'18.7"	27	PT	S15°46'44.7" W47°34'25.0"
P38	S15°47'15.3" W47°33'43.1"			
Água superficial				
PS1	S15°44'42.2" W47°35'04.6"	5	PS5	S15°47'30.5" W47°34'14.8"
PS2	S15°46'11.7" W47°35'22.4"	6	PS6	S15°45'53.6" W47°35'35.3"
PS3	S15°49'46.4" W47°33'57.8"	7	PN	S15°43'39.3" W47°33'46.5"
PS4	S15°47'47.8" W47°36'17.7"			

Tabela S4. Resultado do teste de *Cochran*, utilizado para testar a homogeneidade da variância (homocedasticidade).

Composto	Homocedasticidade x Heterocedasticidade	Fator de ponderação
Acefato	Homocedástico	1
Acetamiprido	Heterocedástico	1/x
Aldicarbe	Heterocedástico	1/x
Aldicarbe sulfona	Heterocedástico	1/x
Aldicarbe sulfóxido	Heterocedástico	1/x
Ametrina	Heterocedástico	1/x ²
Atrazina	Heterocedástico	1/x
Atrazina-Desisopropil	Homocedástico	1
Atrazina-Desetil	Homocedástico	1
Atrazina-2-hidroxi	Homocedástico	1
Azoxistrobina	Heterocedástico	1/x ²
Boscalida	Heterocedástico	1/x
Buprofezina	Heterocedástico	1/x
Carbaril	Heterocedástico	1/x
Carbendazim	Heterocedástico	1/x
Carbofurano	Heterocedástico	1/x ²
Carbossulfano-3-hidroxi	Homocedástico	1
Carbosulfan	Heterocedástico	1/y ²
Ciromazina	Homocedástico	1
Clorfenvinfós	Homocedástico	1
Clorpirifós-etil	Heterocedástico	1/x
Clorpirifós-metílico	Heterocedástico	1/x
Cresoxim-metílico	Heterocedástico	1/x
Diazinona	Heterocedástico	1/x
Dichorvos	Heterocedástico	1/x
Dicrotofós	Heterocedástico	1/x ²
Difenoconazol	Heterocedástico	1/x
Dimetoato	Heterocedástico	1/x ²
EPN	Heterocedástico	1/x
Epoconazol	Heterocedástico	1/x
Etiona	Heterocedástico	1/x
Fenitrotiona	Heterocedástico	1/x
Fenpiroximato	Heterocedástico	1/x
Fenproprina	Heterocedástico	1/x
Fentiona	Heterocedástico	1/x
Fentoato	Heterocedástico	1/x
Fipronil	Heterocedástico	1/x
Fluquinconazol	Heterocedástico	1/x

Composto	Homocedasticidade x Heterocedasticidade	Fator de ponderação
Flutriafol	Heterocedástico	1/x
Heptenofós	Heterocedástico	1/x
Imazalil	Homocedástico	1
Imidacloprido	Heterocedástico	1/x
Linuron	Heterocedástico	1/x
Malaoxon	Heterocedástico	1/x
Malationa	Homocedástico	1
MCPA	Heterocedástico	1/x
Metalaxi	Homocedástico	1
Metamidofós	Heterocedástico	1/x
Metiocarbe	Heterocedástico	1/x
Metomil	Heterocedástico	1/x
Metribuzim	Heterocedástico	1/x
Miclobutanil	Heterocedástico	1/x
Monocrotofós	Homocedástico	1
Ometoato	Heterocedástico	1/x
Oxiflurofem	Heterocedástico	1/x
Paraoxona-metílica	Homocedástico	1
Pencicurom	Heterocedástico	1/x
Piraclostrobina	Homocedástico	1
Pirazofós	Homocedástico	1
Piridafentiona	Homocedástico	1
Pirimicarbe	Homocedástico	1
Pirimifós-etílico	Homocedástico	1
Pirimifós-metílico	Heterocedástico	1/x
Procloraz	Homocedástico	1
Profenofos	Homocedástico	1
Propanil	Heterocedástico	1/x
Protiofós	Homocedástico	1
Quinalfós	Heterocedástico	1/x
Tebuconazol	Heterocedástico	1/x
Tiabendazol	Heterocedástico	1/x
Tiametoxan	Heterocedástico	1/x
Tiobencarbe	Heterocedástico	1/x
Tiofanato-metílico	Homocedástico	1
Triazofós	Heterocedástico	1/y ²
Triclorfom	Heterocedástico	1/x
Trifloxistrobina	Homocedástico	1
Zoxamida	Heterocedástico	1/x
2,4-D	Homocedástico	1

Tabela S5. Avaliação do efeito matriz, % (n=6).

Composto	N1	N2	N3	N4	N5
Acefato	12,9	-6,7	4,5	14,4	2,1
Acetamiprido	14,1	8,6	3,4	13,2	4,9
Aldicarbe	3,7	-10,3	-2,0	9,8	-0,8
Aldicarbe sulfona	10,3	8,4	8,5	1,7	1,5
Aldicarbe sulfóxido	14,7	-2,3	0,7	3,2	-4,1
Ametrina	12,7	1,0	2,6	2,9	1,4
Atrazina - Desetil	8,6	6,3	7,7	11,3	5,1
Atrazina	5,0	3,9	4,8	1,2	2,9
Atrazina - Desisopropil	9,5	7,2	8,3	11,9	3,0
Atrazina-2-hidroxi	7,6	5,2	11,6	13,2	7,1
Azoxistrobina	-5,4	2,7	7,1	-0,6	-0,7
Boscalida	3,9	-1,8	2,0	9,4	3,3
Buprofezina	5,7	9,7	12,8	1,2	6,1
Carbaril	12,0	2,0	10,2	8,7	4,3
Carbendazim	8,4	6,2	4,2	-3,6	-4,6
Carbofurano	5,5	6,3	7,7	2,2	4,6
Carbossulfano-3-hidroxi	3,7	10,7	7,2	9,1	5,0
Carbosulfano	5,6	-9,3	-5,7	-6,2	-11,8
Clorfenvinfós	-13,2	-5,5	-13,6	-0,6	11,7
Clorpirifós-etil	13,8	10,4	2,9	8,7	1,7
Clorpirifós-metil	3,5	0,8	3,5	-9,3	-1,4
Ciromazina	14,9	11,4	9,5	13,7	5,6
Diazinona	6,3	12,1	-5,7	8,2	7,5
Diclorvos	9,8	-5,4	-6,2	-13,5	2,3
Dicrotofós	14,1	8,6	6,0	6,5	4,4
Difenoconazol	8,0	8,1	7,3	1,5	10,3
Dimetoate	7,4	10,5	5,7	1,7	8,0
EPN	-2,0	2,0	11,1	9,8	3,5
Epoxiconazol	-3,2	-10,5	-5,5	-1,3	-1,9
Etiona	9,4	-6,4	14,8	12,5	3,5
Fenitrotona	-6,1	-2,3	2,6	5,3	1,8
Fenpropratrina	13,7	7,9	1,7	9,8	6,3
Fenpiroximato	10,5	7,8	10,7	8,6	1,0
Fention	-9,7	-10,6	-3,3	-9,8	0,8
Fluquinconazole	-9,7	1,3	-3,8	-3,1	12,5
Flutriafol	14,2	2,9	4,1	13,7	9,5
Heptenofós	3,6	8,8	1,6	10,3	1,4
Imazalil	7,8	3,6	7,4	10,8	8,1
Imidacloprido	13,9	0,4	5,6	13,4	7,9
Cresoxim metílico	-14,4	-1,2	4,2	5,1	3,8

Composto	N1	N2	N3	N4	N5
Linuron	6,4	-1,1	3,0	9,5	4,2
Malaoxon	2,2	-3,8	14,4	7,0	4,2
Malationa	12,9	9,4	3,6	10,3	12,4
Metalaxi	9,1	0,4	2,4	5,0	5,3
Metamidofós	11,3	5,2	7,3	11,4	2,9
Metiocarbe	7,3	-2,2	1,2	2,4	3,9
Metomil	8,9	6,5	8,2	14,1	7,7
Metribuzim	-2,6	-12,7	0,2	-14,2	-1,9
Monocrotofós	9,0	8,3	6,0	-1,1	5,7
Miclobutanil	-1,3	-7,6	-0,4	12,3	0,7
Ometoato	7,4	5,8	11,2	11,2	4,9
Oxiflurofem	0,9	12,6	14,4	-5,3	6,1
Paraoxona-metíllica	9,2	12,6	9,0	11,2	11,0
Pencicuum	2,9	3,4	5,0	12,9	2,2
Fentoato	9,1	-2,1	-7,8	-12,9	-0,5
Pirimicarbe	10,8	1,0	7,5	9,6	11,6
Pirimifós etílico	7,9	13,4	6,8	2,3	11,7
Pirimifós metílico	14,8	-2,0	-3,7	6,7	-1,2
Procloraz	9,0	1,2	-1,4	-10,9	0,2
Profenofos	10,1	6,0	11,1	14,3	6,3
Propanil	2,5	-0,5	2,8	9,1	4,2
Protiofós	7,6	6,5	1,8	-7,8	8,2
Piraclostrobina	8,9	6,1	-12,0	6,4	1,2
Pirazofós	-11,1	-9,7	13,2	12,6	13,1
Piridafentiona	-14,4	3,2	7,9	1,6	-0,1
Quinalfós	5,5	-5,2	3,9	10,7	2,7
Tebuconazol	-1,8	-1,4	-2,1	12,8	7,5
Tiabendazol	-11,8	-0,9	13,5	5,5	6,5
Tiametoxam	12,7	4,5	8,4	14,0	5,3
Tiobencarbe	-3,3	14,8	8,6	6,3	5,6
Tiofanato-metílico	-5,5	5,0	11,9	10,5	11,8
Triclorfom	3,1	3,3	12,7	12,8	-3,5
Trifloxistrobina	-13,0	-5,6	6,3	5,9	5,3
Triazofós	-4,0	-4,8	5,7	-1,9	-3,0
Zoxamida	-6,6	1,6	-3,5	2,1	1,2
2,4-D	12,5	9,4	4,2	-4,6	5,6
Fipronil	11,0	-12,0	1,0	-2,2	-5,3
MCPA	1,8	9,5	1,8	12,3	6,0

Tabela S6. Recuperação, repetibilidade (RSD%) e precisão intermediária (RSD%) para 78 agrotóxicos em amostras de água liofilizada e fortificada cinco níveis de fortificação (em $\mu\text{g L}^{-1}$).

Recuperação: ■ 70 – 100% ■ 30 - 70% ■ <30% ■ >120%

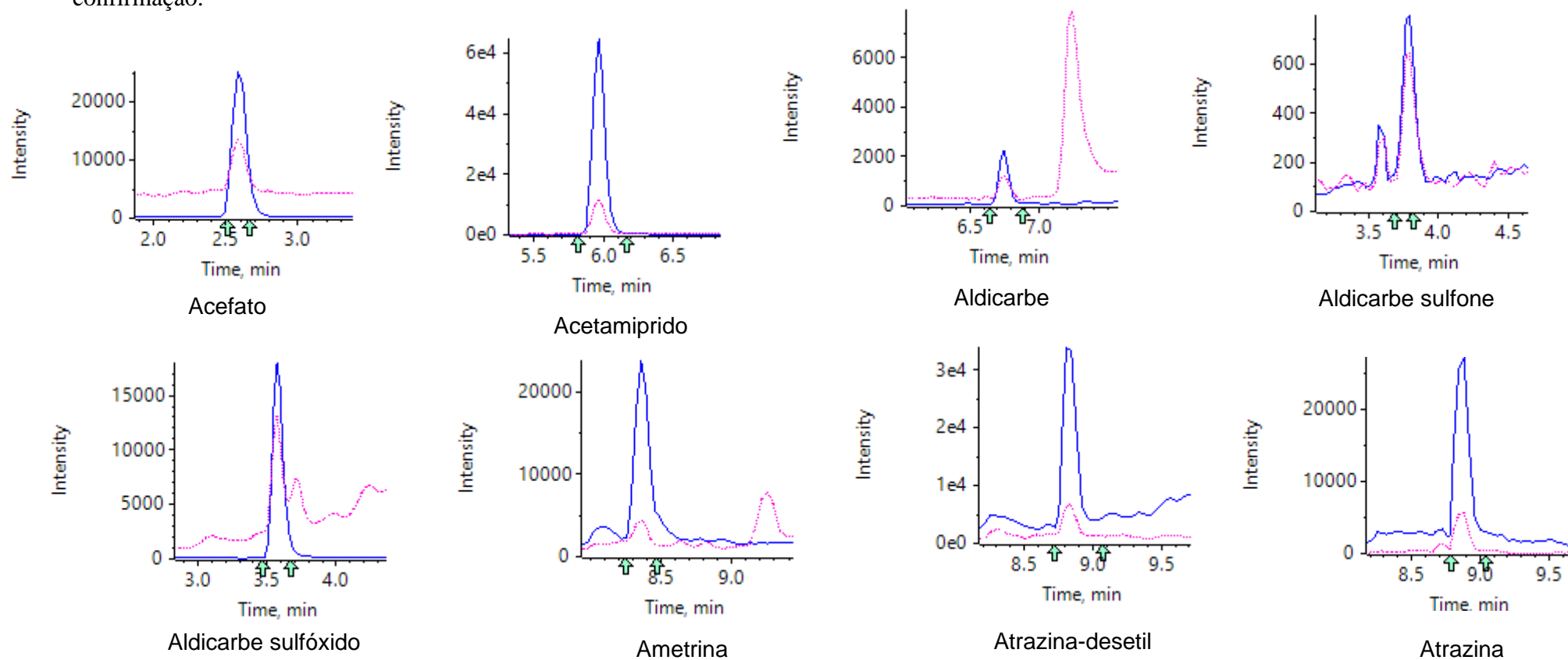
Composto	Recuperação (%) (n=3)					Repetibilidade (RSD, %) (n = 3)					Precisão Intermediária (RSD, %) (n = 6)				
	N1	N2	N3	N4	N5	N1	N2	N3	N4	N5	N1	N2	N3	N4	N5
Acefato	100	93	93	90	90	10,0	1,6	3,0	7,2	8,2	14,5	10,4	4,0	5,3	8,0
Acetamiprido	91	93	94	86	92	4,6	3,2	0,6	0,5	7,8	11,3	7,6	3,7	6,8	11,4
Aldicarbe	28	15	32	21	28	12,0	44,2	10,6	17,9	3,3	110,6	49,1	37,9	15,0	73,1
Aldicarbe sulfona	43	44	45	48	48	3,5	1,5	0,5	7,8	9,7	15,3	4,0	8,5	12,5	15,0
Aldicarbe sulfóxido	56	64	54	56	58	17,8	3,4	11,3	11,1	11,6	12,3	15,1	14,5	10,2	11,9
Ametrina	38	49	54	54	42	12,3	7,1	6,9	5,9	3,9	12,8	8,5	11,6	17,2	7,7
Atrazina - Desetil	77	70	75	73	71	14,6	10,5	2,1	3,4	4,6	11,7	8,3	10,3	7,7	16,5
Atrazina	47	47	49	42	42	17,2	16,7	3,9	15,9	2,8	16,0	14,4	4,5	12,3	12,2
Atrazina - Desisopropil	82	85	83	79	82	4,6	1,7	2,8	2,3	3,6	6,6	9,6	6,2	7,2	13,1
Atrazina-2-hidroxi	90	100	99	89	86	2,6	5,1	1,6	4,2	0,6	10,6	6,5	2,3	8,2	9,7
Azoxistrobina	84	85	80	80	78	5,0	4,4	8,1	6,9	10,9	3,3	3,0	6,1	4,7	10,8
Boscalida	56	60	57	56	52	8,1	4,0	11,0	8,7	3,6	6,4	7,2	10,7	7,1	9,3
Buprofezina	28	28	27	28	22	19,0	18,4	5,6	13,1	2,5	34,7	25,2	8,8	29,1	11,8
Carbaril	45	48	52	41	41	3,0	6,0	3,9	6,0	6,8	3,0	8,8	5,3	9,3	6,1
Carbendazim	657	1832	752	902	736	16,4	5,3	2,0	5,2	6,6	21,0	4,0	8,6	12,7	15,0
Carbofurano	36	36	46	44	44	13,7	4,5	7,4	11,7	5,1	15,5	15,3	5,6	8,3	8,8
Carbossulfano-3-hidroxi	89	83	84	80	88	8,9	7,6	3,9	7,5	7,0	7,5	7,5	6,3	5,0	9,9
Carbosulfano	22	28	24	28	23	8,8	9,5	3,4	16,3	11,8	42,0	24,8	18,5	25,8	16,3

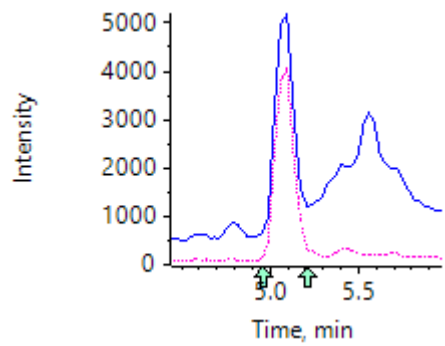
Composto	Recuperação (%) (n=3)					Repetibilidade (RSD, %) (n = 3)					Precisão Intermediária (RSD, %) (n = 6)				
	N1	N2	N3	N4	N5	N1	N2	N3	N4	N5	N1	N2	N3	N4	N5
Clorfenvinfós	46	45	43	45	40	8,3	2,2	5,7	8,9	6,8	5,5	3,4	4,4	14,2	8,3
Clorpirifós-etil	3	6	5	4	3	16,6	29,5	67,2	44,0	26,7	43,1	59,6	47,8	52,1	21,0
Clorpirifós-metil	0	0	1	1	1	0,0	0,0	8,8	75,5	40,0	0,0	0,0	55,9	113,5	43,1
Ciromazina	91	97	94	86	86	3,0	1,2	4,7	1,3	4,1	5,8	8,0	3,5	5,7	6,3
Diazinona	16	28	19	13	15	20,3	12,8	39,6	34,9	8,7	24,7	37,8	25,4	32,7	12,7
Diclorvos	10	15	14	8	13	10,8	10,3	35,5	19,8	12,9	47,7	40,2	43,0	34,1	13,6
Dicrotofós	48	53	54	59	55	12,7	1,9	4,3	14,6	4,6	12,4	14,4	10,0	15,3	7,6
Difenoconazol	54	62	54	61	56	7,4	2,7	1,3	4,1	4,5	13,8	5,0	15,6	6,3	6,1
Dimetoato	71	72	79	73	71	3,6	5,2	14,9	5,3	9,5	5,1	3,8	9,4	4,5	7,3
EPN	27	30	29	25	21	11,4	1,8	3,6	16,9	4,7	18,1	17,1	17,2	18,3	9,9
Epoxiconazol	44	43	44	40	48	5,9	9,0	7,7	12,2	11,9	5,7	8,4	8,1	13,2	10,0
Etiona	28	28	26	25	20	9,6	7,8	11,2	16,4	8,1	19,4	17,2	11,4	16,9	16,1
Fenitrotona	4	9	18	15	10	8,6	20,0	6,9	11,0	4,9	38,8	30,5	30,7	30,0	20,4
Fenpropatrina	4	6	4	4	2	110,5	7,4	57,0	39,3	21,0	88,9	40,8	43,2	35,8	36,3
Fenproximate	33	34	37	36	32	12,0	6,8	9,0	12,5	9,8	16,4	12,1	7,4	18,8	8,5
Fentiona	2	5	7	5	9	117,2	35,1	11,5	37,8	13,1	155,6	64,3	29,8	56,2	31,6
Fluquinconazol	25	29	28	29	23	9,2	1,3	5,1	5,2	7,7	8,2	9,3	14,2	10,5	6,2
Flutriafol	88	83	76	83	87	4,5	5,3	4,0	8,1	9,3	4,9	6,2	7,0	7,7	11,7
Heptenofós	4	5	7	4	4	11,2	11,6	42,6	32,1	39,2	110,5	87,4	41,3	26,7	30,0
Imazalil	45	41	45	49	52	8,1	7,2	10,6	9,9	4,5	6,6	8,6	13,1	8,2	3,1
Imidacloprido	89	91	90	82	88	2,0	6,2	6,8	3,0	11,0	5,9	5,7	5,3	6,6	7,3
Cresoxim metílico	38	33	35	36	35	3,2	5,4	5,0	7,0	7,5	8,6	4,3	9,2	6,4	12,2

Composto	Recuperação (%) (n=3)					Repetibilidade (RSD, %) (n = 3)					Precisão Intermediária (RSD, %) (n = 6)				
	N1	N2	N3	N4	N5	N1	N2	N3	N4	N5	N1	N2	N3	N4	N5
Linuron	43	49	51	43	41	9,6	9,6	7,0	13,1	11,8	7,1	13,9	8,5	10,5	10,5
Malaoxon	12	14	12	15	13	34,7	16,8	28,3	34,5	5,8	60,8	15,5	20,6	29,0	18,7
Malationa	16	18	16	16	20	14,4	15,4	9,9	20,1	20,9	111,1	47,8	11,3	16,0	27,2
Metalaxil	83	82	78	76	87	5,2	2,2	8,0	7,4	4,9	7,9	5,0	6,3	6,1	10,1
Metamidofós	20	16	16	21	18	46,2	16,8	30,1	44,6	5,7	83,7	24,2	18,9	29,6	12,3
Metiocarbe	38	40	46	32	35	7,5	13,6	4,3	1,5	13,2	10,4	14,7	3,9	16,4	10,7
Metomil	80	81	83	78	81	7,8	7,8	5,6	6,1	8,3	9,1	6,5	5,3	5,4	9,4
Metribuzim	47	46	49	47	43	12,7	13,3	4,0	8,8	5,0	13,1	14,1	5,5	11,1	12,9
Monocrotofós	45	47	47	45	54	6,5	11,3	8,2	9,1	8,0	9,2	15,7	7,5	12,7	10,4
Miclobutanil	57	45	48	53	54	4,6	6,8	7,9	10,8	6,9	8,1	14,6	11,2	7,8	5,1
Ometoato	49	55	48	50	52	7,8	4,9	6,9	11,1	9,6	3,2	9,8	7,3	3,2	5,4
Oxiflurofem	21	26	27	19	15	28,1	10,1	25,3	5,3	15,1	63,7	13,7	18,2	22,9	28,4
Paraoxona-metílica	22	19	18	17	16	5,2	5,9	22,2	35,1	9,7	40,5	25,6	14,7	23,4	11,5
Pencicuron	46	49	51	45	43	9,7	4,2	6,5	6,0	4,0	11,9	9,8	14,8	8,1	9,7
Fentoato	23	28	27	23	21	17,4	10,8	13,1	12,9	7,2	47,8	25,2	12,0	17,0	8,6
Pirimicarbe	51	58	61	53	45	16,0	8,8	1,8	9,3	4,3	14,5	7,5	1,6	6,4	17,6
Pirimifós-etílico	25	23	24	20	13	20,8	15,2	21,1	18,3	27,8	74,5	19,2	23,0	21,3	21,5
Pirimifós-metílico	17	17	15	14	11	22,9	20,0	5,5	14,3	8,9	33,5	20,8	15,2	16,2	30,0
Procloraz	44	51	45	51	50	16,3	5,9	13,4	15,9	11,0	11,0	8,9	18,0	12,5	9,9
Profenofós	17	15	17	17	13	28,8	15,0	21,9	55,4	26,3	60,8	27,1	21,0	45,1	19,6
Propanil	49	55	55	57	46	11,8	15,9	13,5	15,5	4,3	11,9	13,0	12,9	11,6	12,6
Protiofós	7	6	7	5	3	25,4	12,4	15,3	29,2	10,0	57,2	49,9	27,9	18,4	21,4
Piraclostrobina	44	41	51	55	44	11,9	12,4	12,1	6,6	6,0	11,8	14,4	10,9	9,4	16,7

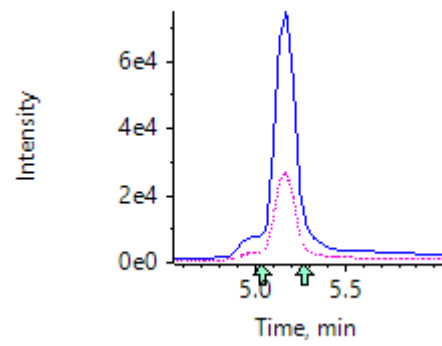
Composto	Recuperação (%) (n=3)					Repetibilidade (RSD, %) (n = 3)					Precisão Intermediária (RSD, %) (n = 6)				
	N1	N2	N3	N4	N5	N1	N2	N3	N4	N5	N1	N2	N3	N4	N5
Pirazofós	54	55	52	56	39	9,2	6,3	8,6	18,6	11,9	10,4	10,5	9,1	13,1	16,3
Piridafentiona	62	57	64	61	61	10,0	3,9	8,2	3,2	5,4	11,8	9,9	6,4	9,8	8,8
Quinalfós	29	29	30	25	23	3,2	20,4	10,8	24,4	8,7	42,9	22,9	8,1	17,3	7,3
Tebuconazol	52	48	59	70	61	12,8	9,7	4,4	10,5	6,6	10,2	17,5	9,5	9,0	9,4
Tiabendazol	90	85	77	84	92	6,4	1,8	7,2	8,1	16,1	7,0	2,0	8,9	5,4	12,7
Tiametoxam	93	94	87	83	82	2,8	5,9	6,7	1,2	1,5	8,0	9,9	7,2	8,2	8,3
Tiobencarbe	18	15	14	12	10	35,4	36,0	15,7	3,1	15,3	92,3	37,6	10,9	22,2	13,6
Tiofanato-metilico	3	11	13	15	14	51,2	16,6	24,1	35,3	9,5	69,8	27,0	31,9	23,5	10,9
Triclorfom	17	15	14	13	14	22,2	18,3	7,6	40,4	21,8	65,1	17,5	13,2	25,6	21,2
Trifloxistrobina	38	40	48	37	44	17,9	14,4	7,8	6,0	6,7	15,9	14,1	18,9	10,6	12,8
Triazofós	51	51	47	41	42	15,9	15,8	15,8	12,4	10,7	14,5	13,8	10,8	10,1	11,5
Zoxamida	56	50	51	49	59	13,1	9,7	5,0	15,4	3,7	12,0	8,9	7,1	12,4	12,8
2,4-D	84	99	98	85	87	0,7	9,2	3,4	6,1	2,1	2,6	11,7	4,3	8,1	5,7
Fipronil	43	47	53	55	50	11,4	14,8	9,0	8,9	12,3	12,3	11,8	12,9	11,3	10,8
MCPA	93	97	93	89	93	4,6	1,6	0,4	2,2	5,8	10,3	5,1	5,5	12,1	10,7

Figura S1. Cromatograma da extração de íons da amostra de água branco liofilizada e fortificada no nível 1 da curva analítica (utilizada no teste do efeito matriz) para cada um dos compostos 78 compostos inseridos no método. Em azul para pico utilizado na quantificação em rosa para confirmação.

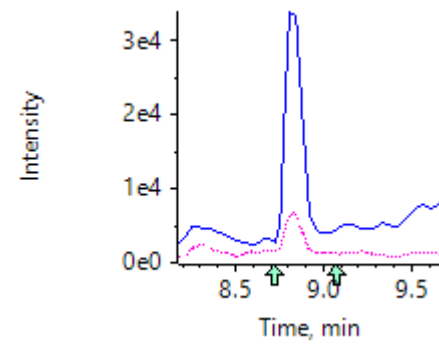




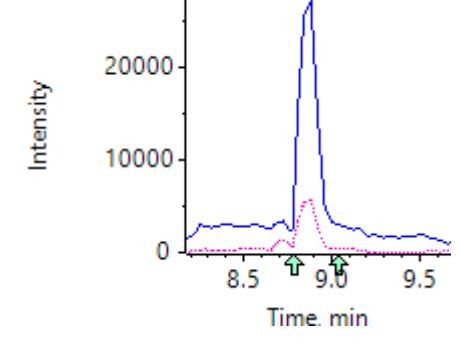
Atrazina-desisopropil



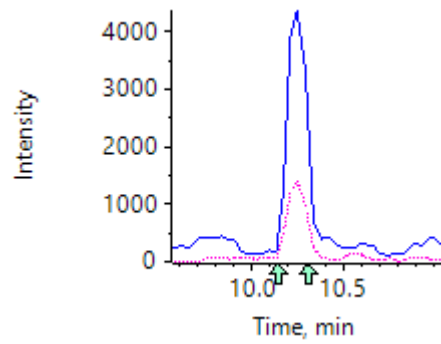
Atrazina-2-hidróxi



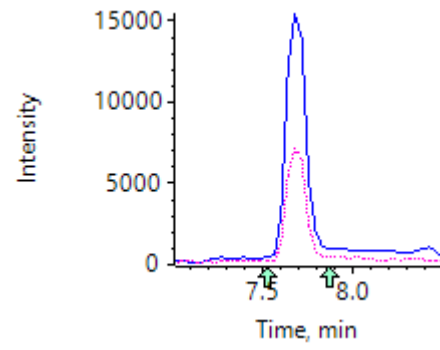
Azoxistrobina



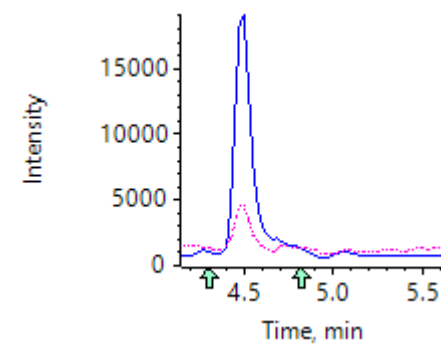
Boscalida



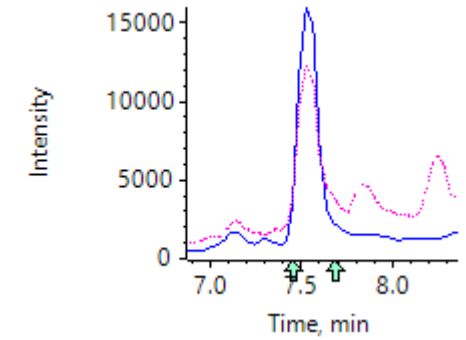
Buprofezina



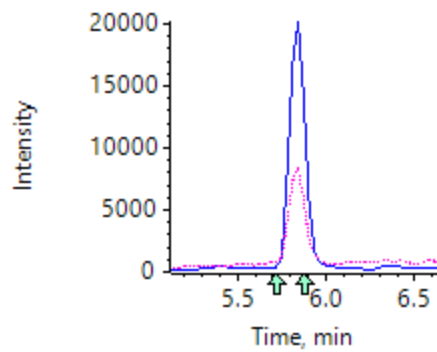
Carbaril



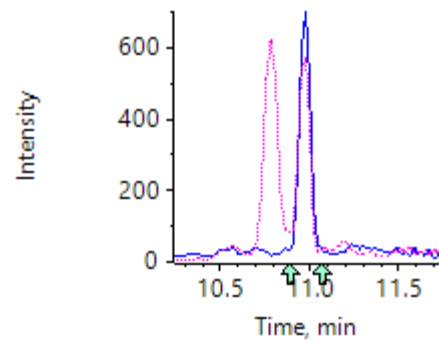
Carbendazim



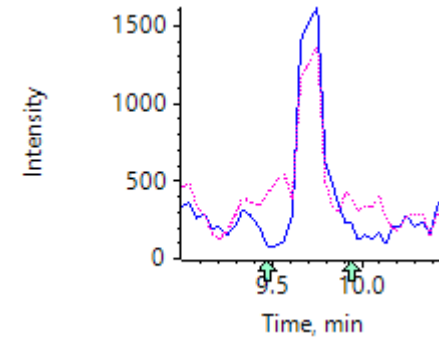
Carbofurano



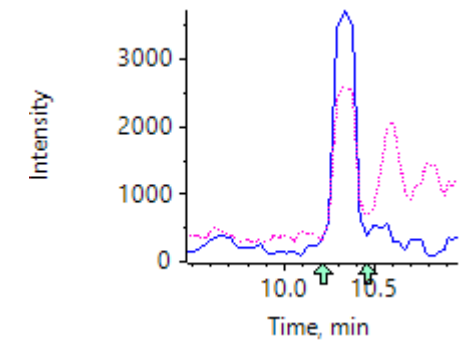
Carbofurano-3-hidróxi



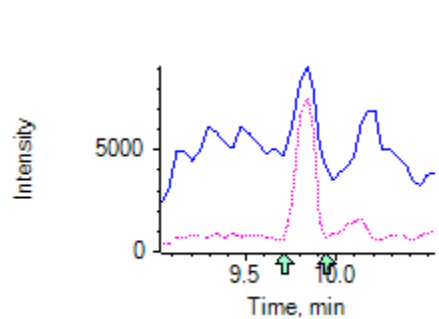
Carbosulfano



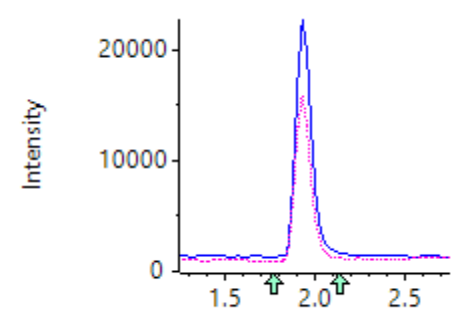
Clorfenvinfós



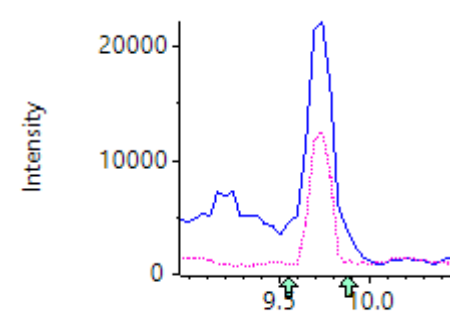
Clorpirifós-etil



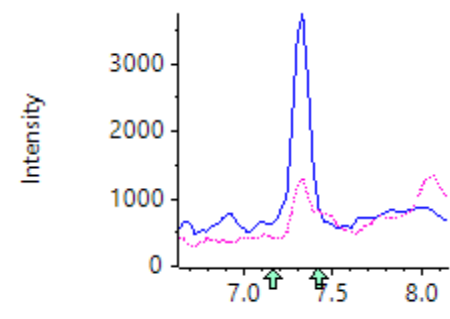
Clorpirifós-metil



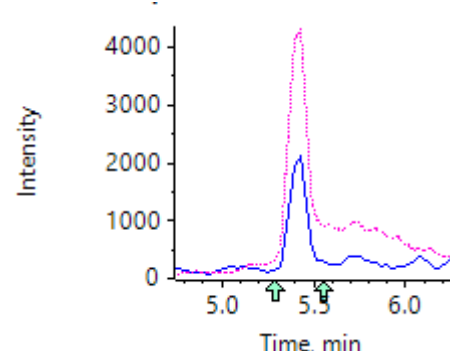
Ciromazina



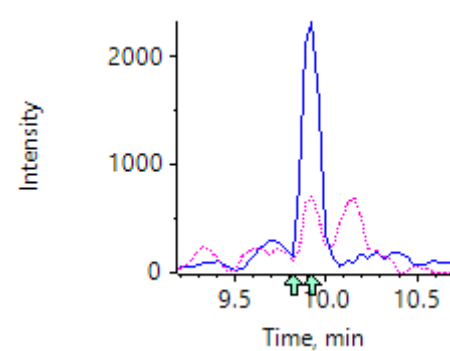
Diazinona



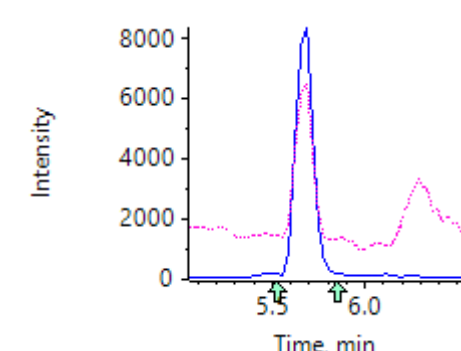
Diclorvós



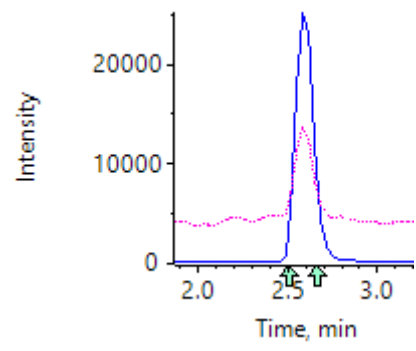
Dicrotofós



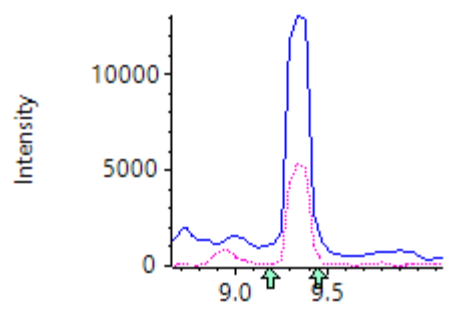
Difenoconazol



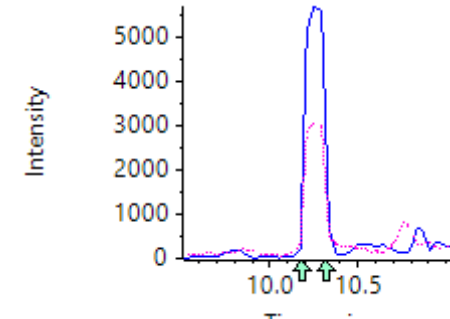
Dimetoato



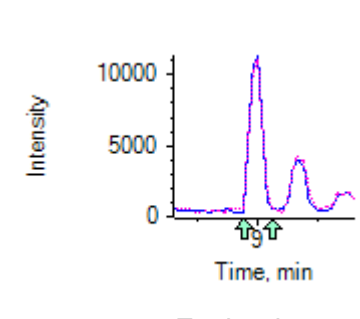
EPN



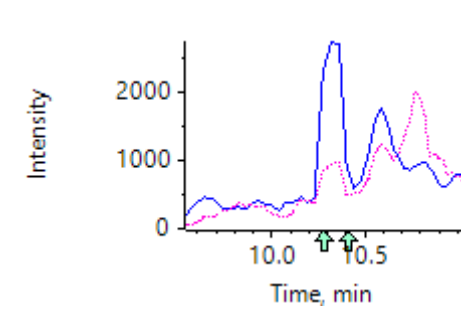
Epoxiconazol



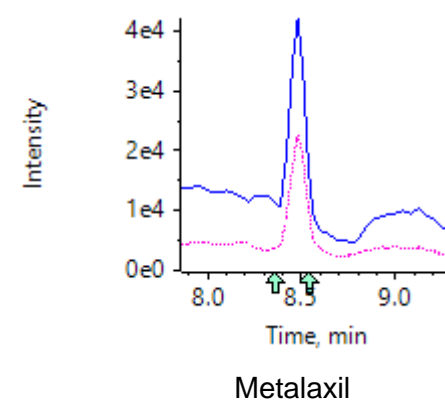
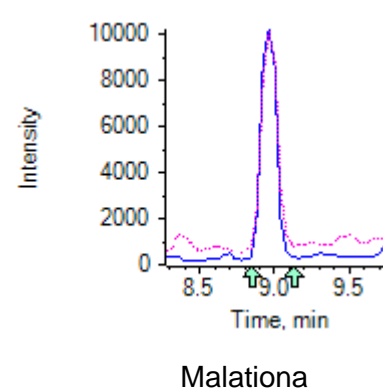
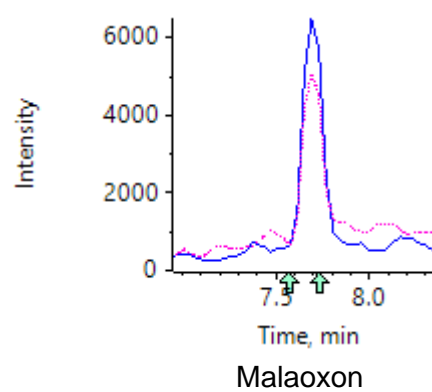
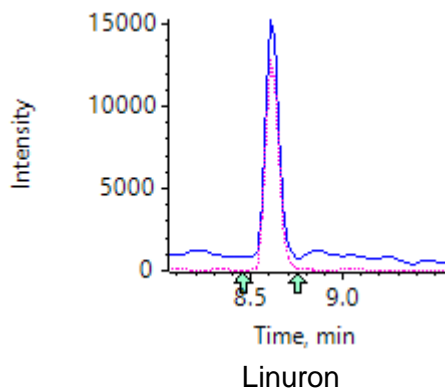
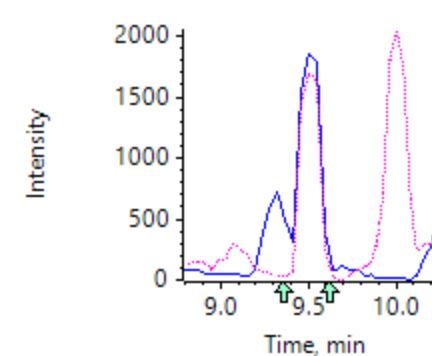
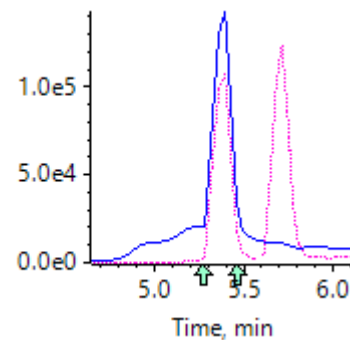
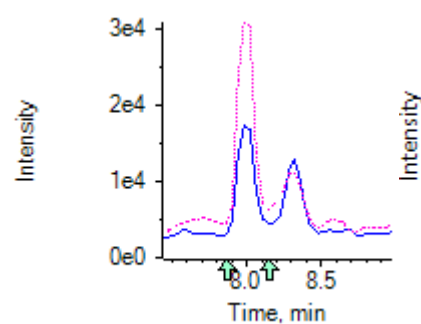
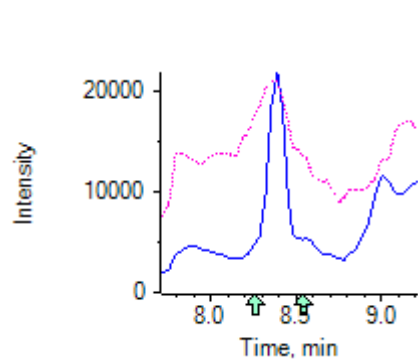
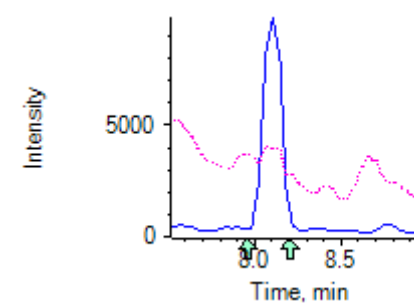
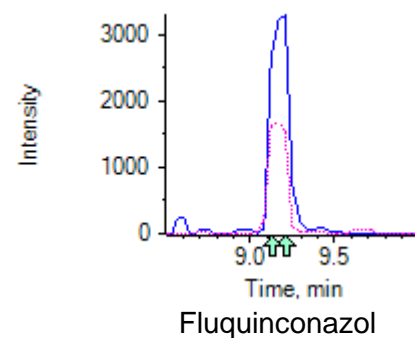
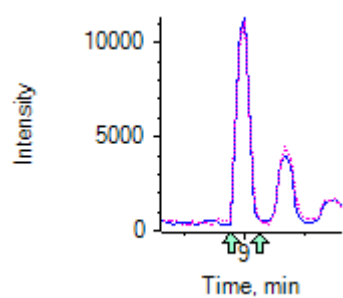
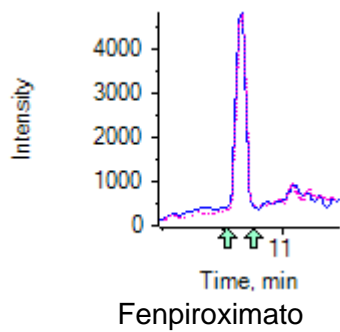
Etiona

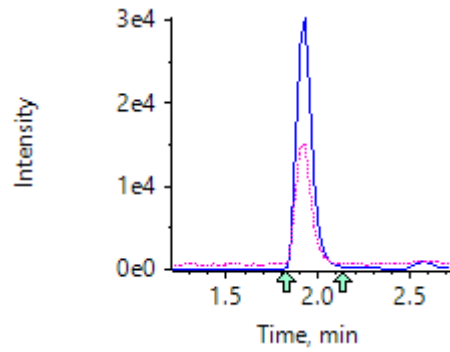


Fenitrotiona

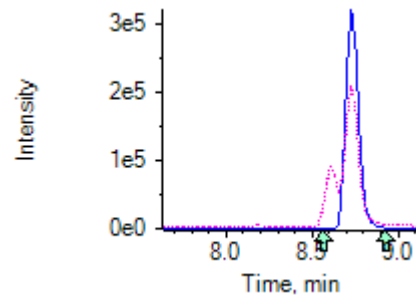


Fenpropatrina

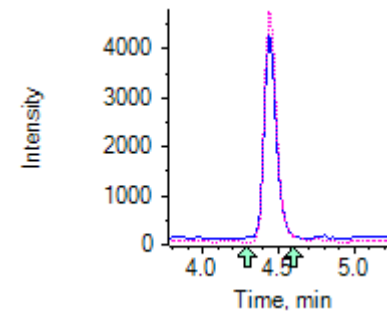




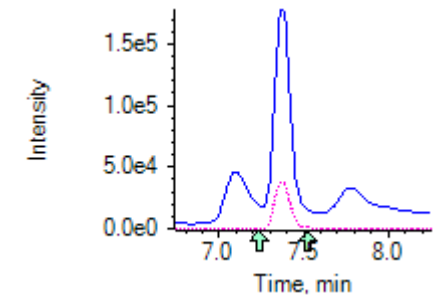
Metamidofós



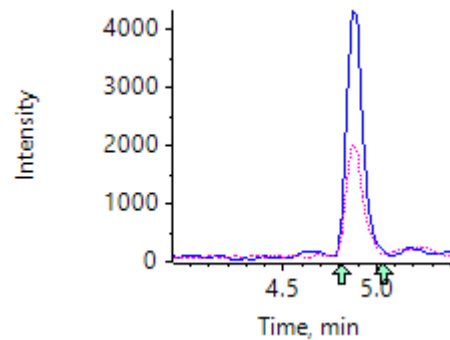
Metiocarbe



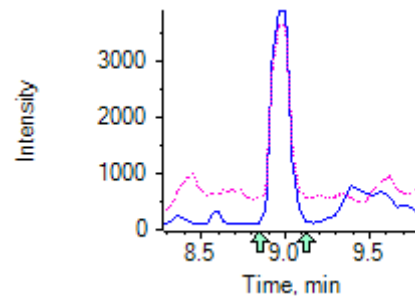
Metomil



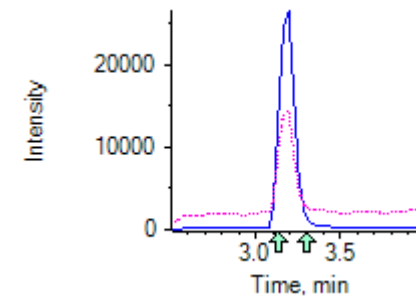
Metribuzim



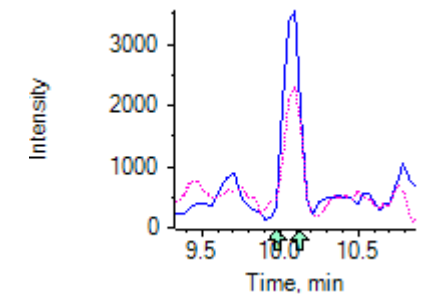
Monocrotofós



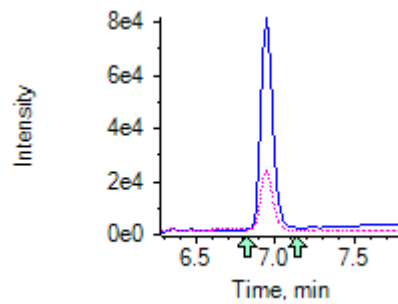
Miclobutanil



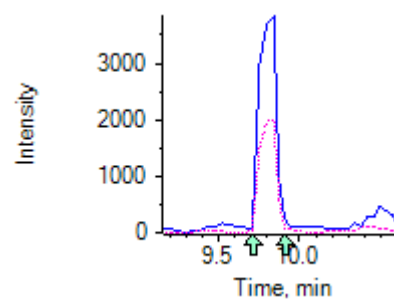
Ometoato



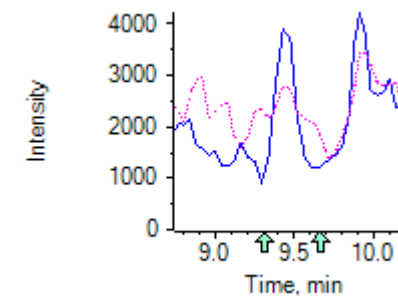
Oxifluorfen



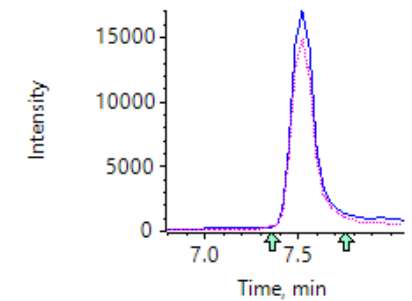
Paraoxona-metílica



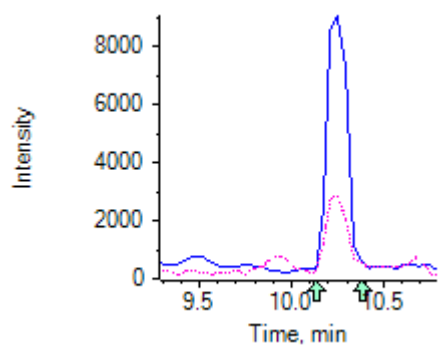
Pencicuron



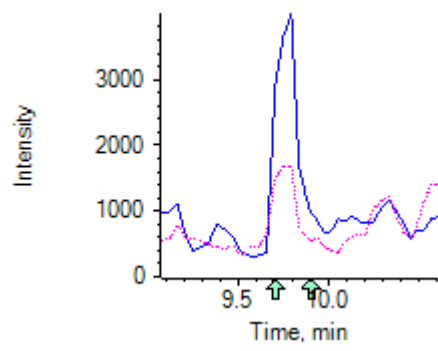
Fentoato



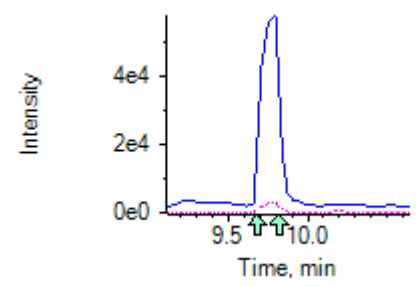
Pirimicarbe



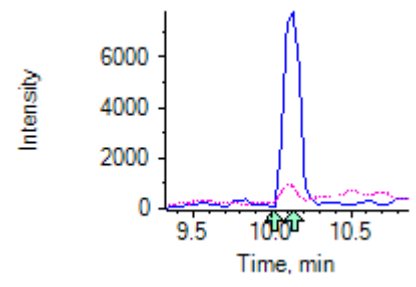
Pirimifós-etílico



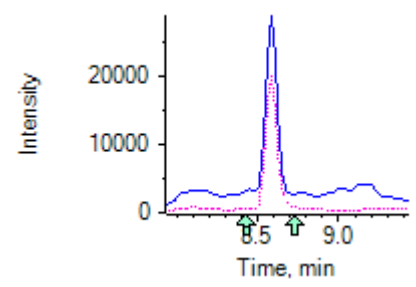
Pirimifós-metílico



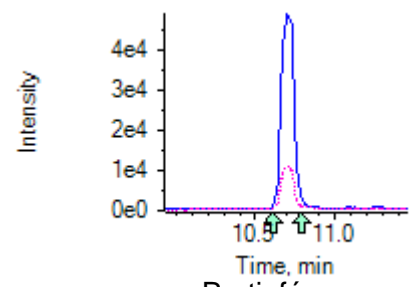
Procloraz



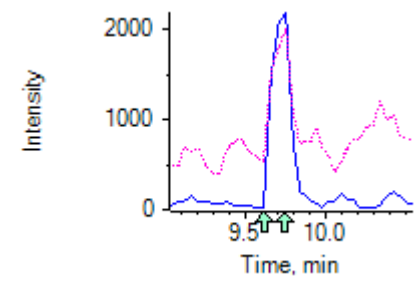
Profenofós



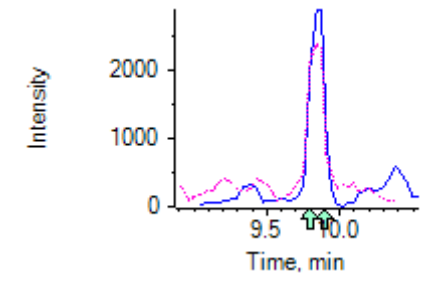
Propanil



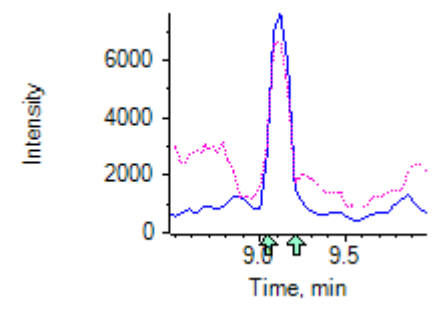
Protiofós



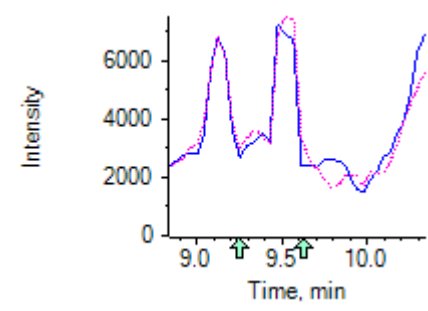
Piraclostrobina



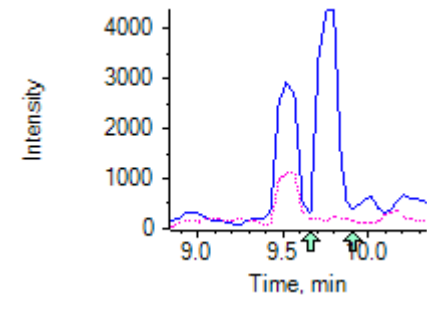
Pirazofós



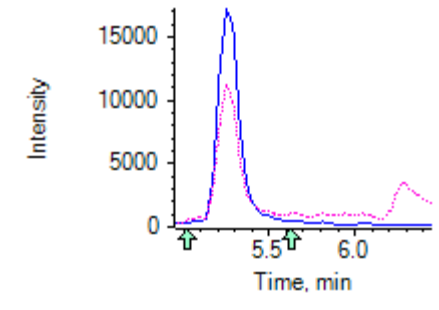
Piridafentiona



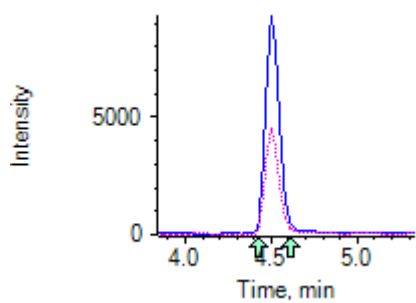
Quinalfós



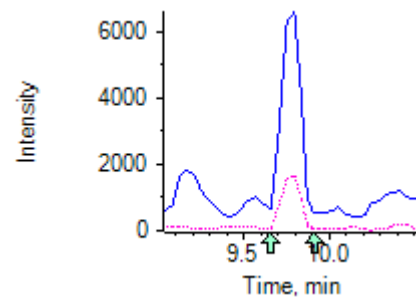
Tebuconazol



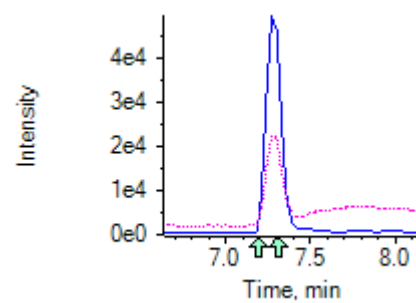
Tiabendazol



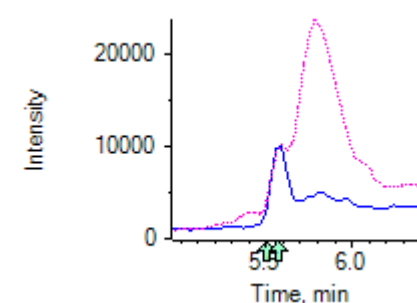
Tiametoxam



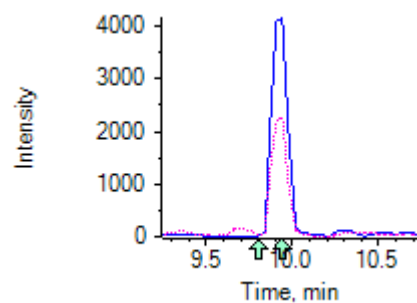
Tiobencarbe



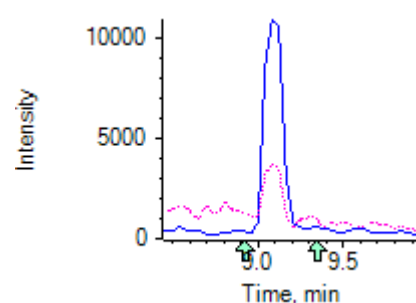
Tiofanato-metil



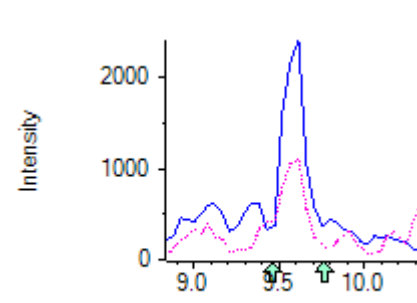
Triclorfom



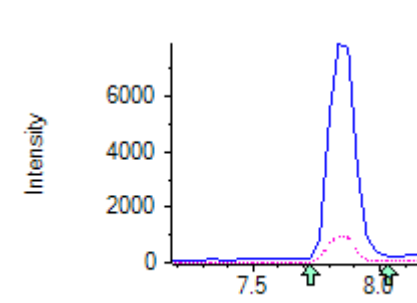
Trifloxistrobina



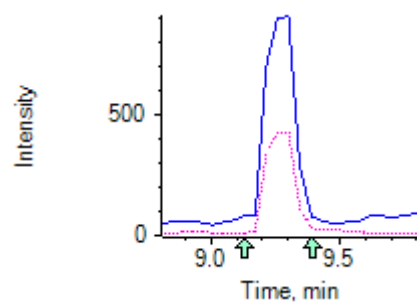
Triazofós



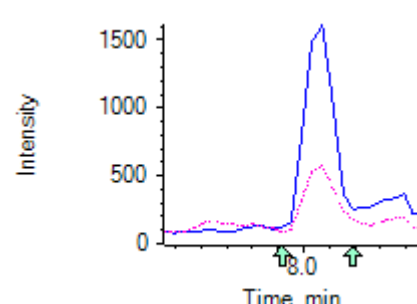
Zoxamida



2,4-D



Fipronil



MCPA

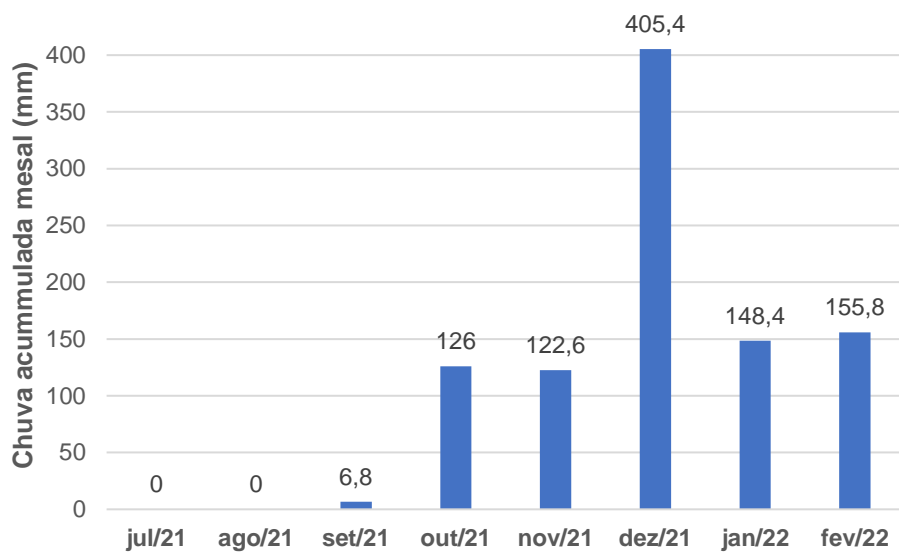


Figura S2. Valores mensais de precipitação total acumulada (mm) de julho de 2021 a fevereiro de 2022 obtidos da estação de monitoramento da Cooperativa Agropecuária da Região do Distrito Federal (COOPADF - A047/ S -16°12'.22.2"; W – 47°55'74.7) Fonte: INMET, 2022.

A



B



Figura S3. (A) Amostras durante o processo de liofilização. (B) Tubo Falcon com amostra liofilizada.