MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
INSTITUTO DE SAÚDE COLETIVA/DEPARTAMENTO DE SAÚDE COLETIVA
NÚCLEO DE ESTUDOS AMBIENTAIS E SAÚDE DO TRABALHADOR

RELATÓRIO TÉCNICO

Projeto: Promoção da Agroecologia e Avaliação da Contaminação por Agrotóxicos em Áreas de Proteção Ambiental na Bacia do Alto Paraguai – APA Estadual Nascentes do Rio Paraguai

Equipe:
Profa. Dra. Débora F. Calheiros – bióloga, Embrapa Pantanal/ISC-UFMT (coordenadora)
Prof. Dr. Wanderlei A. Pignati – médico, ISC-UFMT
Profa. Dra. Alexandra P. Pinho – bióloga, UFMS
MSc. Francco A. N. de Souza e Lima – biólogo, IF-MT
Bel. Jonas Santos – engenheiro ambiental, UFMT
Bel. Jacildo de Siqueira Pinho – biólogo, SES/MT
Bel. Eduardo R. Rosa – engenheiro agrônomo, ArcPlan

Introdução

A Área de Proteção Ambiental Estadual Nascentes do Rio Paraguai (APA Paraguai) é uma Unidade de Conservação de Uso Sustentável, conforme o Sistema Nacional de Conservação da Natureza (SNUC - Lei nº 9.985, de 18 de julho de 2000). Segundo o conceito do SNUC, Área de Proteção Ambiental é uma *área dotada de atributos naturais, estéticos e culturais importantes para a qualidade de vida e o bem-estar das populações humanas. Geralmente, é uma área extensa, com o objetivo de proteger a diversidade biológica, ordenar o processo de ocupação humana e assegurar a sustentabilidade do uso dos recursos naturais. É constituída por terras públicas e privadas*[1].

A APA Paraguai pertencente à Amazônia Legal, incluída no Bioma Cerrado, apresentando fitofisionomia de cerca de 56% de Savana-Floresta Estacional e aproximadamente 44% de Savana, inserida nos municípios de Diamantino e Alto Paraguai, em Mato Grosso, numa área de 77.743,5 ha e perímetro de 182.241,33 m (Figura 1). Foi criada pelo Decreto Estadual Nº. 7596 de 19 de maio de 2006[2], com o objetivo de proteger:

[1] http://www.mma.gov.br/areas-protegidas/unidades-de-conservacao/categorias
[2] https://uc.socioambiental.org/uc/10832

I - espécies de animais silvestres;
II - remanescentes de Cerrado e Floresta Estacional Semidecidual;
III - recursos hídricos, em particular, as nascentes do Rio Paraguaizinho e Sete Lagoas, incluídos no perímetro da APA;
IV - paisagens e elementos cênicos formados pela Serra;
V - qualidade de vida da população residentes, mediante orientação e disciplina das atividades econômicas locais;
VI - fomentar o turismo ecológico e a educação ambiental.

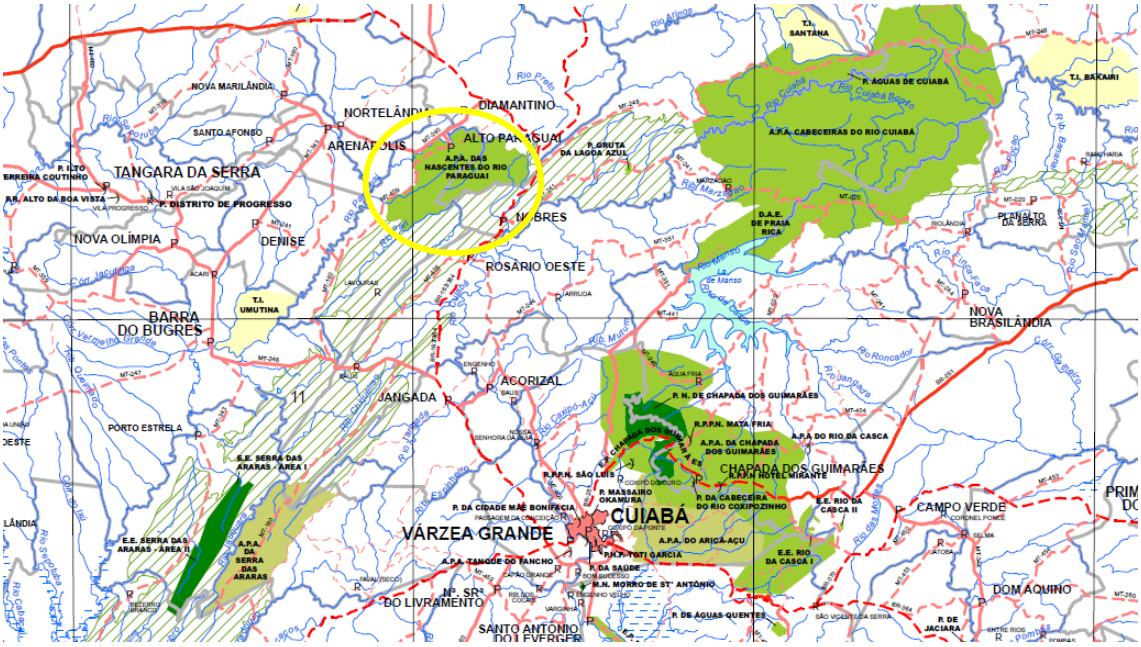


Figura 1 – Localização da APA das Nascentes do Rio Paraguai (círculo amarelo), nos municípios de Diamantino e Alto Paraguai - MT, tendo como referência a localização da capital Cuiabá. Fonte: SEMA - MT (2018)[3].

Em seu Art.3° determina:

Para a implantação e a gestão da APA serão adotadas, entre outras, as seguintes medidas:
I - zoneamento sócio ambiental, a ser elaborado pela SEMA, contendo normas de uso de acordo com as condições locais bióticas, geológicas, urbanísticas, agropastoris, extrativistas, culturais, dentre outras;
II - utilização dos instrumentos legais e dos incentivos financeiros governamentais para assegurar a proteção da biota, o uso racional do solo e outras medidas referentes à salvaguarda dos recursos ambientais;
III - aplicação de medidas legais destinadas a impedir ou evitar o exercício de atividades causadoras de degradação ambiental;
IV - divulgação das medidas legais e destinadas a impedir ou evitar o exercício de atividades causadoras de degradação ambiental;

[3] http://www.sema.mt.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=53&Itemid=286

V - incentivo ao reconhecimento de Reservas Particulares do Patrimônio Natural - RPPN, junto aos proprietários, cujas áreas encontrem-se inseridas, no topo ou em parte, nos limites da APA.

No seu Art.4°, o Decreto de criação da APA Paraguai define restrição de uso.
Ficam restritas na APA Estadual Nascentes do Rio Paraguai:
I - as atividades potencialmente poluidoras que impliquem danos ao meio ambiente, mananciais de água e as matas em seus entornos, ou capazes de provocar erosão ou assoreamento das coleções hídricas;
II - a implantação de projetos de urbanização, realização de obras de terraplenagem, abertura de estradas e de canais e a prática de atividades agrícolas, quando essas iniciativas importam em alteração das condições ecológicas locais;
III - as ações que impliquem a matança, a captura ou o molestamento de espécies raras da biota regional;
IV - as atividades que degradem o patrimônio espeleológico, arqueológico, os remanescentes de vegetação primitiva e as nascentes dos cursos d'água existentes na região;
V - o uso de biocidas e fertilizantes, quando indiscriminados ou em desacordo com as normas ou recomendações técnicas oficiais;
VI - o despejo nos cursos d'água abrangidos pela APA, de efluentes, resíduos ou detritos, capazes de provocar danos ao meio ambiente;
VII - a retirada de areia e material rochoso que implique alterações das condições ecológicas locais.

Por sua vez, o Decreto Estadual Nº 1651 de 11 de março de 2013, regulamentou a Lei nº 8.588, de 27 de novembro de 2006[4], que dispõe sobre o uso, a produção, o comércio, o armazenamento, o transporte, a aplicação, o destino final de embalagens vazias e resíduos e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins no Estado de Mato Grosso, e dá outras providências. Em seu Art. 35º. determina: *Para efeito de segurança operacional, a aplicação terrestre, de Agrotóxicos e Afins fica restrita a área tratada observando-se as seguintes regras:*

I - não é permitida a aplicação terrestre mecanizada de agrotóxicos e afins em áreas situadas a uma distância mínima de 90 (noventa) metros de povoações, cidades, vilas bairros, e mananciais de captação de água, moradia isolada agrupamento de animais e nascentes ainda que intermitentes;

II - fica proibida a utilização de Agrotóxicos e Afins nas áreas de preservação permanente, reserva legal, reservas naturais de patrimônio público ou privado, unidades de conservação de proteção integral e outras áreas de proteção previstas de acordo com o Código Florestal e Código Ambiental do Estado; (Redação do inciso dada pelo Decreto Nº 568 DE 11/05/2016).
Contudo o governo estadual emitiu outro Decreto Nº. 568 de 11 de maio de 2016, alterando a redação acima, alegando que "*o uso de forma sustentável do agrotóxico impactará <u>infimamente</u> na perenidade dos recursos ambientais renováveis, mantendo a*

[4] https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=252231

biodiversidade e os demais atributos ecológicos", passando a incluir o Parágrafo Único[5] (grifo nosso):

Parágrafo Único
Nas Unidades de Conservação de Uso Sustentável e em outras áreas com a mesma finalidade previstas na legislação vigente, deve haver a adoção de práticas que garantam o uso racional dos recursos naturais e a consoante diminuição na utilização dos agrotóxicos. (grifo nosso)

A Lei de Agrotóxicos[6], Lei Nº. 7802 de 11 de julho de 1989, por sua vez, no que se refere às garantias de conservação do meio ambiente, determina em seu art. 3º (grifo nosso), parágrafos § 4º *Quando organizações internacionais responsáveis pela saúde, alimentação ou meio ambiente, das quais o Brasil seja membro integrante ou signatário de acordos e convênios, alertarem para riscos ou desaconselharem o uso de agrotóxicos, seus componentes e afins, caberá à autoridade competente tomar imediatas providências, sob pena de responsabilidade*; § 5º *O registro para novo produto agrotóxico, seus componentes e afins, será concedido se a sua ação tóxica sobre o ser humano e o meio ambiente for comprovadamente igual ou menor do que a daqueles já registrados, para o mesmo fim, segundo os parâmetros fixados na regulamentação desta Lei*; e § 6º *Fica proibido o registro de agrotóxicos, seus componentes e afins:*
a) para os quais o Brasil não disponha de métodos para desativação de seus componentes, de modo a impedir que os seus resíduos remanescentes provoquem riscos ao meio ambiente e à saúde pública;
b) para os quais não haja antídoto ou tratamento eficaz no Brasil;
c) que revelem características teratogênicas, carcinogênicas ou mutagênicas, de acordo com os resultados atualizados de experiências da comunidade científica;
d) que provoquem distúrbios hormonais, danos ao aparelho reprodutor, de acordo com procedimentos e experiências atualizadas na comunidade científica;
e) que se revelem mais perigosos para o homem do que os testes de laboratório, com animais, tenham podido demonstrar, segundo critérios técnicos e científicos atualizados;
f) cujas características causem danos ao meio ambiente.

A Resolução CONAMA No. 357 de 17 de março de 2005[7] relaciona as Classes de Qualidade de Água dos corpos de água e a contaminação ambiental relacionada, considerando *que a saúde e o bem-estar humano, bem como o equilíbrio ecológico aquático, não devem ser afetados pela deterioração da qualidade das águas*, bem como que *o controle da poluição está diretamente relacionado com a proteção da saúde, garantia do meio ambiente ecologicamente equilibrado e a melhoria da qualidade de vida, levando em conta os usos prioritários e classes de qualidade ambiental exigidos para um determinado corpo de água*. Para tanto conceitua - efeito tóxico agudo: *efeito deletério aos organismos vivos causado por agentes físicos ou químicos, usualmente letalidade ou alguma outra manifestação que a antecede, em um curto período de exposição*, e - efeito tóxico crônico: *efeito deletério aos organismos vivos causado por*

[5]http://app1.sefaz.mt.gov.br/Sistema/legislacao/legislacaotribut.nsf/07fa81bed2760c6b84256710004d3940/ccc6cbee69b55b7984257fb1005006e1
[6] http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L7802.htm
[7] http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459

agentes físicos ou químicos que afetam uma ou várias funções biológicas dos organismos, tais como a reprodução, o crescimento e o comportamento, em um período de exposição que pode abranger a totalidade de seu ciclo de vida ou parte dele .

A Resolução CONAMA ainda classifica as águas doces em Classes Especial, 1, 2, 3 e 4. Como estamos abordando o caso de uma APA, uma UC de Uso Sustentável, levaremos em consideração somente o que se relaciona às Classes Especial, 1 e 2:
Art. 4º As águas doces são classificadas em:
I - classe especial: águas destinadas:
a) ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção;
b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e,
c) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.
II - classe 1: águas que podem ser destinadas:
a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;
b) à proteção das comunidades aquáticas;
c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000;
d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e
e) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.
III - classe 2: águas que podem ser destinadas:
a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;
b) à proteção das comunidades aquáticas;
c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000;
d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e
e) à aquicultura e à atividade de pesca.

Além disso, conceitua-se Valor Máximo no Art. 10. Como sendo: "*Os valores máximos estabelecidos para os parâmetros relacionados em cada uma das classes de enquadramento deverão ser obedecidos nas condições de vazão de referência*."

A Portaria do Ministério da Saúde Nº. 2914 de 12 de dezembro de 2011[8], dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. No seu Anexo VII apresenta uma tabela de padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúdem com o Valor Máximo Permitido (VMP) para cada composto inorgânico e orgânico, estes incluindo os agrotóxicos. Esta Portaria regulamenta a presença de 27 princípios ativos de agrotóxicos na água potável para consumo humano, incluindo compostos utilizados nos cultivos de grãos como 2,4D, Atrazina, Carbofurano, Clorpirifós + clorpirifós-oxon, Glifosato + AMPA e Tebuconazol.

[8] http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html

- O Rio Paraguai e o Pantanal

O Rio Paraguai é o principal rio da Bacia do Alto Paraguai (BAP), formadora do Pantanal Mato-grossense, bioma considerado Patrimônio Nacional pela Constituição Federal de 1988, Reserva da Biosfera e Patrimônio Natural da Humanidade (UNESCO 2000), compartilhado por Brasil, Bolívia e Paraguai. Por se tratar de uma área de nascentes de uma UC de uso sustentável, seus corpos de água foram considerados como pertencentes às Classes Especial, 1 e 2 de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005. Segundo a Constituição, em seu Art. 225[9]: *"Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.*

§ 1º Para assegurar a efetividade desse direito, incumbe ao Poder Público:
I - preservar e restaurar os processos ecológicos essenciais e prover o manejo ecológico das espécies e ecossistemas;
II - preservar a diversidade e a integridade do patrimônio genético do País e fiscalizar as entidades dedicadas à pesquisa e manipulação de material genético;
III - definir, em todas as unidades da Federação, espaços territoriais e seus componentes a serem especialmente protegidos, sendo a alteração e a supressão permitidas somente através de lei, vedada qualquer utilização que comprometa a integridade dos atributos que justifiquem sua proteção;
IV - exigir, na forma da lei, para instalação de obra ou atividade potencialmente causadora de significativa degradação do meio ambiente, estudo prévio de impacto ambiental, a que se dará publicidade;
V - controlar a produção, a comercialização e o emprego de técnicas, métodos e substâncias que comportem risco para a vida, a qualidade de vida e o meio ambiente;
VI - promover a educação ambiental em todos os níveis de ensino e a conscientização pública para a preservação do meio ambiente;
VII - proteger a fauna e a flora, vedadas, na forma da lei, as práticas que coloquem em risco sua função ecológica, provoquem a extinção de espécies ou submetam os animais a crueldade.
... § 4º A Floresta Amazônica brasileira, a Mata Atlântica, a Serra do Mar, o Pantanal Mato-Grossense e a Zona Costeira são patrimônio nacional, e sua utilização far-se-á, na forma da lei, dentro de condições que assegurem a preservação do meio ambiente, inclusive quanto ao uso dos recursos naturais." (grifo nosso)

Desde 1994 a supressão da vegetação nativa no bioma tem aumentado, passando de 5% para 12% em 2008 (SILVA et al. 2011) e alcançando 15% em 2014 (MONITORAMENTO 2015) e 18% em 2016 (WWF 2017). Recentemente o Pantanal da Baixada Cuiabana foi considerado pelo setor agrícola espantosamente como a nova fronteira para a produção de grãos[10]. No planalto circundante à planície a situação é mais grave, sendo que apresentava 46% de perda de cobertura vegetal nativa em 1994, passando a 59% em 2008 (SILVA et al. 2011) e 60,5% em 2014, sendo que algumas

[9] http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/constituicao/constituicao.htm
[10] http://www.olhardireto.com.br/agro/noticias/exibir.asp?id=13877&noticia=baixada-cuiabana-tem-mais-de-580-mil-hectares-com-aptidao-para-o-cultivo-de-soja

regiões de cabeceira, em especial no noroeste da bacia apresentam 80% de perda de vegetação natural (MONITORAMENTO 2015). O intenso desmatamento, o mau uso do solo e os processos erosivos no planalto têm promovido o consequente assoreamento dos rios, como tem ocorrido no em todo o sistema BAP/Pantanal, em maior ou menor grau.

- *Contaminação por agrotóxicos no Sistema Bacia do Alto Paraguai/Pantanal*

Laabs et al. (2002) avaliaram a contaminação por agrotóxicos na região nordeste do Pantanal, no qual foram coletadas amostras de sedimento de fundo nos rios São Lourenço e Cuiabá e na Baía de Siá Mariana, já na planície pantaneira, durante o período chuvoso, foram detectados ametrina, p,p'DDT, p,p'DDE, desetilatrazina, ß-endossulfam, sulfato de endossulfam e simazina em concentrações variando de 0,4 a 4,5 $\mu g\ kg^{-1}$.

Cunha (2003) avaliou o nível de contaminação de 37 pesticidas no sedimento dos principais rios das bordas do Pantanal. A amostragem foi feita no início das chuvas e final das chuvas, respectivamente. Foram detectados alacloro, ametrina, clorpirifós, p,p'DDE, p,p'DDT, endossulfam sulfato, beta endossulfam, metolacloro, metoxicloro, metribuzim, simazina, terbutilazina, trifluralina.

Miranda et al. (2008) verificaram a contaminação por resíduos de pesticidas nos sedimentos de fundo de 17 rios formadores do Pantanal, dentre eles, o Cuiabá, o São Lourenço e o Vermelho. Os compostos identificados em amostras de sedimento incluíram λ-cialotrina (1,0-5,0 $\mu g\ kg^{-1}$), p,p'DDT (3,6 $\mu g\ kg^{-1}$), deltametrina (20,0 $\mu g\ kg^{-1}$) e permetrina (1,0-7,0 $\mu g\ kg^{-1}$).

No mais recente estudo, Possavatz et al. (2014) encontraram resíduos de agrotóxicos em concentrações variando de 5,7 a 79,3 $\mu g\ kg^{-1}$. De um total de 216 amostras, apenas 10 apresentaram contaminação com pelo menos um princípio ativo, sendo detectados clorpirifós, endossulfam (α e sulfato), λ-cialotrina, malationa, metolacloro e permetrina. Embora a frequência de detecção tenha sido baixa, esses resultados indicam que há potencial de transporte de pesticidas usados na bacia do rio Cuiabá e seus tributários atingindo o Pantanal. Segundo estes autores, na fase de chuvas, apesar dos processos de transporte superficial serem intensificados, há também maior vazão nos rios e, portanto, menor deposição. Por outro lado, na área de planície os autores encontraram somente os organoclorados, mais persistentes, sendo os demais pesticidas detectados somente no planalto.

Desta forma, a necessidade de desenvolvimento de mecanismos, planos, programas, projetos e ações que propiciem uma agricultura mais sustentável, com incentivos e maiores salvaguardas ambientais é necessário e urgente para toda a bacia. A proposta deste projeto é fomentar uma agricultura ambientalmente mais sustentável no planalto que circunda a planície pantaneira, em especial nas Áreas de Proteção Ambiental e, assim, contribuir para a conservação dos recursos naturais da região, bem como do

Pantanal Mato-grossense, nosso Patrimônio Nacional, salientando que Mato Grosso já foi considerado o maior produtor de carne e soja orgânicas do país[11].

Para tanto, a avaliação da contaminação em áreas indicadoras como as APAs, e a promoção de painéis de debate sobre modos de produção e mercado de grãos convencionais e/ou orgânicos são muito importantes. Em continuidade, serão necessárias ações de incidência junto aos diversos atores envolvidos, dando início, consequentemente, a uma mesa de negociação entre produtores e compradores relativa à implementação de um comércio de grãos ambiental e socialmente responsável para a Bacia do Alto Paraguai, formadora do Pantanal, como já existente para a Amazônia.

Objetivo

Este relatório técnico apresenta, de forma preliminar, os resultados da avaliação da contaminação por agrotóxicos nos corpos de água naturais formadores do rio Paraguai na área da APA Paraguai e entorno. Cabe ressaltar que o projeto ainda tem previsão de realizar uma coleta complementar e mais detalhada em 2018.

Material & Métodos

Nos dias 29 e 30 de novembro de 2017, ainda no começo do período de chuvas do ano hidrológico que tem início em outubro, uma campanha de amostragem foi realizada visando avaliar de forma preliminar a contaminação por agrotóxicos na área da APA Paraguai e entorno, com a devida autorização da SEMA-MT. Na APA há cultivo de grãos de soja e milho, inclusive nas proximidades das nascentes do rio Paraguai e de seus tributários. Nesta época o plantio de soja já se encontrava no período intermediário entre a semeadura e a colheita, com plantas em torno de dois meses de desenvolvimento. Foram coletadas amostras de águas doces superficiais de rios e lagoas, bem como em poços subterrâneos de propriedades rurais destinadas ao consumo humano, além de amostras das camadas superficiais de sedimento e solo.

- *Metodologia de coleta*

As amostras de água superficial foram coletadas no rio Paraguai e seus tributários ao longos das estradas vicinais na área da APA Paraguai em 12 pontos (Figura 2), sendo três (03) em lagoas naturais, cinco (05) nos rios formadores do rio Paraguai e em quatro (04) pontos fora da APA: dois (02) no rio Paraguai (um logo abaixo da cachoeira onde há uma Pequena Central Hidrelétrica – PCH, outro abaixo de uma extensa piscicultura ali localizada), um (01) ponto no canal de saída desta piscicultura e outro (01) no rio Diamantino, a montante da área urbana. Além disso foram coletadas amostras de água subterrânea diretamente em três caixas d'água abastecidas por três (03) poços, perfazendo um total de 15 pontos de coleta (informações geográficas em anexo). Tais

[11] http://ruralcentro.uol.com.br/noticias/mato-grosso-e-maior-produtor-nacional-de-carne-e-soja-organica-12846

poços servem propriedades rurais, e sua água é utilizada também para abastecimento humano. Para as coletas nos poços, solicitou-se o prévio consentimento dos presentes na propriedade no momento da coleta e esclarecido que os resultados seriam posteriormente divulgados.

Os pontos de coleta foram:

Ponto 1 (P1) - Rio Paraguai - ponte – fora da APA
Ponto 2 (P2) - Rio Paraguai - jusante piscicultura – fora da APA
Ponto 3 (P3) - Rio Paraguai - APA
Ponto 4 (P4) - Canal saída piscicultura – fora da APA
Ponto 5 (P5) - Rio Amolar
Ponto 6 (P6) - Rio Sete Lagoas
Ponto 7 (P7) - Rio Paraguaizinho
Ponto 8 (P8) – Rio Melgueiras
Ponto 9 (P9) - Rio Diamantino (montante da cidade) – fora da APA)
Ponto 10 (Po1) - Poço 1
Ponto 11 (Po2) - Poço 2
Ponto 12 (Po3) - Poço 3
Ponto 13 (LP) - Lagoa da Princesa
Ponto 14 (L1) - Lagoa 1
Ponto 15 (L2) - Lagoa 2

As amostras de água dos rios Melgueira e Paraguaizinho, bem como da Lagoa 2 foram perdidas, devido à quebra dos recipientes de vidro.

As amostras de água foram coletadas na camada superficial do corpo hídrico em frascos de vidro âmbar, com proteção de folha de alumínio na tampa, e mantidas sob refrigeração até o momento das análises que foram realizadas no Laboratório de Análise de Resíduos de Pesticidas - LARP do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM.

As amostras sólidas foram coletadas na camada superficial do sedimento dos corpos hídricos naturais (12 pontos) e as de solo (24 amostras) via transecto transversal a duas lagoas, partindo da margem, coletando a cada 10 m até o topo do terreno. As amostras foram acondicionadas em recipientes de alumínio e congeladas até o momento da análise no LARP/UFSM.

Para a determinação de resíduos de pesticidas em água, utilizou-se a extração em fase sólida (SPE) e análise por LC-MS/MS, por meio do Procedimento POP 113 rev. 04. Para análise das matrizes sedimento e solo, utilizou-se o método QuEChERS, modificado com análise via LC-MS/MS, seguindo Procedimento POP 102 rev. 09. Vide detalhamento da metodologia adotada a seguir.

- Preparo de amostras para amostras para análise de agrotóxicos

- *Solo*

Para a análise das amostras de solo foi realizada extração por método QuEChERS modificado (Prestes et al. 2009) e análise por cromatografia líquida de ultra alta eficiência acoplada a espectrometria de massas em série (UHPLC-MS/MS, do inglês *ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry*). O procedimento do método QuEChERS modificado empregou como solvente de extração acetonitrila acidificada e para a etapa de partição os sais utilizados foram sulfato de magnésio e cloreto de sódio. Após a adição dos sais, os tubos foram agitados e centrifugados. A limpeza dos extratos foi realizada através da extração em fase sólida dispersiva (d-SPE, do inglês *dispersive solid phase extraction).* Empregou-se para a etapa de d-SPE sulfato de magnésio e o sorvente amina primária secundária (PSA). Os extratos foram então agitados, centrifugados e filtrados. Antes da análise por UHPLC-MS/MS, as amostras foram diluídas cinco vezes em água ultrapura.

- *Água*

Para a análise das amostras de água foi realizada a extração em fase sólida (SPE, do inglês *solid phase extraction*) e análise por cromatografia líquida de ultra alta eficiência acoplada a espectrometria de massas em série (UHPLC-MS/MS, do inglês *ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry*).

Para o procedimento SPE foram utilizados cartuchos Oasis® HLB, o qual 100 mL de amostra foram percoladas e eluídas com a mistura acidificada dos solventes MeOH:MeCN (1:1, v/v). Antes da injeção cromatográfica as amostras foram diluídas duas vezes em água ultrapura[12].

Sistema de análise UHPLC-MS/MS

As amostras foram analisadas no sistema UHPLC-MS/MS da Waters (EUA), equipado com: cromatógrafo a líquido; detector MS do tipo triplo quadrupolo, modelo Xevo TQ; interface/fonte de ionização por eletronebulização; gerador de nitrogênio peak; sistema controlador de solventes (sistema binário de bombas) para operação de gradientes a alta pressão; coluna analítica Acquity UPLC® BEH C18 (50 × 2,1 mm, 1,7 µm) da Waters (EUA); sistema de aquisição de dados através do *software MassLynx* 4.1 (Waters, EUA). Monitoramento de reações selecionadas foram utilizadas para a quantificação e identificação dos analitos.

A fase móvel empregada foi (A) água:metanol (98:2, v/v) e (B) metanol, ambas contendo 5 mmol L^{-1} de formiato de amônio e ácido fórmico 0,1% (v/v); vazão 0,225 mL min^{-1} e 10 µL de volume de injeção. Utilizou-se modo de eluição gradiente de acordo com a tabela a seguir, segundo Kemmerich (2017).

[12] JBCS, v 26, n 10, p 2077-2087, 2015. http://jbcs.sbq.org.br/imagebank/pdf/v26n10a15.pdf

Tempo (min)	%A	%B
0	95	5
0,25	95	5
7,75	5	95
8,50	5	95
8,51	95	5
10,0	95	5

Foram analisados 74 princípios ativos, a saber: 2,4 D, Atrazina, Azinfós-etil, Azinfós-metil, Bitertanol, Boscalida, Bromoconazol, Buprofezina, Carbaril, Carbendazim, Carbofurano-3-OH, Carbofurano, Carboxim, Cianazina, Clomazone, Clorimuron, Clorpirifós etílico, Clorpirifós metílico, Clorprofam, Deltametrina, Diazinona, Difenoconazol, Dimetoato, Epoxiconazol, Fempropimorfe, Fenarimol, Fentiona, Fluquiconazol, Fluroxipir, Flutolanil, Imazalil, Imidacloprido, Iprovalicarbe, Linurom, Malationa, Mecarbam, Mepronil, Metalaxil, Metconazol, Metiocarbe sulfona, Metiocarbe sulfóxido, Metsulfurom metílico, Mevinfós, Monocrotofós, Monolinuron, Oxamil, Paraoxon etílico, Piraclostrobina, Pirazofós, Piridabem, Piridafentiona, Pirimetanil, Pirimicarbe, Pirimifós metílico, Procloraz, Profenofós, Propargito, Propiconazol, Propoxur, Quincloraque, Quinoxifeno, Tebuconazol, Terbufós, Terbutilazina, Tetraconazol, Tiacloprido, Tiametoxam, Tiodicarbe, Tolclofós metílico, Triadimefom, Triadimenol, Triazofós, Triclorfom, Vamidotiona.

As análises de Glifosato, o composto mais utilizado nas lavouras de soja, e seu metabólito AMPA (ácido aminometilfosfônico), ainda não foram realizadas.

Resultados

Foram detectados 10 princípios ativos, sendo cinco (05) na matriz Água, um (01) na matriz Sedimento e seis (06) na matriz Solo, num total de 48 amostras. Os resultados observados em amostras de Água estão expressos na Tabela 1. Nas amostras de sedimento foi detectado apenas o composto Carbofurano, numa concentração (µg/kg) menor que o Limite de Quantificação do método utilizado (<LOQ)[13], no rio Diamantino à montante da área urbana do Município do Diamantino. Nas amostras da camada superficial do solo foram detectados seis (06) compostos, sendo dois coincidentes com os observados nas amostras de água, Atrazina e Imidacloprido (Tabela 2).

A título de informação quanto aos termos técnicos e estrutura lógica desta área da ciência (Saúde Coletiva, Medicina Ambiental, Ecotoxicologia), cabe salientar que em relação ao nexo causal entre uma doença e a contaminação humana por um determi-

[13] LOD - Limite de Detecção do Método - é a menor concentração ou quantidade de um analito que pode ser identificada, medida e reportada com confiabilidade de que este não é um valor falso positivo e que pode ser confiavelmente diferente de zero. (Department of Natural Resources of Wiscosin. LOD & LOQ Unplugged -The complex and confounding relationship between calibration, the LOD, and the LOQ. http://dnr.wi.gov/Regulations/labcert/documents/guidance/LOD-LOQ-Calibration.pdf)

LOQ - Limite de Quantificação do Método - significa a menor concentração ou quantidade de um analito em que os resultados quantitativos podem ser obtidos (Department of Natural Resources of Wiscosin. LOD & LOQ Unplugged -The complex and confounding relationship between calibration, the LOD, and the LOQ. http://dnr.wi.gov/Regulations/labcert/documents/guidance/LOD-LOQ-Calibration.pdf)

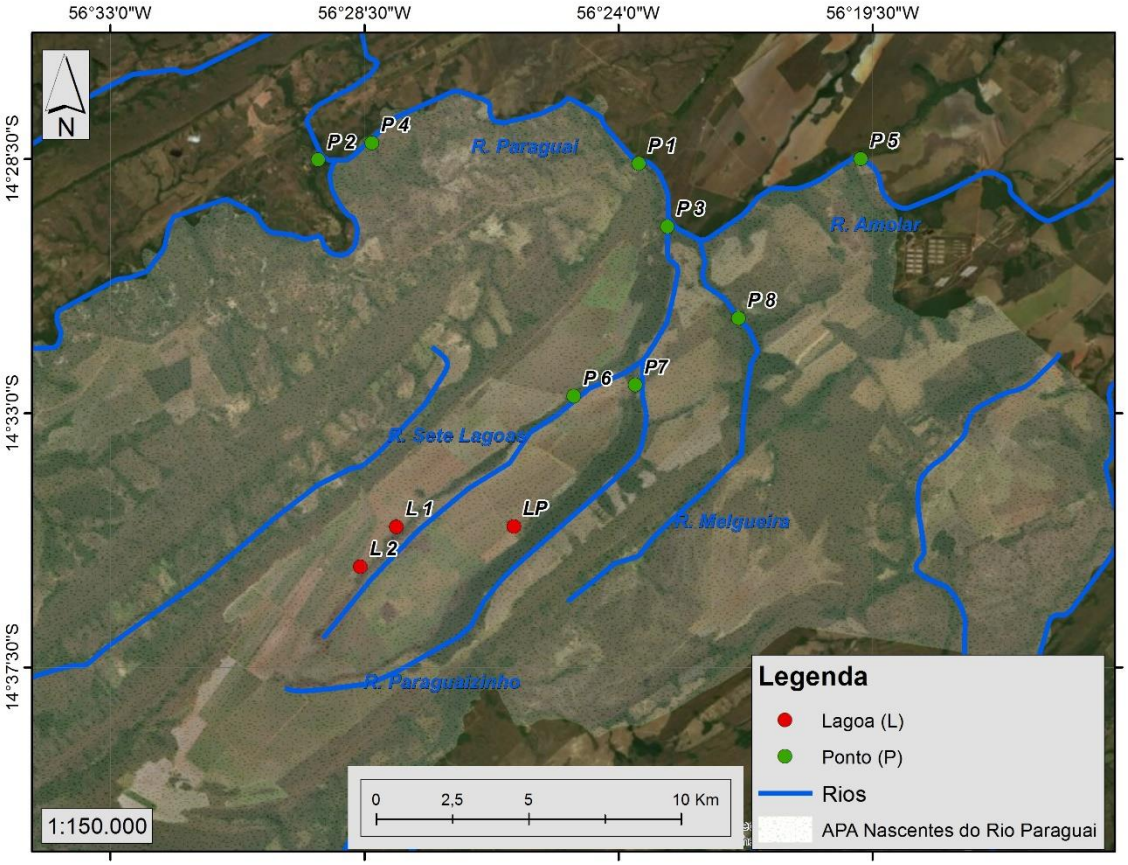


Figura 2 – Mapa dos pontos de coleta amostrados para água superficial em rios (P) e lagoas (L), água subterrânea, sedimento e solo na APA das Nascentes do Paraguai – MT, em novembro/2017. Obs.: O Ponto 9 - Rio Diamantino, encontra-se fora da imagem.

nado composto não se pode afirmar taxativamente que o composto em questão é, por exemplo, cancerígeno, uma vez que não se pode realizar experimentos com humanos para se determinar a concentração letal ou a concentração letal de 50% (LC_{50}) da população como é feito com animais de laboratório, utilizados para se estimar os possíveis efeitos letais/agudos, crônicos ou sub-crônicos (mal funcionamento de algum órgão, p. ex.) e ainda no potencial biótico dos seres vivos (gametas não viáveis, p. ex.). Por isso a Organização Mundial da Saúde (OMS 2015) classificou, por exemplo, o Glifosato como "provavelmente carcinogênico para humanos (Grupo 2A)", tendo o entendimento de que são fortes os indícios de que haja nexo causal entre o uso de Glifosato e a incidência de câncer. Lembrando que este princípio ativo é largamente utilizado nas lavouras de soja transgênica. Contudo, o estudo de Curvo et al. (2013) mostrou, a relação entre os casos de morbimortalidade por câncer infanto-juvenil associados ao uso agrícola de agrotóxicos em Mato Grosso.

Segundo Mostafalou & Abdollahi (2017) em extensa revisão sobre exposição humana e toxicidade de agrotóxicos, independentemente de intoxicações agudas que são comuns em algumas classes de pesticidas como organofosforados, a associação de exposição crônica e sub-letal a pesticidas com prevalência de algumas doenças persistentes é um fenômeno para o qual a atenção global tem sido atraída. A incidência de várias doenças malignas, neurodegenerativas, respiratórias, reprodutivas, de desenvolvimento e doenças metabólicas em relação a diferentes vias de exposição (ambiental, ocupacional, residencial, parental, materna e paterna) têm sido sistematicamente classificadas em diferentes categorias de toxicidade como carcinogenicidade, neurotoxicidade, pulmonotoxicidade, toxicidade reprodutiva, toxicidade de desenvolvimento, e toxicidade metabólica. Existe uma grande gama de evidências sobre o possível papel das exposições a agrotóxicos em níveis elevados incidência de doenças humanas, como cânceres, Alzheimer, Parkinson, esclerose lateral amiotrófica, asma, bronquite, infertilidade, defeitos congênitos, hiperatividade com déficit de atenção desordem, autismo, diabetes e obesidade. A maioria dos distúrbios são induzidos por inseticidas e herbicidas mais nomeadamente organofosforados, organoclorados, fenoxiacéticos ácidos e compostos de triazina.

Deve-se salientar que em ambientes naturais, não controlados, embora a contaminação por agrotóxicos ocorra, é muito difícil detectar, uma vez que sofrem processos dinâmicos, em especial em ambientes aquáticos, sendo carreados rapidamente do local de contaminação por meio dos fluxos de água elevados, por exemplo, sofrerem ainda processos de diluição, dispersão e de decomposição, tanto físicos, químicos quanto biológicos, via hidrólise, fotólise, microorganismos etc. Ainda, para as análises laboratoriais se faz necessário o uso de padrões analíticos dos princípios ativos originais, o que limita o leque de ingredientes ativos passíveis de análises, bem como dos padrões analíticos das centenas de compostos resultantes dos processos de decomposição dos mesmos. Tais fatores tornam as concentrações muito baixas, da ordem de ppb – partes por bilhão, ou seja, uma parte do composto em bilhões de partes de água, por exemplo. Apenas em casos de acidente de derramamento de produtos ou no caso de uso recente no período de coleta, concentrações maiores são obtidas.

Tabela 1 – Princípios ativos detectados (µg/L) nos pontos de coleta da APA das Nascentes do Rio Paraguai em novembro de 2017, com os correspondentes Limites de Quantificação do Método (LOQ).

	Agrotóxicos (ug/L)				
Princípio Ativo	**Atrazina**	**Clomazone**	**Imidacloprido**	**Propoxur**	**Tiametoxam**
LOQ	**0,006-0,020**	**0,006-0,200**	**0,006-0,020**	**0,006-0,020**	**0,006-0,020**
Rio Paraguai - ponte		0,26		<LOQ	
Rio Paraguai - jusante piscicultura		0,21			
Rio Paraguai	<LOQ	0,43		<LOQ	
Canal saída piscicultura	<LOQ	0,20		<LOQ	
Rio Amolar		0,25			
Rio Sete Lagoas		0,36			
Rio Diamantino (montante cidade)		0,22			
Poço 1	0,04	0,90	0,11	<LOQ	0,15
Poço 2	0,03	0,52		0,02	
Poço 3	0,03	0,50		0,02	
Lagoa da Princesa	0,05	0,81		0,04	
Lagoa 1	0,06	0,63		0,05	
Lagoa 2 (perdida)					

Tabela 2 – Princípios ativos detectados (mg/kg) em amostras da camada superficial do solo coletadas em novembro de 2017 por meio de um transecto transversal em duas lagoas da APA das Nascentes do Rio Paraguai, com seus respectivos Limites de Quantificação do Método (LOQ).

	Agrotóxicos (mg/Kg)					
Princípio Ativo	**Atrazina**	**Epoxiconazol**	**Imidacloprido**	**Piraclostrobina**	**Tebuconazol**	**Clorpirifós etílico**
LOQ	**0,003-0,008**	**0,003-0,008**	**0,003-0,008**	**0,003-0,008**	**0,003-0,008**	**0,003-0,008**
Lagoa 1						
Transect 1						
Transect 2						
Transect 3						
Transect 4						
Transect 5						
Transect 6						
Transect 7	<LOQ					
Transect 8						
Transect 9		0,01	0,01	<LOQ	<LOQ	
Transect 10		<LOQ			<LOQ	
Transect 11						
Transect 12		<LOQ				
Transect 13						
Transect 14						
Lagoa 2						
Transect 1		0,01				
Transect 2						
Transect 3		<LOQ			0,01	
Transect 4						
Transect 5			0,01			
Transect 6						
Transect 7		<LOQ		<LOQ		<LOQ
Transect 8						
Transect 9		0,01	0,02		0,01	
Transect 10		0,02	0,02	0,02	0,02	0,08

O Valor Máximo Permitido (VMP) de cada agrotóxico na água potável e nos corpos d'água naturais pertencentes às Classes Especial, 1 e 2, são apresentados de acordo com a legislação brasileira e internacional (Tabela 3). Segundo a Comunidade Europeia a concentração total de pesticidas na água deve ser menor que 0,5 µg/L.

Tabela 3 – Comparação dos valores de VMP – Valor Máximo Permitido da legislação brasileira em relação às internacionais em relação aos agrotóxicos encontrados nas amostras de água superficial e subterrânea, esta utilizada para consumo humano, na APA das Nascentes do Paraguai - MT.

	Agrotóxicos (µg/L)				
Referências	**Atrazina**	**Clomazone**	**Imidacloprido**	**Propoxur**	**Tiametoxam**
OMS - água potável (1)	2,0				
USEPA - água potável (1) (7)	3,0		1,0		
Austrália - água potável (2)	0,1				
UE - água potável (3)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Nova Zelândia - agua potável (4)	2,0				
Brasil Portaria MS 2914/2011	2,0				
Canadá - água superficial (5)	1,8	0,05			
Suécia - água superficial (6)	0,6		0,013		0,2
Brasil CONAMA 357/2005	2,0				

OMS – Organização Mundial da Saúde; US-EPA - Agência de Proteção Ambiental dos EUA; UE – União Europeia
(1) Hamilton et al. (2003)
(2) Fernandes Neto, M. L. (2010)
(3) EUR-Lex. Council Directive 98/83/EC (1998)
(4) Nova Zelândia (2000)
(5) Environment Canada (2001)
(6) Kreuger et al. (2010)
(7) Starner & Goh (2012)

A necessidade de rigor técnico-analítico elevado, aparelhos sofisticados, reagentes e padrões específicos de alta pureza de centenas de compostos, padronização de centenas de protocolos de análises, devidamente implantadas em rotina com sistemas de avaliação analítica externos (Programas de Qualidade Laboratorial), além de pessoal altamente qualificado, torna necessário a realização de análises em laboratórios altamente qualificados e certificados, raros no país. Tudo isso torna o monitoramento ecotoxicológico muito custoso. Sem considerar ainda os custos de logística das campanhas de coleta e de envio de amostras. O LARP/UFSM tem acreditação pela CGCRE do INMETRO - Número de Acreditação CRL 0627[14]. Todas as análises realizadas no LARP seguem processos estabelecidos pelo Sistema da Qualidade (ISO 17025), inclusive as de água, sedimento e solo.

O uso da terra na APA das Nascentes do Paraguai não tem sido realizado com base em um Plano de Manejo como determina a legislação, uma vez que tal plano ainda não foi elaborado. Atualmente, os usos predominantes são pecuária extensiva (19,9% com pastagens) e produção agrícola, incluindo grãos transgênicos de soja e milho (15,7%).

14

http://www.inmetro.gov.br/laboratorios/rble/detalhe_laboratorio.asp?nom_apelido=UFSM%2FLARP#
http://www.inmetro.gov.br/laboratorios/rble/docs/CRL0627.pdf

Segundo o Monitoramento (2017) da SOS Pantanal, WWF-Brasil, ECOA, etc., atualmente cerca de 40% da área da APA estão antropizadas (Figura 3).

Discussão

O principal instrumento internacional formal que tem como objetivo garantir a conservação da biodiversidade no planeta é a Convenção sobre Diversidade Biológica (CDB). A CDB é um tratado adotado e aprovado durante a Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, no Rio de Janeiro, em junho de 1992 (ECO-92). O Decreto no 5.092, de 21 de maio de 2004, definiu regras para a identificação de áreas prioritárias para a conservação, utilização sustentável e repartição de benefícios da biodiversidade brasileira, no âmbito das atribuições do Ministério do Meio Ambiente, com atualização pela Portaria MMA No. 09, de 23 de janeiro de 2007, atualizou as informações sobre Áreas Prioritárias para a Conservação da Biodiversidade – APCB (BRASIL 2007), para efeito da formulação e implementação de políticas públicas, programas, projetos e atividades sob a responsabilidade do Governo Federal voltados à:

I - conservação in situ da biodiversidade;
II - utilização sustentável de componentes da biodiversidade;
III - repartição de benefícios derivados do acesso a recursos genéticos e ao conhecimento tradicional associado;
IV - pesquisa e inventários sobre a biodiversidade;
V- recuperação de áreas degradadas e de espécies sobre exploradas ou ameaçadas de extinção; e
VI - valorização econômica da biodiversidade.

Esta Portaria determina que se deva considerar as seguintes classes de importância biológica e de priorização de ação:

I - Classes de importância biológica:
a) extremamente alta;
b) muito alta;
c) alta; e
d) insuficientemente conhecida.

II - Classes de Prioridade de Ação:
a) extremamente alta;
b) muito alta; e
c) alta

Esta política pública teve uma versão para o período 1999-2007 (Brasil 2007), que foi revista em 2012 (WWF 2015). Contudo, ao compararmos a área da APA nas duas versões, pode-se evidenciar uma expressiva redução da área da APA Paraguai na classe de prioridade Extremamente Alta (Figura 4).

Além disso, a área da APA Paraguai encontra-se em numa região considerada como "caixa d'água" do Sistema Bacia do Alto Paraguai/Pantanal, em que as sub bacias geram a maior parte da vazão, sendo responsáveis pela contribuição ao pulso sazonal de inundação que regula a vida na planície pantaneira (Figura 5). Esta Figura 5 ilustra a importância da conectividade da planície de inundação com as áreas de produção de água (nascentes), ou "caixas d'água" nos planaltos adjacentes na Bacia do Paraguai, que inclui o norte da Argentina, além das áreas do Brasil, Bolívia e Paraguai. Quaisquer alterações nessas conexões, tanto em termos de quantidade e qualidade, bem como de temporariedade das vazões, resultarão em impactos imprevisíveis ao sistema de áreas úmidas do Pantanal. A APA Paraguai localiza-se na região classificada como de Alta e Média contribuições, e os sistemas de cabeceiras que as conectam, devem ser priorizados nos esforços de conservação da bacia (WWF & TNC 2012).

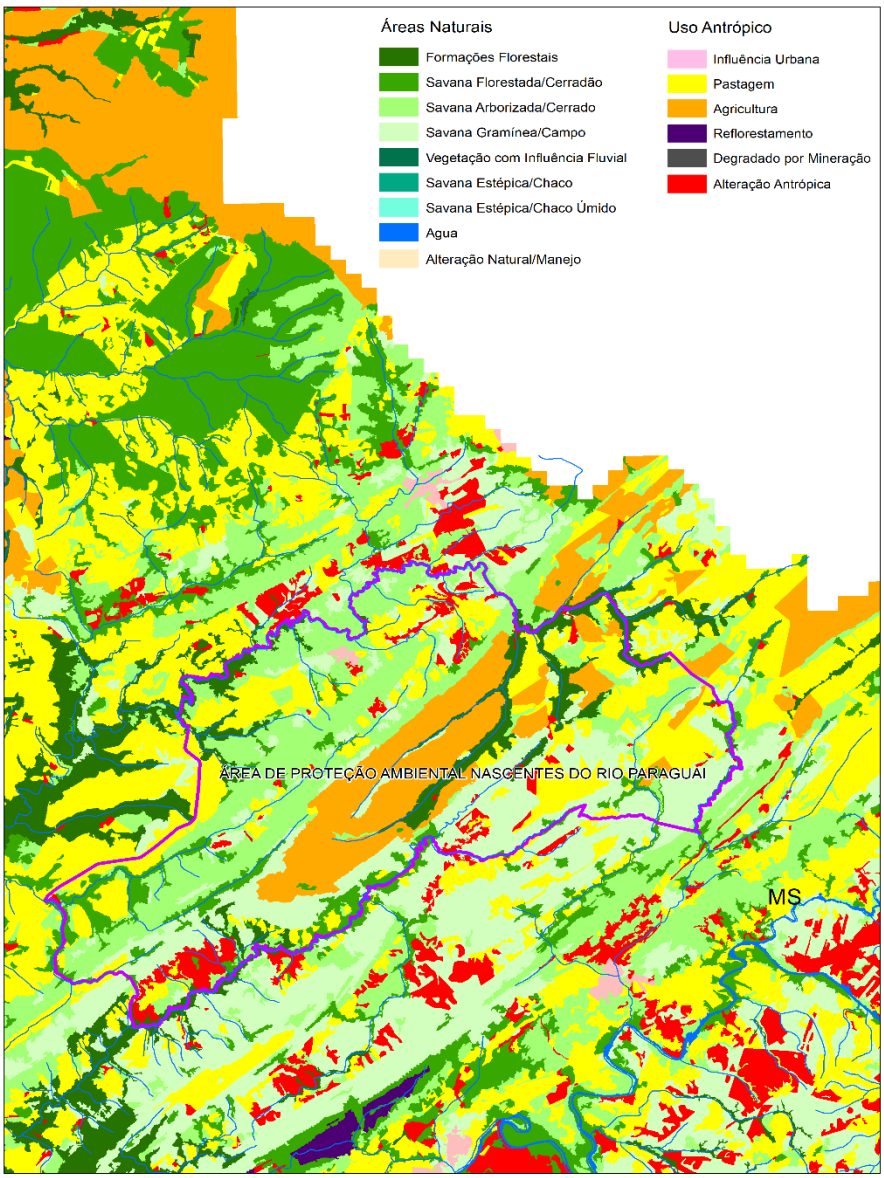
O plantio de grãos avançava até as áreas de proteção permanente em muitas propriedades da APA Paraguai. Atualmente, após a intervenção do MPE – MT, está em curso um processo de adequação para conservação das APPs, por meio da recuperação natural dessas áreas degradadas fiscalizada pela SEMA-MT.

Segundo Verona et al. (2013), entre 2002 e 2009 o cultivo de soja em Mato Grosso sofreu expansão exatamente nas APCB, tanto no bioma Cerrado quanto na Amazônia, passando de 10,6 a 16,5 %. A ocupação da soja em áreas com importância biológica "extremamente alta" em 2002 ocorria em mais da metade das APCB (52%), porém, houve redução da distribuição até 2009 (42%), passando a aumentar em áreas com grau de importância "muito alta". Observou-se também que a soja em áreas com prioridade de ação "muito alta" expandiu ao longo dos anos atingindo quase 60 % das áreas.

A APA apresenta cerca de 40% de sua área alterada, sem a cobertura vegetal nativa, classificada como áreas urbanas, áreas manejadas ou antropizadas, com agricultura (em especial cultivo de grãos transgênicos de soja e milho) e pastagem (Figura 3). Ou seja, um nível que pode ser considerado próximo a um limite para a conservação de sua sustentabilidade ambiental quanto à supressão da vegetação nativa, sendo que 15,7% dessas estão ocupadas por agricultura de grãos. Na pecuária (19,9%) também se faz uso de agrotóxicos, como inseticidas e herbicidas.

- Contaminação por Agrotóxicos

Os agrotóxicos pertencem a diversas classes químicas, apresentam diferentes toxicidades e são destinados a vários tipos de organismos-alvo, sendo aplicados na agricultura com a finalidade de aumentar a produção agrícola e preservar a qualidade no pós-colheita ou no armazenamento dos alimentos. Ultimamente, os resíduos de agrotóxicos em alimentos e água têm obtido grande destaque no desenvolvimento de métodos analíticos, pois muitos deles são cancerígenos, mimetizadores de hormônios e potencialmente tóxicos aos seres humanos, podendo causar efeitos adversos no sistema nervoso e reprodutivo. Os agrotóxicos também podem contaminar o ar, solo, água e lençol freático devido às diferentes rotas que podem ter no meio ambiente. Neste contexto, eles representam um perigo ocupacional aos trabalhadores rurais e potencial



Classe	Área (ha)	%
Urbana	143	0,201
Antropizada	2898	4,093
Savana Florestada - Cerradão	4451	6,287
Formações Florestais	5360	7,570
Agricultura	11100	15,677
Pastagem	14100	19,913
Savana Gramínea - Campo	15083	21,302
Savana Arborizada - Cerrado	17671	24,957
Total	**70806**	**100**

Figura 3 – Uso da terra na área da APA das Nascentes do Paraguai. Fonte: Atlas da Bacia do Alto Paraguai/Pantanal - Monitoramento da Cobertura Vegetal e Uso do Solo - Realização SOS Pantanal (2017).

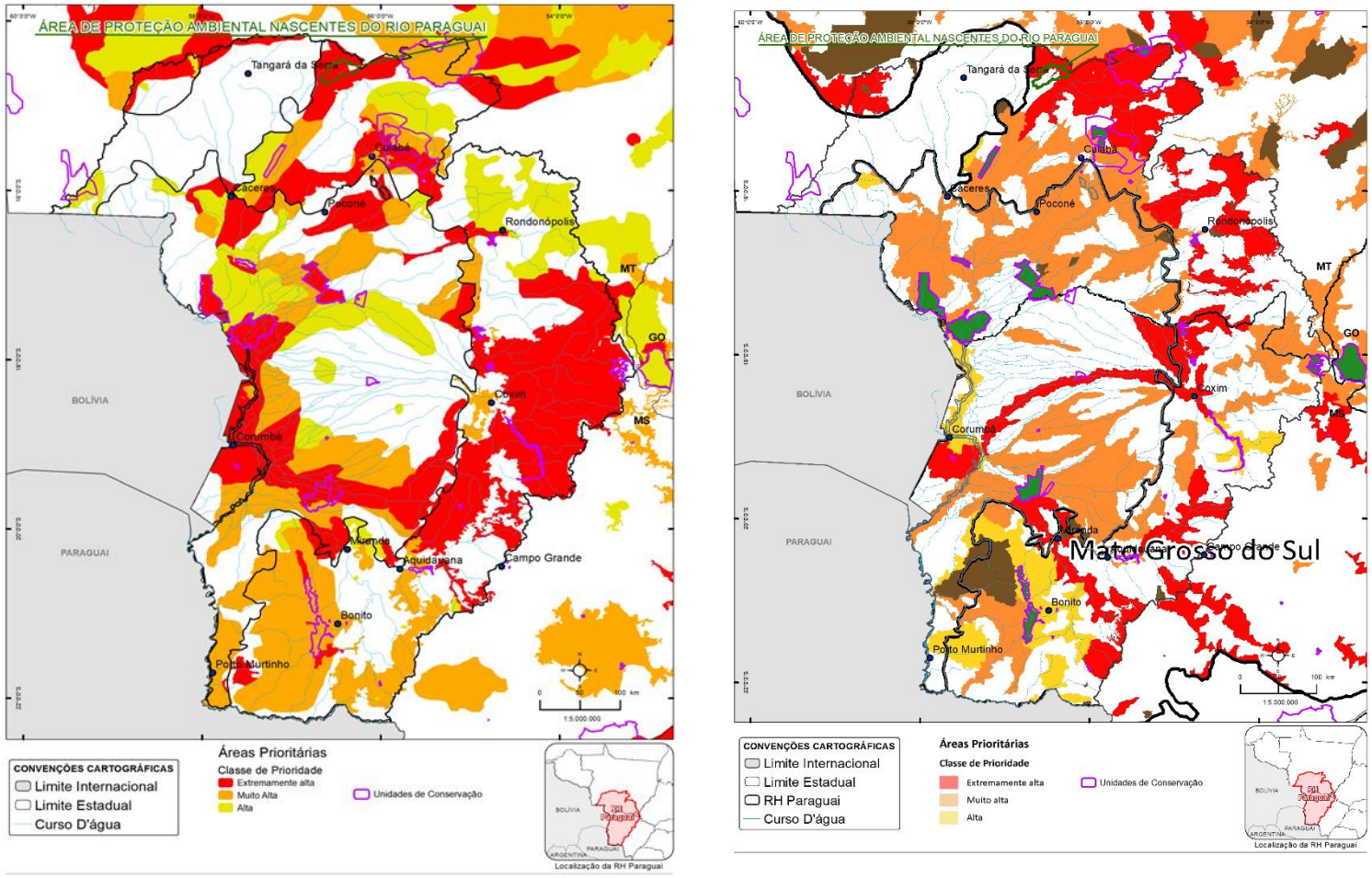


Figura 4 – Mapa das Áreas Prioritárias para a Conservação da Biodiversidade nos biomas Cerrado e Pantanal, com destaque (contorno em verde) para a região da APA Paraguai, à esquerda referente ao período 1999-2007 e à direita à atualização de 2015; pode-se observar redução na região da APA das áreas consideradas com prioridade Extremamente Alta. Fonte: WWF (2015). Autor: Eduardo Rosa – ArcPlan.

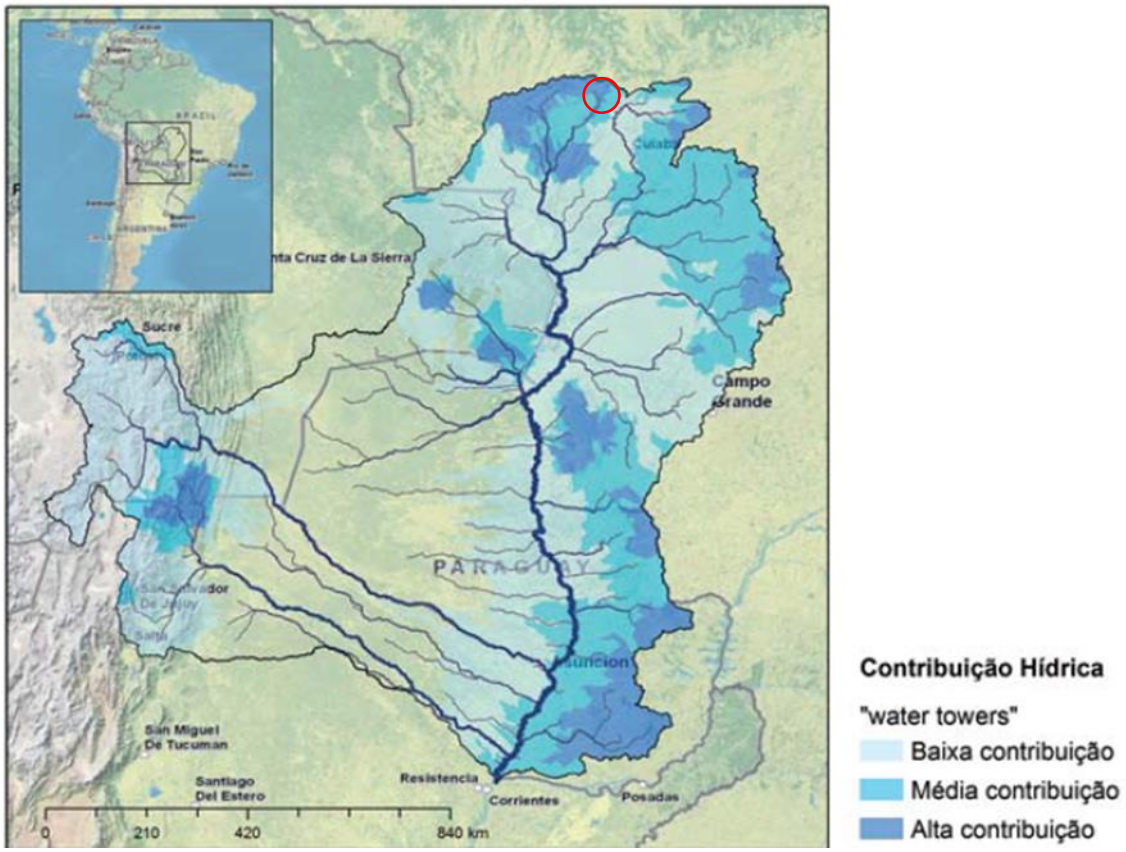


Figura 5 – Mapa da Bacia do Paraguai – Brasil, Bolívia, Paraguai e norte da Argentina – identificando as "water towers" ou "caixas d'água" do sistema localizados nos planaltos circundantes à planície de inundação do rio Paraguai; a região onde se localiza a APA Paraguai está indicada com um círculo vermelho. Fonte: WWF & TNC (2012).

à população em geral, pois promovem a falta de segurança alimentar aos consumidores (Steffen et al. 2011).

Os agrotóxicos usados nas atividades do agronegócio causam danos ao ambiente e saúde. Seu uso deveria ser fiscalizado pela sociedade e por instituições dos setores da agricultura, meio ambiente e saúde. O discurso de gestores e produtores rurais baseia-se na crença de que agrotóxicos são fundamentais para a produtividade agrícola, mas que não geram impactos à saúde e ao ambiente. Contudo, em geral o que se identifica é, na verdade, a falta de desenvolvimento de ações de vigilância do uso de agrotóxicos, tanto para a saúde ambiental quanto para a saúde humana (Nasrala Neto et al. 2014).

No Brasil 504 ingredientes ativos têm registro autorizado, portanto de uso permitido. Contudo, 149 deles (30%) são proibidos na União Europeia (UE); dos dez compostos mais comercializados no Brasil, dois são proibidos na UE. Cabe salientar ainda que a pulverização aérea é proibida na UE desde 2009, enquanto no Brasil, como se sabe, é permitida. No continente europeu um marco regulatório mais restritivo para os agrotóxicos foi implantado desde 2011, fazendo com que uma série de princípios ativos esteja em fase de banimento na região, evidenciando o papel "menos restritivo" ou "permissivo" do Brasil quanto ao uso desses compostos tóxicos (Bombardi 2017).

O Glifosato é o princípio ativo mais utilizado em Mato Grosso e mais utilizado nos cultivos de soja e milho (Bombardi 2017; Pignati et al. 2014), predominantes na APA. Trata-se de um princípio ativo considerado como da Classe Toxicológica IV - pouco tóxico e como de Risco Ambiental Classe III - medianamente perigoso. A Organização Mundial de Saúde (OMS 2015) admitiu que o Glifosato pode causar câncer em animais de laboratório, e como potencial causador de alterações na estrutura do DNA e nas estruturas cromossômicas das células humanas. Em função das evidências de carcinogenicidade e outros malefícios à saúde humana causados por este princípio ativo, a França decidiu por baní-lo a partir de 2022. Contudo, no Brasil, embora a Lei 7802/1989, em seu art. 3º - § 6º, em especial 6º c., no que se refere à proibição do registro de agrotóxicos, seus componentes e afins, em que pese o seu teor, foge à racionalidade o fato de processos de avaliação deste composto correrem na ANVISA desde 2008 sem qualquer tomada de decisão (Bombardi 2017). A Atrazina ocupa o 7º. lugar na lista dos 10 agrotóxicos mais vendidos no Brasil, mas é um herbicida proibido na UE desde 2004 por ter potencial carcinogênico e causar insuficiência renal, além de agir como disruptor endócrino; no Brasil ainda é autorizado para os cultivos de milho, milheto, sorgo e cana-de-açúcar entre outras culturas (Bombardi 2017).

Outro exemplo de permissividade e assimetria das normas nacionais em relação às da Europa é o fato de termos 150 agrotóxicos autorizados para o cultivo da soja, sendo que 35 deles (23%) já se encontram proibidos na UE pelo seu potencial poluidor elevado, muitos já há mais de 15 anos (Bombardi 2017). Além disso, há uma grande diferença na quantidade de agrotóxicos utilizada no Brasil e UE e na quantidade de resíduos desses compostos permitida nos alimentos e na água. Por exemplo, o limite máximo de resíduo de Atrazina na água potável é 20 (vinte) vezes maior do que na UE; no caso do 2,4-D, herbicida, segundo agrotóxico mais vendido no país, seu LMR (Limite Máximo de Resíduo) permitido na água potável brasileira é 300 (trezentas) vezes maior do na água potável da UE. Para o Glifosato o LMR é de 5000 (cinco mil) vezes superior ao limite estabelecido para água potável na UE. Tais limites, ou a "ausência de limites" estabelecidos para alguns resíduos de agrotóxicos na água colocam a saúde ambiental e humana em risco (Bombardi 2017). Na verdade, a Norma de Potabilidade (Brasil 2011) em vigor oficializa a contaminação da água potável em nosso país (W. Pignati, comunicação pessoal).

Por exemplo, dos 400 princípios ativos distribuídos em 700 marcas comerciais de defensivos agrícolas utilizados no estado de Paraná, apenas 20 princípios ativos recebem algum tipo de monitoramento. Sendo assim, os baixos índices de presença de agrotóxicos muitas vezes encontrados em amostras de água, tanto subterrâneas como superficiais, não refletem a real condição destas águas, devido à ineficácia das análises em detectar os princípios ativos na sua totalidade (Steffen et al. 2011). Dores & De-Lamonica-Freire (2001) analisaram a contaminação de agrotóxicos na cidade de Primavera do Leste, MT. Verificaram que existe um grande número de princípios ativos que podem ser transportados dissolvidos em água como: clorpirifós etil, lamda cialotrina, metomil, mancozeb, triadimefon, atrazina, metribuzina, simazina, flumetsulan, fomesafen, glifosato, imazetapir, imazoquin, metolaclor, clorimuron etil. Destes, somente os produtos clorpirifós etil, lamda cialotrina e mancozeb não são contaminantes potenciais de águas subterrâneas por apresentarem alta afinidade pela

matéria orgânica do solo, podendo ser transportados superficialmente, tanto dissolvidos em água como associados ao sedimento.

As classes toxicológicas humanas (I extremamente tóxico, II altamente tóxico, III medianamente tóxico e IV pouco tóxico) e de riscos ambientais (I extremamente perigoso, II altamente perigoso, III medianamente perigoso e IV pouco perigoso).

Cabe ressaltar que o mesmo ingrediente ativo pode ter diferentes classificações toxicológicas de acordo com o órgão de consulta, por exemplo INDEA, AGROFIT[15] e ANVISA, pode ter diferentes classificações conforme o fabricante, formulação (pó molhável, granulado dispersível, suspensão concentrada, etc), bem como conforme a composição da mistura com outros compostos. Aqui usamos a Classificação Toxicológica das monografias de cada princípio ativo segundo a ANVISA e, para a Classificação do Risco Ambiental utilizamos a faixa de variação para produto com apenas um princípio ativo, segundo o Sistemas de Agrotóxicos Fitossanitários - AGROFIT do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Tabela 4).

- *Os Limites legais – Valor Máximo Permitido(VMP)*

Não é possível estabelecer limites máximos aceitáveis para a exposição humana a contaminantes tóxicos, pois diversos deles produzem efeitos irreversíveis e que não são dose-dependentes, uma vez que a exposição crônica a baixas doses pode afetar negativamente a saúde, afetando em especial trabalhadores rurais, em geral expostos diariamente (ABRASCO 2015). O mesmo pode ser dito para os limites reportados como risco para o meio ambiente e para espécies não alvo.

O tipo clássico de avaliação de risco não garante a segurança da exposição a determinado produto químico. Ainda não se dispõe de informações precisas quanto aos possíveis efeitos da exposição a todas as fontes de contaminação por agrotóxicos aos quais as populações humanas estão sujeitas: alimentos (como frutas, legumes, verduras, leite e carnes), a água e o ar, campanhas de saúde pública, controle de vetores e pragas, uso doméstico, jardinagem e até mesmo medicamentos de uso humano e veterinário. Por essa razão impõe-se o princípio da precaução, bem como a consideração de que as incertezas são parte desses processos, o que exige sempre muita cautela (ABRASCO 2015).

Nesse contexto, a exposição aos agrotóxicos que desencadeiam os mesmos efeitos tóxicos e que agem de modo semelhante potencializa ou pode atuar de forma sinérgica para o aparecimento da toxicidade, mesmo que os limites máximos de exposição, segundo as legislações pertinentes, sejam obedecidos. O conhecimento sobre os efeitos acumulados de diferentes agrotóxicos para a saúde humana e os ecossistemas ainda se encontra enormemente defasado. Quando estão envolvidas no processo substâncias cancerígenas e imunotóxicas, por exemplo, não é possível aceitar limites seguros de exposição; trata-se de uma “verdade científica” que hoje não se sustenta mais (ABRASCO 2015).

[15] http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons

Tabela 4 – Princípios ativos encontrados na região da APA das Nascentes do Paraguai e entorno em nov./2017 e sua classificação toxicológica (para humanos) e para o risco ambiental de sua presença em amostras de água superficial e potável (marcação em azul) e em amostras de sedimento e solo (marcação em laranja).

Classificação	Agrotóxicos									
	Atrazina	Clomazone	Imidadoprido	Propoxur	Tiametoxam	Carbofurano*	Epoxiconazol	Piraclostrobina	Tebuconazol	Clorpirifós etílico
	herbicida	herbicida	inseticida**	inseticida	inseticida**	inseticida	fungicida	fungicida	fungicida	inseticida
Toxicológica										
I - Extremamente Tóxico						X				
II - Altamente Tóxico				X				X		X
III - Medianamente Tóxico	X	X	X		X		X			
IV - Pouco Tóxico									X	
Risco Ambiental										
I - Extremamente Perigoso										
II - Altamente Perigoso	X	X		X		X	X	X	X	X
III - Medianamente Perigoso			X		X					
IV - Pouco Perigosos										

Fontes: Classificação Toxicológica - ANVISA; Classificação de Risco Ambiental - AGROFIT

* Proibido em 10/10/2017

**Neonicotinóide

[a] - composto não indicado para uso agropecuário (ANVISA)

A partir dos agravos agudos e crônicos descritos na literatura científica relacionada a exposição aos agrotóxicos determinou-se os indicadores de saúde: intoxicação aguda por agrotóxicos, incidência de malformação fetal (intoxicação subaguda) e mortalidade por câncer infanto-juvenil (intoxicação crônica). Pignati et al. (2017) observaram que ambos indicadores de saúde apresentaram correlação positiva ao indicador ambiental, indicando que conforme aumenta o consumo de agrotóxicos, cresce também o coeficiente médio da intoxicação aguda, subaguda (malformação fetal) e crônica (câncer infanto-juvenil). Na região da APA e em seu entorno há comunidades tradicionais e pequenos produtores em assentamentos rurais, portanto com riscos potenciais de estarem sendo afetados pelo uso de agrotóxicos na região, além dos trabalhadores rurais.

Para Bombardi (2017) a alta produtividade agrícola do agronegócio brasileiro é responsável, em termos totais, pelo maior consumo de agrotóxicos, totalizando 346 t/ano no país e 191 t/ano somente em Mato Grosso, sendo que os cultivos de soja, milho e cana, juntos, respondem por praticamente 70% do total nacional. Pignati et al. (2017) constataram que estes três cultivos corresponderam a 82% de todo o volume de agrotóxicos utilizados no país no ano de 2015, indicando uma tendência de aumento.

Segundo Pignati et al. (2014, 2017), os 20 princípios ativos mais frequentemente utilizados no Brasil entre os anos de 2012 a 2016 foram Glifosato (Herbicida), Clorpirifós (Inseticida), 2,4-D (Herbicida), Atrazina (Herbicida), Óleo mineral (Adjuvante), Mancozebe (Fungicida), Metoxifenozida (Inseticida), Acefato (Inseticida), Haloxifope-P-Metílico (Herbicida), Lactofem (Herbicida), Metomil (Inseticida), Diquate (Herbicida), Picoxistrobina (Fungicida), Flumetsulam (Herbicida), Teflubenzurom (Inseticida), Imidacloprido (Inseticida), Lambda cialotrina (inseticida), Imazetapir (Herbicida), Azoxistrobina (Fungicida) e Flutriafol (Fungicida). Destes, encontramos na região da APA Paraguai apenas Clorpirifós, Atrazina e Imidacloprido.

Os princípios ativos mais frequentemente utilizados nas culturas agrícolas de soja (Pignati et al. 2017) são: Glifosato, com cerca de 5,5 litros por hectare (L/ha), 2,4-D (1 L/ha), Metolacloro (0,7 L/ha), Tebutiurom (0,6 L/ha), Trifluralina (0,4 L/ha), Paraquate (0,3 L/ha), Flutriafol (0,25 L/ha), Carbofurano (0,2 L/ha) e outros. Na cultura de milho os princípios ativos foram Atrazina (3,55 L/ha), Glifosato (0,4 L/ha), Clorpirifós (0,25 L/ha), Metomil (0,2 L/ha), Tebutiurom (0,2 L/ha) e outros; Clomazone é descrito para o cultivo do algodão (3,8 L/ha).

- *Contaminação na APA Nascentes do Paraguai*

Foi observada contaminação por agrotóxicos na APA das Nascentes do Paraguai. Dos 74 princípios ativos analisados, 10 foram detectados nas 48 amostras avaliadas, sendo que 17 resultados foram detectados abaixo do Limite de Quantificação do Método (< LOQ) e 36 amostras apresentaram resultados acima do LOQ, totalizando 53 análises com detecção de agrotóxicos num total de 3.552 análises (74 x 48). A maioria das análises tiveram como resultado “não detectado” (n.d.) ou com valores abaixo do Limite de Detecção do Método (LOD). Contudo o fato do valor detectado estar abaixo do Limite

de Quantificação do Método (<LOQ) não elimina a possibilidade de se considerar como presentes na amostra.

Em relação aos ingredientes ativos mais utilizados no cultivo de soja (Pignati et al. 2017) presente na época das coletas, foram detectados Carbofurano, Atrazina e Clorpirifós, esses dois últimos utilizados nas lavouras de milho, cujo cultivo ocorre, em geral, de março a junho, bem como Clomazone (Tabelas 1 e 2).

Em termos de grau de toxicidade humana, os 10 princípios ativos observados variaram de *Medianamente tóxicos* a *Altamente Tóxicos* em proporções similares. Quanto aos riscos ambientais, a maioria dos compostos é classificado como *Altamente Perigosa* para o meio ambiente (Tabela 4).

Como vimos, estudos realizados na BAP desde 2002 acusam contaminação por agrotóxicos em todos os principais rios formadores do Pantanal, bem como no seu principal canal de drenagem, o rio Paraguai (Laabs et al. 2002, 2007; Dores & Calheiros 2008; Miranda et al. 2008; Calheiros et al. 2010; Possavatz et al. 2014). Contudo ainda não havia sido realizado estudo para se avaliar a contaminação desses compostos tóxicos numa UC que permite uso agrícola.

- *Uso agrícola*

O uso agrícola dos compostos detectados é autorizado pela ANVISA[16] conforme indicado abaixo, priorizando os cultivos que ocorrem/podem ocorrer na área da APA e entorno.

- Atrazina (herbicida)
Modalidade de emprego: aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de abacaxi, cana-de-açúcar, milho, milheto, pinus, seringueira e sorgo.

- Clomazone ou Clomazona (herbicida)
Modalidade de emprego: aplicação em pré-emergência das plantas infestantes nas culturas de algodão, cana-de-açúcar, eucalipto, mandioca, milho, soja etc.

- Imidacloprido (inseticida neonicotinóide)
Modalidade de emprego:
Aplicação foliar - culturas algodão, banana, batata, cana-de-açúcar, eucalipto, feijão, fumo, milho, pastagens, soja etc.
Aplicação em sementes - algodão, feijão, girassol, milho, soja, sorgo etc.
Emprego domissanitário: autorizado conforme indicado.

- Tiametoxam (inseticida neonicotinóide)
Modalidade de emprego:
Aplicação em sementes - algodão, arroz, feijão, girassol, milho, pastagem, soja, sorgo

[16] http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas

Aplicação foliar - algodão, arroz, cana-de-açúcar, feijão, girassol, mandioca, milho, pastagem, soja, sorgo, etc
Aplicação no solo, em sulco de plantio, antes do plantio - cana-de-açúcar e milho.
Emprego domissanitário: autorizado conforme indicado.

- Propoxur (inseticida)
Modalidade de emprego: ANVISA menciona apenas o emprego domissanitário.
Este produto não consta da Relação de Produtos Agrotóxicos e Afins Cadastrados para Comercialização no Estado de Mato Grosso (ATUALIZADA EM 28/03/2018), obtida no site do INDEA[17]. Mas pode ter uso em instalações pecuárias, segundo o MAPA (Anexo).

- Carbofurano (inseticida, cupinicida, acaricida e nematicida)
Monografia ANVISA C06 – excluída
Modalidade de emprego - aplicação no solo nas culturas de algodão, arroz, banana, café, cana-de-açúcar, feijão, milho etc.
Aplicação em sementes de algodão, arroz, feijão, milho e trigo.

Em 10/10/2017 houve a deliberação pela ANVISA para a proibição do uso de produtos agrotóxicos à base de Carbofurano, dando apenas seis meses de prazo[18] para sua descontinuação nas culturas de banana, café e cana-de-açúcar, prazo que finalizou recentemente em 19/04/2018. O Carbofurano com uso agrícola para aplicação em diversas hortaliças, frutas e grãos.

- Epoxiconazol (fungicida):
Modalidade de emprego - aplicação foliar nas culturas de algodão, arroz, banana, cana-de-açúcar, feijão, girassol, mandioca, milho, soja, sorgo etc.

Piraclostrobina (fungicida)
Modalidade de emprego:
Aplicação foliar - algodão, banana, cana-de-açúcar, eucalipto, feijão, girassol, milho, milheto, soja, sorgo etc.
Aplicação em toletes para a cultura de cana-de-açúcar no momento do plantio.
Aplicação em sementes - algodão, arroz, feijão, girassol, milho, pastagens, soja, sorgo etc.

- Tebuconazol (fungicida)
Aplicação foliar - algodão, arroz, banana, cana-de-açúcar, eucalipto, feijão, mandioca, milheto, milho, soja, sorgo, etc.

[17] http://www.indea.mt.gov.br/-/6099478-agrotoxicos?redirect=http%3A%2F%2Fwww.indea.mt.gov.br%2Fmapa-do-site%3Fp_p_id%3D3%26p_p_lifecycle%3D0%26p_p_state%3Dmaximized%26p_p_mode%3Dview%26_3_groupId%3D0%26_3_keywords%3Dagrot%25C3%25B3xicos%26_3_struts_action%3D%252Fsearch%252Fsearch%26_3_redirect%3D%252Fmapa-do-site%253Fp_p_id%253D3%2526p_p_lifecycle%253D0%2526p_p_state%253Dmaximized%2526p_p_mode%253Dview%2526_3_struts_action%253D%25252Fsearch%25252Fsearch%2526_3_redirect%253D%25252Fweb%25252Findea%25252Fmapa-do-site%2526_3_keywords%253Dregistro%2526_3_groupId%253D0&inheritRedirect=true
[18] http://portal.anvisa.gov.br/rss/-/asset_publisher/Zk4q6UQCj9Pn/content/id/3658730

Aplicação no sulco de plantio para a cultura de cana-de-açúcar.

- Clorpirifós (inseticida, formicida e acaricida):
Modalidade de emprego:
Aplicação foliar - algodão, feijão, milho, pastagem, soja, sorgo etc
Aplicação no solo - batata e milho.
Aplicação no controle de formigas, apenas na forma de isca granulada.
Emprego domissanitário: autorizado conforme indicado. Contudo Resolução-RDC n° 206 de 23/08/04, DOU de 24/08/04, determinou a suspensão do registro, bem como a não-concessão de novos registros, de produtos saneantes domissanitários à base do ingrediente ativo clorpirifós, excluindo-se desta determinação somente aqueles registros destinados ao uso em iscas para combate de baratas).

- Características toxicológicas e ecotoxicológicas (vide Tabela 4)

- ATRAZINA

A Atrazina é um herbicida que não tem aprovação para uso na EU desde 2004. Na Itália e Alemanha centrais de abastecimento de água foram fechadas em 1991, pois as concentrações deste herbicida estavam muito altas, maior que 3 ppb. Possui ação seletiva, sistêmica, com atividade residual e foliar. Tem uma baixa solubilidade aquosa, é volátil e, com base nas suas propriedades físico-químicas, pode lixiviar para as águas subterrâneas. Moderadamente persistente no solo e em sistemas aquáticos. É moderadamente tóxico para mamíferos, não se espera que se bioacumule. A Atrazina é moderadamente tóxica para a maioria da vida aquática, minhocas e abelhas, mas apresenta menor risco para as aves.

Para a saúde humana é irritante para a pele, olhos e sistema respiratório. Pelo IARC – International Agency for Research on Cancer é categorizado como Grupo 3 carcinogênico. Pode causar coma, colapso circulatório e sangramento gástrico; pode causar insuficiência renal; pode perturbar o metabolismo da testosterona e causar problemas endócrinos - inibição androgênica, efeito estrogênico fraco[19].

- PROPOXUR

O composto Propoxur (inseticida) não tem indicação para uso agrícola e sim apenas uso domissanitário para o combate a pulgas, segundo ANVISA (Monografia P19). Procurando as indicações para uso agrícola pelo grupo químico, Metilcarbamato de fenila, dois compostos foram encontrados, segundo a AGROFIT:
- Cloridrato de formetanato (acaricida, inseticida): para aplicação foliar nas culturas de cebola, citros, crisântemo e tomate; e - Metiocarbe (acaricida, inseticida) aplicação foliar nas culturas de berinjela, crisântemo, pimentão e tomate; aplicação no solo na cultura de fumo. Contudo essas culturas, até onde se tem informação, não são produzidas na área da APA.

[19] PPDB: Pesticide Properties DataBase http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/43.htm

Em termos de uso pecuário, encontramos informações apenas em um sistema dos fabricantes, o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos Para Saúde Animal – SINDAN, no Compêndio de Produtos Veterinários[20], formulado ou puro, para controle de pulgas em animais domésticos, bem como para tratamento e prevenção das miíases (bicheiras) em bovinos, equinos, suínos e ovinos, causadas pelas larvas da mosca, relacionadas a feridas de castração e descorna, umbigo dos recém-nascidos contra os insetos e suas larvas, contra carrapatos em equinos. É recomendado também no controle das infestações por piolhos de aves e por mosca doméstica, nas instalações rurais (aviários, cocheiras, estábulos, esterqueiras, etc.). No Relatório de Produtos com Licença Vigente do MAPA (2014 – em anexo) - Coordenação de Fiscalização de Produtos Veterinários, consta o registro do princípio ativo (a 1%) sob o número 7.665/01.

A Ficha do produto comercial menciona:
Perigos mais importantes: Nocivo ao meio ambiente
Efeitos do produto: Nocivo aos organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático.

Esse composto tem alta solubilidade em água, é moderadamente persistente no solo, apresentando ecotoxicidade de alta a moderada, sendo considerado como Altamente Perigoso para o ambiente (Tabela 4). Tem alto potencial para lixiviação e contaminação de lençol freático, podendo causar intoxicação aguda em invertebrados aquáticos[21]. É altamente tóxico para muitas espécies "não alvo" como aves e também abelhas e moderadamente tóxico para peixes e outras espécies aquáticas. Tem potencial ecotoxicológico para carpa (Gül et al. 2012).
Foi detectado nos poços subterrâneos que são também utilizados para abastecimento humano, em duas lagoas da área de nascentes do rio Sete Lagoas, bem como nos pontos do rio Paraguai na área da APA e logo a jusante (Tabela 1).

Segundo a legislação brasileira é considerado Altamente Tóxico (Tabela 4) para humanos. Para a Agência de Proteção Ambiental dos EUA, US-EPA[19], é considerado como "provável carcinogênico humano" e com "efeito estrogênico fraco" em relação ao potencial de causar problemas endócrinos.

- IMIDACLOPRIDO e TIAMETOXAM

Dois princípios ativos Imidacloprido e Tiametoxam, inseticidas do grupo dos Neonicotinoides, foram detectados em apenas uma amostra de água subterrânea de um poço utilizado para abastecimento humano e o Imidacloprido foi detectado também em quatro amostras de solo. São inseticidas sistêmicos de largo espectro que têm sido cada vez mais usados em todo o mundo em centenas de cultivos. São considerados de alta a média persistência no solo com alto potencial de solubilidade e lixiviação, o que implica em contaminação dos aquíferos subterrâneos, bem como de escoamento superficial, sendo considerado tóxico para invertebrados aquáticos. Sua utilização foi suspensa na União Europeia em 2013 por dois anos devido à morte massiva de abelhas, uma vez que atuam no sistema nervoso de insetos (van der Sluijs et al. 2013), o que foi

[20] http://www.cpvs.com.br/cpvs/prodpesquisa.aspx?codigo=478
http://www.cpvs.com.br/cpvs/prodpesquisa.aspx?codigo=491
[21] PPDB: Pesticide Properties DataBase. https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/553.htm

confirmado recentemente[22]. Amostras de mel revelam contaminação por neonicotenoides, os princípios ativos perigosos para as próprias abelhas, e em todo o mundo[23].

As abelhas estão sendo cronicamente expostas a coquetéis de agroquímicos que podem prejudicar tanto os mecanismos de desintoxicação quanto as respostas imunes, tornando as abelhas mais suscetíveis aos parasitas. Inseticidas neonicotinoides, que são amplamente utilizados e altamente tóxicos para as abelhas, foram encontrados em pólen de milho coletados por abelhas (Krupke et al. 2012). Para os humanos, é moderadamente tóxico – provoca fadiga, cólicas, irritação ocular e na pele, e fraqueza muscular. Estudos populacionais relataram associações entre exposição crônica e desfechos adversos de desenvolvimento ou neurológicos, incluindo tetralogia de Fallot, anencefalia, desordem do espectro do autismo, e um conjunto de sintomas incluindo perda de memória e tremor nos dedos (Cimino et al. 2017).

Neonicotinoides causam um risco significativo para ecossistemas aquáticos superficiais e sua fauna (Morrissey et al. 2015). Das espécies avaliadas, insetos pertencentes às ordens Ephemeroptera, Trichoptera e Diptera parecem ser os mais sensíveis, enquanto os Crustacea são menos sensíveis. No geral, neonicotinóides podem exercer efeitos adversos sobre a sobrevivência, crescimento, emergência, mobilidade e comportamento de invertebrados aquáticos sensíveis em concentrações iguais ou inferiores a 1,0 µg/L em exposição aguda e 0,1 µg/L para exposição crônica (Morrissey et al. 2015).

O Imidacloprido apresenta toxicidade para vários tipos de invertebrados aquáticos, considerada de moderada a alta, moderada para peixes e apresenta elevada toxicidade para aves e abelhas (LC_{50} é de apenas 3,7 ng/abelha). Para humanos, é considerado moderadamente tóxico e potencialmente tóxico para o fígado, rins, tiroide, coração e baço[24]. O Tiametoxam é considerado como apresentando de média a baixa toxicidade para organismos aquáticos, incluindo peixes, mas também altamente tóxico para abelhas. A LC_{50} é de apenas 5,0 ng/abelhas. Quanto a aspectos da saúde humana é descrito o aumento da incidência de adenoma de células do fígado e adenocarcinoma em camundongos[25].

- CLOMAZONE OU CLOMAZONA

Altamente solúvel em água, moderado quanto à persistência no solo e mobilidade - passível de lixiviação. Potencial de toxicidade moderado para peixes e para invertebrados de água doce, bem como para abelhas. Para a saúde humana é descrito como moderadamente tóxico e possível produtor de toxinas no fígado[26].

[22] https://www.agrolink.com.br/noticias/riscos-de-neonicotinoides-em-abelhas-sao-confirmados_404343.html
http://www.sciencemag.org/news/2018/02/european-agency-concludes-controversial-neonic-pesticides-threaten-bees
[23] https://www.theguardian.com/environment/2017/oct/05/honey-tests-reveal-global-contamination-by-bee-harming-pesticides
[24] PPDB: Pesticide Properties DataBase http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/397.htm
[25] PPDB: Pesticide Properties DataBase https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/631.htm
[26] PPDB: Pesticide Properties DataBase http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/168.htm

A atividade da enzima acetilcolinesterase - AChE no cérebro e músculo foi inibida em concentrações altas (5 mg/L e 10mg/L) de Clomazone , indicando efeito neurotóxico do herbicida na espécie *Prochilodus lineatus* (curimba). Alterações hematológicas e bioquímicas também foram observadas e levaram à conclusão de que este herbicida tem efeitos tóxicos sobre a espécie *P. lineatus* e sua presença no ambiente pode comprometer a saúde desses animais (Pereira et al. 2013).

- EPOXICONAZOL

O epoxiconazol do grupo do triazol e da classe toxicológica medianamente tóxica - Classe III (Tabela 4). É um fungicida de amplo espectro que tem aprovação regulamentar para uso na UE. Tem uma baixa solubilidade aquosa e é relativamente volátil. Pode persistir nos sistemas do solo e da água. Não é altamente tóxico para os mamíferos e não se espera que se bioacumule. O epoxiconazol é moderadamente tóxico para aves, abelhas, minhocas e a maioria dos organismos aquáticos. Para humanos é descrito como potencial causador de toxicidade hepática, provável agente carcinogênico pela US-EPA e agente causal de problemas endócrinos, como inibição da atividade da enzima aromatase e diminuição da produção de estrogênio. Candidato na UE para substituição por ser Persistente-Bioacumulativo-Tóxico, sendo tóxico para reprodução e com propriedades de desregulação endócrina [27].

Interfere com a produção dos hormônios sexuais feminino e masculino, como mostrado em estudo utilizando sistemas *in vivo* de linhagens celulares humanas (Taxvig et al. 2007). Em outros estudos com ratos, a exposição ao epoxiconazol durante a gravidez levou a alteração do desenvolvimento reprodutivo e a perdas fetais (Taxvig et al. 2007).

- TEBUCONAZOL

Fungicida com baixa solubilidade em água e de alta a moderada persistência no solo e baixa mobilidade no solo; moderada persistência no sedimento. Para a vida aquática apresenta moderada toxicidade, bem como para abelhas. Para humanos tem como órgãos alvos o fígado e o sangue e é considerado possível agente carcinogênico (US-EPA). Candidato a ser substituído por ser persistente, bioacumulativo e tóxico (segundo legislação europeia)[28].

Do grupo químico triazol, categorizado como pouco tóxico - Classe IV (Tabela 4), é um agrotóxico fungicida que provoca alteração na síntese de hormônios, na função reprodutiva de ratos, causando a feminilização dos machos expostos durante a gestação e lactação (Taxvig et al. 2007).

- PIRACLOSTROBINA

Baixa solubilidade, moderada persistência no solo e baixo potencial de lixiviação. Altamente tóxico para peixes e organismos aquáticos e moderado para abelhas e minhocas. Sem informação para contaminação humana[29].
Segundo Pearson et al (2016), fatores ambientais, incluindo agrotóxicos, têm sido associados ao risco de autismo e neurodegeneração usando estudos epidemiológicos

[27] PPDB: Pesticide Properties DataBase https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/267.htm
[28] PPDB: Pesticide Properties DataBase http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/610.htm
[29] PPDB: Pesticide Properties DataBase http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/564.htm

retrospectivos. Os autores identificaram prospectivamente substâncias químicas que são agentes de distúrbios neurológicos, expondo culturas enriquecidas com neurônios corticais de camundongos a centenas de produtos químicos comumente encontrados no ambiente e nos alimentos. Descobriram certos fungicidas, incluindo piraclostrobina, produzem alterações transcricionais in vitro semelhantes às observadas em amostras de cérebro de humanos com autismo, idade avançada e neurodegeneração (Doença de Alzheimer e Doença de Huntington). Estes produtos químicos estimulam a produção de radicais livres e interrompem os microtúbulos nos neurônios.

- CARBOFURANO

Carbofuran é um inseticida e nematicida que não é aprovado para uso na UE. É moderadamente solúvel em água, relativamente volátil e, com base em suas propriedades químicas, tem um alto potencial de lixiviação para as águas subterrâneas. Não é persistente no solo, mas pode persistir na água sob algumas condições. Tem alta toxicidade para mamíferos e um baixo potencial de bioacumulação. É um disruptor endócrino e um provável fator intoxicante para os processos de reprodução e desenvolvimento. É altamente tóxico para aves e abelhas, embora tenha uma toxicidade moderada a alta para a maioria dos organismos aquáticos, incluindo peixes. Em humanos pode causar degeneração testicular e ser fatal se ingerido, inalado ou absorvido pela pele. Além disso causa problemas endócrinos relacionados ao aumento dos níveis de progesterona, cortisol e estradiol [30].

O modo de ação do Carbofurano não é espécie-específico, afetando também espécies não-alvo, incluindo os seres humanos. O uso regular de Carbofurano resulta em níveis de resíduos em alimentos - e principalmente na água - que representam risco dietético agudo à população brasileira, de efeitos neurotóxicos, e tem potencial de causar toxicidade para o desenvolvimento de seres humanos nas condições reais de exposição, que incluem efeitos teratogênicos funcionais (dano ao feto durante a gravidez) e comportamentais (retardo mental, por exemplo). Essas características se enquadram nos critérios proibitivos de registro da Lei 7802/1989, conhecida como a Lei dos Agrotóxicos, além da Lei 9782/1999, de criação da Anvisa. Este risco inaceitável à saúde da população a partir da exposição pela alimentação e pela água também foi o motivo da proibição desse ingrediente ativo no Canadá, nos Estados Unidos e na Europa, entre outros países. Portanto, a sugestão de proibição do uso do Carbofurano no Brasil está alinhada às conclusões das agências reguladoras mundiais sobre esse produto[31].

- CLORPIRIFÓS

Um inseticida organofosforado aprovado para uso na UE. Tem uma baixa solubilidade aquosa, é bastante volátil e não é móvel. Existe um baixo risco de lixiviação para as águas subterrâneas com base nas suas propriedades químicas. Pode ser moderadamente persistente em sistemas de solo, mas geralmente não é persistente em sistemas aquáticos. É altamente tóxico para mamíferos, sendo classificado como tóxico reprodutivo, inibidor de acetilcolinesterase e neurotóxico. É também um irritante para

[30] PPDB: Pesticide Properties DataBase http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/118.htm
[31] http://portal.anvisa.gov.br/rss/-/asset_publisher/Zk4q6UQCj9Pn/content/id/3658730

a pele e para os olhos. É altamente tóxico para pássaros, peixes, invertebrados aquáticos e abelhas e moderadamente tóxico para plantas aquáticas, algas e minhocas[32].

Os organofosforados, grupo de agrotóxicos inseticidas, causam numerosos efeitos danosos à saúde humana. Para citar apenas alguns, o clorpirifós, altamente tóxico - Classe II (Tabela 4), inseticida, mostrou-se neurotóxico conforme a revisão de Eaton et al. (2008, apud ABRASCO 2015) e desregulou o eixo hormonal da tireoide em camundongos quando a exposição ocorre na vida intrauterina (Haviland et al. 2010; De Angelis et al. 2009; ambos apud ABRASCO 2015). Além disso, o clorpirifós também interferiu com o sistema reprodutivo masculino de ratos tratados por via oral, induziu alterações histopatológicas de testículos e levou à diminuição da contagem de espermatozoides e da fertilidade animal (Joshi et al. 2007, apud ABRASCO 2015).

- *Contaminação na Matriz Água*

Nas amostras de água para abastecimento humano (poços subterrâneos) encontrou-se os princípios ativos Atrazina, Clomazone e Propoxur nos três poços amostrados; Imidacloprido e Tiametoxam foram detectados em apenas um dos poços (Tabela 1).

Pelos resultados obtidos, constata-se uma contaminação generalizada do princípio ativo Clomazone nos corpos d'água da APA e no seu entorno, uma vez que todas as amostras apresentaram valores (entre 0,20 e 0,90 µg/L) acima dos limites estabelecidos por agências internacionais, uma vez que não há limites previstos no Brasil, tanto para água potável quanto para água superficial. Na UE o valor limite é de 0,1 µg/L para água potável e no Canadá é de 0,05 µg/L para água superficial; na Suíça o valor máximo permitido para água superficial (5,0 µg/L) é bem alto (Tabelas 1 e 3).

O princípio ativo Atrazina foi encontrado nas amostras de água potável e lagoas, variando de 0,03 a 0,06 µg/L, em valores bem abaixo do estabelecido como limite para água potável (Portaria MS Nº. 2914/2011) e em água superficial (Resolução CONAMA Nº. 357/2005), ambos com o valor de 2,0 µg/L, bem como de agências internacionais, exceto para Austrália e UE para água potável (Tabelas 1 e 3).

Para o ingrediente ativo Propoxur, como no caso da Atrazina, nas amostras de água potável (poços) e lagoas, os valores observados variaram entre <LOQ e 0,05 µg/L, portanto menores do valor de referência da UE para água potável (0,1 µg/L) (Tabelas 1 e 3).

Em relação ao Imidacloprido, o valor observado em apenas um poço - Poço 01 (0,11 µg/L) está próximo ao valor de referência da UE (0,1 µg/L), mas bem abaixo do valor indicado pela EPA (1,0 µg/L), ambos para água potável. Para água superficial o valor obtido está bem acima do valor determinado pela legislação Sueca (0,013 µg/L) (Tabelas 1 e 3). Outro princípio ativo detectado no Poço 01, o Tiametoxam, o valor detectado

[32] PPDB: Pesticide Properties DataBase http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/154.htm

(0,15 µg/L) está pouco acima do limite indicado na norma da UE que é também 0,1 µg/L para água potável (Tabelas 1 e 3).

Entretanto, considerando a Portaria MS Nº 2914/2011 sobre a potabilidade da água, a água desses rios e córregos amostrados e, em especial, dos poços subterrâneos, estariam impróprias para consumo humano, tendo em vista que os agrotóxicos Clomazone, Imidacloprido, Propoxur e Tiametoxam não constam na lista de substâncias permitidas. Além disso, no caso do Clomazone, todos as amostras estariam em "não conformidade", pois todos os valores obtidos estão acima do permitido na União Europiea - UE (0,1 µg/L) para água potável (poços) e para água superficial (0,05 µg/L – Canadá) (Tabelas 1 e 3).

Para a saúde humana, Clomazone é descrito como medianamente tóxico e com potencial tóxico para o fígado[33]. No Poço 1, detectou-se o valor de 0,11 µg/L para Imidacloprido, o que o torna em "não conformidade" com a legislação da UE (0,1 µg/L), bem como para o caso do Tiametoxam, também no Poço 1, cujo valor detectado foi de (0,15 µg/L), portanto acima do valor permitido na UE (0,1 µg/L). Para humanos, Imidacloprido é considerado medianamente tóxico e potencialmente tóxico para o fígado, rins, tiroide, coração e baço[34]. Quanto a aspectos da saúde humana relacionados ao Tiametoxam, é descrito como medianamente tóxico e causador do aumento da incidência de adenoma de células do fígado e adenocarcinoma em camundongos[35] (Tabela 4).

- Solo e Sedimento

Não há legislação nacional para estabelecer níveis de contaminação por agrotóxicos em solo. Internacionalmente encontramos (Li & Jennings 2017) limites para Atrazina e Clorpirifós em relação aos denominados Valores de Referência Regulatória do Solo para Agrotóxicos (*Pesticide Soil Regulatory Guidance Values* - RGV) citando o valor mais baixo e o mais alto observados na literatura, e mencionando o país de origem do dado, respectivamente: Atrazina (RGV mg/kg) – 0,00005 - Polônia e 12.000,0 – Texas/EUA
Clorpirifós (RGV mg/kg) – 0,20 - Rússia e 11.000,0 – Michigan/EUA

Contudo os valores observados (Tabela 2) estão abaixo do limite mínimo proposto na literatura para o Clorpirifós.

Nas amostras de solo detectou-se, mesmo em níveis abaixo do Limite de Quantificação do Método, em especial Epoxiconazol (fungicida), Tebuconazol (fungicida) e Imidacloprido (inseticida), seguidos em menor frequência de ocorrência pelos ingredientes ativos Piraclostrobina (fungicida) e Clorpirifós etílico (inseticida) e apenas uma amostra com Atrazina (herbicida). No sedimento apenas o Carbofurano (inseticida), recentemente proibido pela ANVISA, foi detectado em uma amostra.

[33] PPDB: Pesticide Properties DataBase http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/168.htm#3
[34] PPDB: Pesticide Properties DataBase http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/397.htm
[35] PPDB: Pesticide Properties DataBase https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/631.htm

Bombardi (2017) e Pignati et al. (2017) demonstraram espacialmente, por municípios, uma relação clara entre os casos de intoxicação humana (Figura 6A) e o uso de agrotóxicos na agricultura, mostrando o perfil agrícola de intoxicação, evidenciando também a área de expansão da agricultura, com recorte para os biomas Pantanal e Cerrado (Figura 6B), e para as culturas preponderantes na área de estudo, soja e milho (Figura 6C e 6D).

Desenvolvimento Sustentável - ONU

A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável reconhece a importância da qualidade da água e inclui uma meta específica de qualidade da água nos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável[36], em especial a Meta 6 – Água Potável e Saneamento, Meta (ODS) 6.2: - *Até 2030, melhorar a qualidade da água reduzindo a poluição, eliminando o despejo e minimizando a liberação de químicos e materiais perigosos, reduzindo para metade a proporção de águas residuais não tratadas e aumentando reciclagem e reutilização segura globalmente* (FAO 2017*)*.

Espera-se que o que foi acordado na Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável influencie futuras políticas e estratégias para assegurar que o controle da poluição da água se torne prioridade em nível internacional e nacional. Assentamentos humanos, indústrias e agricultura são as principais fontes de poluição da água. Globalmente, 80% das águas residuais municipais são despejadas em corpos de água sem tratamento. A indústria é responsável por despejar milhões de toneladas de metais pesados, solventes, lodo tóxico e outros resíduos em corpos de água a cada ano. A agricultura, que responde por 70% das captações de água em todo o mundo, tem um papel importante na poluição da água.

As propriedades lançam grandes quantidades de agroquímicos, matéria orgânica, resíduos de drogas, sedimentos e drenagem salina em corpos d'água. Toda esta poluição resultante representa riscos para os ecossistemas aquáticos, saúde e atividades produtivas (FAO 2017).

Inseticidas, herbicidas e fungicidas são aplicados intensivamente na agricultura. Quando indevidamente utilizados, podem poluir os recursos hídricos com substâncias cancerígenas e outras substâncias tóxicas que podem afetar os seres humanos. Os pesticidas também podem afetar a biodiversidade matando plantas e insetos não alvo, com impactos negativos na cadeia alimentar. A tendência, em especial nos países desenvolvidos, é o uso de novos compostos mais seletivos e menos tóxicos para os seres humanos e para o ambiente e que exigem menores quantidades de aplicação por unidade de área (FAO 2017).

[36] https://nacoesunidas.org/pos2015/

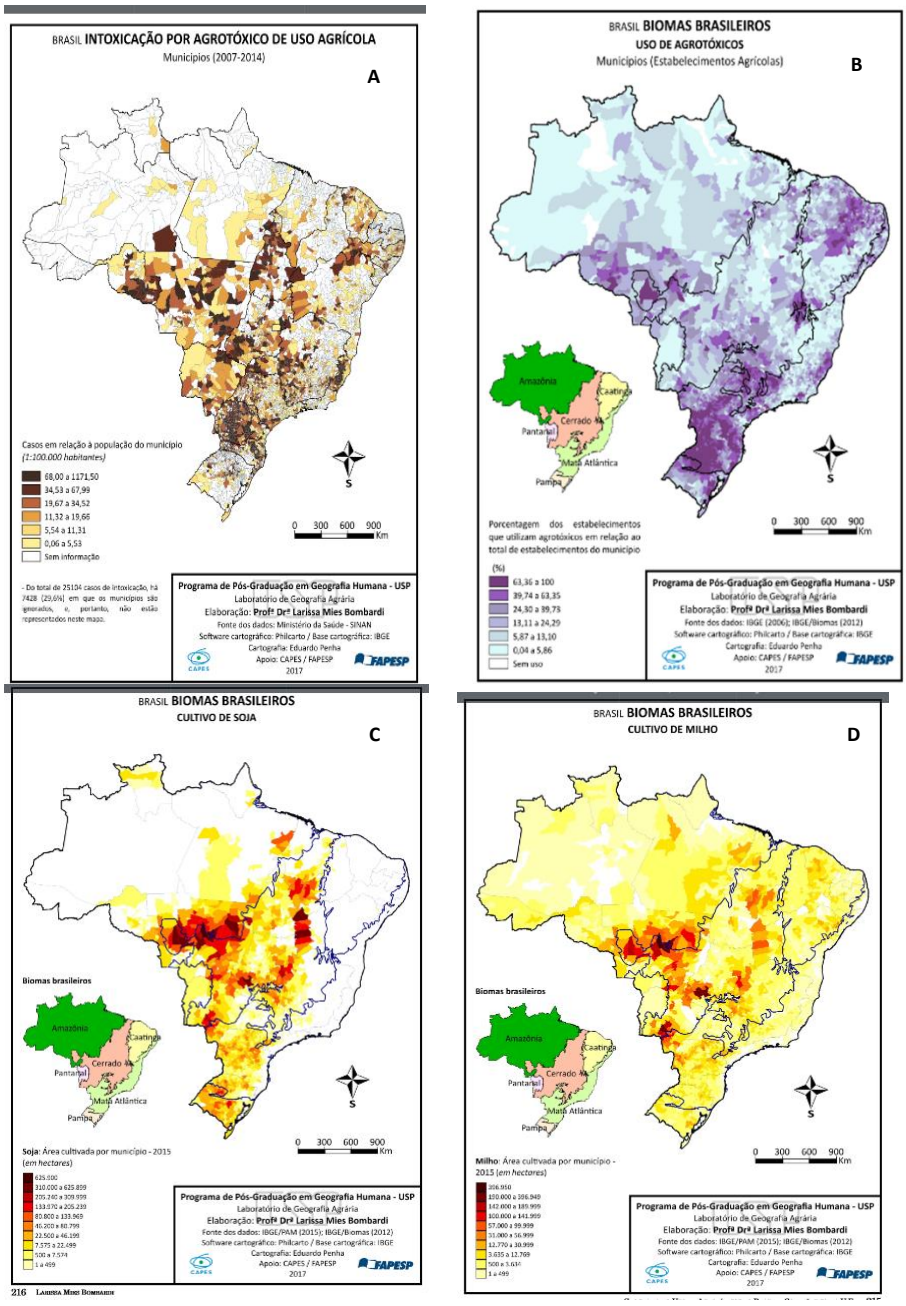


Figura 6 -Situação do Brasil em relação à intoxicação humana relativa ao uso de agrotóxico por municípios (A), com recorte por bioma (B) e por área de cultivo de soja (C) e milho (D). Fonte: Bombardi (2017).

Políticas públicas para reduzir a poluição da água na agricultura devem fazer parte de um quadro abrangente de política da água em escala nacional ou de bacia hidrográfica, com todos os poluentes e poluidores considerados em conjunto. Instrumentos econômicos são cada vez mais empregados para melhorar ou substituir disposições ou regulamentos. Incluem impostos (por exemplo, sobre agrotóxicos de acordo com o nível de risco), a conversão de terras agrícolas para usos naturais, e pagamentos para limitar a produção ou a intensidade do uso do solo: por exemplo, Noruega e a Suíça fazem pagamentos substanciais aos agricultores pela "manutenção da paisagem" e nos EUA há um Programa que paga aos agricultores para manter áreas sem produção (FAO 2017).

Além disso, políticas para mudar o comportamento dos agricultores e incentivar a adoção de boas práticas são chave para prevenir a poluição na sua origem. Tais políticas precisam incluir assessoria, serviços e treinamento para os agricultores. Demonstrando os benefícios econômicos aos agricultores da adoção de boas práticas também se mostra eficaz. Um sistema comparativo pode promover mudança comportamental entre os agricultores, mostrando-lhes como se comportam em comparação com seus pares (sem identificar os melhores e piores indivíduos). Ao formular e implementar políticas, a prioridade deve ser dada aos principais poluidores e aos corpos de água onde a poluição é mais elevada (FAO 2017).

Conclusão

Este relatório apresentou os resultados de uma primeira avaliação da contaminação por agrotóxicos na APA das Nascentes do Paraguai, um exame preliminar para se obter um retrato da sua saúde ambiental e, a partir dos resultados, promover tomadas de decisão para a minimização de impactos, mudanças nos sistemas de produção, implantação de sistemas de monitoramento etc. O objetivo é a busca de uma maior sustentabilidade para a UC e a conservação das nascentes de um rio fundamental para toda a Bacia do Alto Paraguai, o rio Paraguai.

Para tanto, a participação e contribuição dos produtores, assentados e comunidades tradicionais da APA é fundamental, em especial os membros do Conselho Gestor da APA, que os representam diretamente.

Em termos de grau de toxicidade humana, os 10 princípios ativos observados variaram de Medianamente Tóxicos a Altamente Tóxicos em proporções similares. Quanto aos riscos ambientais, a maioria dos compostos é classificado como Altamente Perigosa para o meio ambiente.

Os resultados preliminares evidenciam a contaminação principalmente do herbicida Clomazone em todos os pontos amostrados, tanto em água potável (poços subterrâneos) como em água superficial (lagoas e rios), apresentando valores acima do recomendado, de acordo com a legislação da UE e Canadá, respectivamente. É um princípio ativo classificado como Medianamente Tóxico para o homem e Altamente Perigoso para o meio ambiente.

Atrazina (herbicida) e Propoxur (inseticida) foram outros princípios ativos detectados tanto na água potável quanto nas lagoas que fazem parte do complexo de nascentes do rio Paraguai, na área da APA. Atrazina é Medianamente Tóxico e o Propoxur Altamente Tóxico para humanos, e ambos são Altamente Perigosos para o

meio ambiente. O Tiametoxam e Imidacloprido (inseticidas neonicotenoides) foram encontrados apenas no Poço 01 e ambos em valores acima do proposto pela UE como limite para a água potável. São considerados Medianamente Tóxicos para os seres humanos e Medianamente Perigosos para o meio ambiente. Os neonicotenoides são considerados altamente tóxicos para abelhas com confirmação recente de sua proibição na UE.

Carbofurano, um princípio ativo inseticida recém proibido pela ANVISA devido à sua toxicidade, foi detectado em amostra de sedimento do rio Diamantino à montante da cidade, embora em valor <LOQ. Contudo, o potencial de contaminação na água de abastecimento da cidade deve ser melhor avaliada. Trata-se de um disruptor endócrino e um provável fator intoxicante para os processos de reprodução e desenvolvimento. É altamente tóxico para aves e abelhas, embora tenha uma toxicidade moderada a alta para a maioria dos organismos aquáticos, incluindo peixes. Em humanos pode causar degeneração testicular e ser fatal se ingerido, inalado ou absorvido pela pele. É considerado Extremamente Tóxico para o homem e Altamente Perigoso para o meio ambiente.

No solo, os principais ingredientes ativos detectados foram Imidacloprido, Epoxiconazol e Tebuconazol. O Imidacloprido é um inseticida neonicotenoide considerado Medianamente Tóxico para humanos e também para o meio ambiente. Tem alto potencial de solubilidade e lixiviação, o que implica em contaminação dos aquíferos subterrâneos, bem como de escoamento superficial, sendo considerado tóxico para invertebrados aquáticos. Sua utilização foi suspensa na União Europeia em 2013 devido à morte massiva de abelhas, o que foi confirmado recentemente.

O epoxiconazol é um fungicida Medianamente Tóxico para humanos e Altamente Perigoso para o meio ambiente. É considerado moderadamente tóxico para aves, abelhas, minhocas e a maioria dos organismos aquáticos. Para humanos é descrito como potencial causador de toxicidade hepática, provável agente carcinogênico pela US-EPA e agente causal de problemas endócrinos. Candidato na União Europeia para substituição por ser Persistente-Bioacumulativo-Tóxico, sendo tóxico para reprodução e com propriedades de desregulação endócrina. Já o Tebuconazol é um fungicida Pouco Tóxico para humanos, mas Altamente Perigoso para o meio ambiente. Apresenta moderada toxicidade para a vida aquática, bem como para abelhas. Para humanos tem como órgãos alvos o fígado e o sangue e é considerado possível agente carcinogênico (US-EPA). Candidato também a ser substituído por ser persistente, bioacumulativo e tóxico.

Desta forma podemos considerar a APA das Nascentes do Paraguai como ambientalmente contaminada por agrotóxicos.

Recomendações

Com base na experiência e caráter multidisciplinar da equipe, sugerimos algumas ações para contribuir para a sensibilização e racionalização do uso dos recursos naturais da parte dos produtores rurais, grande, médios e pequenos, sobre a necessidade de se conservar realmente os corpos de água da APA Nascentes do Paraguai, justamente por suas propriedades se localizarem numa UC de Uso Sustentável, formadora do Rio Paraguai e do Pantanal Mato-grossense:

- Aplicação das Boas Práticas Agrícolas;
- Conservação de mata ciliar;
- Conservação de nascentes;
- Manejo e contenção de processos erosivos;
- Manejo adequado de estradas vicinais;
- Reserva legal como área produtora de água, não apenas de biodiversidade (Técnico Edison Nunes, comunicação pessoal);
- Implantação Programa Produtor de Água – ANA;
- Projeto Plantadores de Rios[37] ;
- Implementação de PSA – Pagamento por Serviços Ambientais;
- Incentivos para a criação de RPPNs – Reservas Particulares do Patrimônio Natural;
- Cursos participativos para sensibilizar e efetivar sobre/a conservação de nascentes, via trocas de saberes sobre recursos hídricos, conservação e manejo de bacias hidrográficas, etc. Obs. - Trata-se de uma demanda prevista no Plano Estadual de Recursos Hídricos ainda não atendida;
- Participação e monitoramento social pelo Conselho da APA;
- Avaliação sobre a possibilidade de criação de um certificado de origem de grãos mais sustentáveis, convencionais e/ou orgânicos, como um selo de conservação ambiental "Amigos do Pantanal" ou "Amigos da APA das Nascentes do Paraguai", de forma semelhante ao que os produtores de arroz fizeram no caso da Estação Ecológica do Taim - RS, os "Amigos do Taim";
- Aplicação das Boas Práticas da Pecuária;
- Pecuária Sustentável e/ou orgânica – mercado diferenciado;
- Promoção da Agricultura convencional, biológica e/ou orgânica – mercado diferenciado, buscando parcerias e linhas de financiamento para os custos da produção;
- Prospecção de novos parceiros comerciais, como os que atuam no comércio justo etc;
- Implantação de práticas para diminuição do uso de agrotóxicos, como Manejo Integrado de Pragas (MIP), Integração Lavoura-Pecuária-Floresta (ILPF), entre outras;
- Substituição de uso de princípios ativos de agrotóxicos por compostos alternativos, quando houver, em especial os princípios ativos observados na água superficial, subterrânea e de abastecimento: Atrazina, Clomazone e Propoxur, além dos neonicotenoides;
- Elaboração e implementação do Plano de Manejo da APA;
- Plano de monitoramento ambiental, incluindo aspectos de qualidade e quantidade de água, ar, sedimento, etc com acompanhamento do Conselho da APA.

Bibliografia

ABRASCO. 2015. Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Carneiro, F.F.; Augusto, L.G.S.; Rigotto, R. M.; Friedrich, K.; Búrigo, A.C. - Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular.

Brasil. 2007. Áreas Prioritárias para Conservação, Uso Sustentável e Repartição de Benefícios da Biodiversidade Brasileira: Atualização - Portaria MMA n°9, de 23 de janeiro

[37] http://www.car.gov.br/plantadores-rios/

de 2007. Ministério do Meio Ambiente, Secretaria de Biodiversidade e Florestas – Brasília: MMA (Série Biodiversidade, 31).

Beserra. L. 2017. Agrotóxicos, vulnerabilidades socioambientais e saúde: uma avaliação participativa em municípios da bacia do rio Juruena, Mato Grosso. Dissertação de Mestrado em Saúde Coletiva. Instituto de Saúde Coletiva/UFMT.

Bombardi, L.M. 2017. Geografia do uso de agrotóxicos no Brasil e conexões com a União Europeia. São Paulo: FFLCH-USP. Disponível em: http://www.cesteh.ensp.fiocruz.br/noticias/atlas-geografia-do-uso-de-agrotoxicos-no-brasil-e-conexoes-com-uniao-europeia Acesso abril/2018.

Calheiros, D. F.; Ferracini, V. L.; Queiroz, S. C. N. Contaminação por agrotóxicos nas águas da Bacia do Alto Paraguai. Cadernos de Agroecologia, v. 5, p.1-4, 2010.
DORES, E. F. G. C.; CALHEIROS, D. F. Contaminação por agrotóxicos na bacia do rio Miranda, Pantanal (MS). Rev. Bras. Agroecol., v. 3, p. 202-205, 2008.

Curvo, H.R.M.; Pignati, W.A.; Pignatti, M.G. 2013. Morbimortalidade por câncer infanto-juvenil associada ao uso agrícola de agrotóxicos no Estado de Mato Grosso, Brasil. Cad. Saúde Colet., v.21, n.1, p.10-17.

Cimino, A.M.; Boyles, A.L.; Thayer, K.A.; Perry, M.J. 2017. Effects of Neonicotinoid Pesticide Exposure on Human Health: A Systematic Review. Environ Health Perspect., v.125, n.2, p.155–162. doi: 10.1289/EHP515

Dores, E.F.G.C.; De Lamonica-Freire, E.M. 2001. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – análise preliminar. Química Nova, v.24, n.1, p.27-36.

Environment Canada. Canadian Environmental Quality Guidelines. Protocols for the derivation of water quality guidelines (2001). Disponível em: <www2.ec.gc.ca/ceqg-rcqe/prot.htm> Acesso abril/2018.

EUR-Lex. 1998. Council Directive 98/83/EC of 3 Nov 1998 on the quality of water intended for human consumption. Official Journal L 330, 05/12/1998, pp. 0032–0054. Community legislation in force - document 398L0083.

FAO. 2017. Water pollution from agriculture: a global review. Executive Summary. 2017. Food and Agriculture Organization of the United Nations - Rome and the International Water Management Institute - Water Land and Ecosystems Research Program – Colombo.

Fernandes Neto, M.L. 2010. Norma Brasileira de Potabilidade de Água: Análise dos parâmetros agrotóxicos numa abordagem de avaliação de risco. Tese de Doutorado – FIOCRUZ - Rio de Janeiro.

Gül, A.; Benli, A.Ç.K.; Ayhan, A. er al. 2012. Sublethal propoxur toxicity to juvenile common carp (*Cyprinus carpio* L., 1758): biochemical, hematological, histopathological, and genotoxicity effects. Environmental Toxicology and Chemistry, v.31, n.9, p.2085–2092. https://doi.org/10.1002/etc.1924

Hamilton D.J.; Ambrus Á.; Dieterle R.M. et al. 2003. Regulatory limits for pesticide residues in water. IUPAC, Pure and Applied Chemistry v.75, n.8, p.1123–1155. http://dx.doi.org/10.1351/pac200375081123

Kemmerich, M. 2017. Resíduos de agrotóxicos em ameixa, maçã, pera e pêssego: desenvolvimento de métodos de análise e monitoramento. Tese de doutorado - UFSM. Disponível em: https://repositorio.ufsm.br/handle/1/12732

Kreuger J.; Graaf S.; Adielsson J.P.O.S. 2010. Pesticides in surface water in areas with open ground and greenhouse horticultural crops in Sweden 2008. pp. 49. Ekohydrologi 117. Uppsala: Swedish University of Agricultural Sciences/Division of Water Quality Management Disponível em: http://www-mv.slu.se/webfiles/vv/CKB/Ekohydrologi_117_ENG.pdf. Acesso março/2018.

Krupke, C.H.; Hunt, G.J.; Eitzer, B.D. et al. 2012. Multiple Routes of Pesticide Exposure for Honey Bees Living Near Agricultural Fields. PLoS One, v.7, n.1, e29268. doi: 10.1371/journal.pone.0029268

Laabs, V.; Amelung, W.; Pinto, A. A.; Wantzen, M.; Silva, C. J.; Zech, W. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of the Northeastern Pantanal Basin, Brazil. J. Environ. Qual., v. 31, p. 1636–1648, 2002.

Laabs, V.; Wehrhan, A.; Pinto, A.; Dores, E.; Amelung, W. Pesticide fate in tropical wetlands of Brazil: an aquatic microcosm study under semi-field conditions. Chemosphere, v. 67, p. 975–989, 2007.

Li, Z.; Jennings, A. 2017. Worldwide Regulations of Standard Values of Pesticides for Human Health Risk Control: A Review. International Journal of Environmental Research and Public Health, v.14, 826. doi:10.3390/ijerph14070826

Miranda, K.; Cunha, M.L.F.; Dores, E.F.G.C.; Calheiros, D.F. Pesticide residues in river sediments from the Pantanal wetland, Brazil. J. Environ. Sci. Health B, v. 43, p. 717–722, 2008.

Monitoramento. 2015. Monitoramento das alterações da cobertura vegetal e uso do solo na Bacia do Alto Paraguai – Porção Brasileira - Período de Análise: 2012 a 2014. Brasília: Instituto SOS Pantanal; WWF-Brasil. Relatório Técnico. Disponível em: http://www.wwf.org.br/natureza_brasileira/areas_prioritarias/pantanal/pantanal_pub/?48922/Bacia-do-Alto-Paraguai-Cobertura-Vegetal Acesso: 25 janeiro 2018.

Monitoramento. 2017. Bacia do Alto Paraguai Cobertura Vegetal - Monitoramento das alterações da cobertura vegetal e uso do solo na Bacia do Alto Paraguai - Porção Brasileira: 2015 a 2016. Relatório Técnico. Instituto SOS Pantanal, WWF-Brasil e outros.

Morrissey, C.A.; Mineau, P. Devries, J.H. et al. 2015. Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: A review. Environment International v.74, p.291–303.

Mostafalou, S.; Abdollahi, M. 2017. Pesticides: an update of human exposure and toxicity. Review Article. Arch Toxicol v.91. p.549–599. DOI 10.1007/s00204-016-1849-x

New Zealand. 2000. Drinking-water standards for New Zealand. Ministry of Health. Disponível em: <www.moh.govt.nz> Acesso em abril/2018.

OMS. 2015. Carcinogenicity of Tetrachlorvinphos, Parathion, Malathion, Diazinon, and Glyphosate. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/S1470-2045(15)70134-8 e em http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol112/mono112-10.pdf Acesso abril/2018.

OMS. 2015. IARC Monographs Volume 112: evaluation of five organophosphate insecticides and herbicides. http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol112/index.php

Pearson, B.L.; Simon, J.M. McCoy, E.S. et al. 2016. Identification of chemicals that mimic transcriptional changes associated with autism, brain aging and neurodegeneration Nat Commun., v.7: 11173 doi: 10.1038/ncomms11173

Pereira, L.; Fernandes, M.N.; Martinez, C.B.R. 2013. Hematological and biochemical alterations in the fish *Prochilodus lineatus* caused by the herbicide clomazone. Environmental Toxicology and Pharmacology, n.36, p.1-8.

Pignati, W. A.; Oliveira, N. P.; Silva, A.M.C. 2014. Vigilância aos agrotóxicos: quantificação do uso e previsão de impactos na saúde-trabalho-ambiente para os municípios brasileiros. Ciênc. Saúde Colet., v. 19, p. 4669-4678.

Possavatz, J.; Zeilhofer, P.; Pinto, A.A.; Tives, A.L.; Dores, E.F.G.C. 2014. Resíduos de agrotóxicos em sedimento de fundo de rio na Bacia Hidrográfica do Rio Cuiabá, Mato Grosso, Brasil. Rev. Ambient. Água, v. 9, p. 83–96.

Prestes, O.D.; Friggi, C.A.; Adaime, M. B.; Zanella, R. 2009. QuEChERS - um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. Química Nova, v.32, n.6, p.1620-1634. Disponível em: http://www.quimicanova.sbq.org.br/default.asp?ed=15 Acesso abril/2018.

Silva, J.S.V.; Abdon, M.M.; Silva, S.M.A.; Moraes, J.A. 2011. Evolution of deforestation in the Brazilian Pantanal and surroundings in the timeframe 1976-2008. Geografia, v.36, Número Especial, p.35-55.

Starner, K., Goh, K.S. 2012. Detections of the neonicotinoid insecticide imidacloprid in surface waters of three agricultural regions of California, USA, 2010–2011. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1–6.

Steffen, G.P.K., Steffen, R.B, Antoniolli, Z.I. 2011. Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. TECNO-LÓGICA, Santa Cruz do Sul, v. 15, n. 1, p. 15-21.

Taxvig, C.; Hass, U.; Axelstad, M; Dalgaard, M.; Boberg, J.; Andeasen, H.R.; Vinggaard, A.M. 2007. Endocrine-Disrupting Activities In Vivo of the Fungicides Tebuconazole and Epoxiconazole. Toxicological Sciences, Volume 100, Issue 2, Pages 464–473. Disponível em: https://doi.org/10.1093/toxsci/kfm227

van der Sluijs, J.P.; Simon-Delso, N.; Goulson, D. et al. 2013. Neonicotinoids, bee disorders and the sustainability of pollinator services. Current Opinion in Environmental Sustainability, v.5, n.3-4, p.293–305.

Verona, J.D.; Lima, A.; Risso, J. et al. 2013. Soja em áreas prioritárias para conservação da biodiversidade no Mato Grosso. Anais Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, 16. INPE p. 7353-7360.

WWF & TNC. 2012. Análise de Risco Ecológico da Bacia do Rio Paraguai – Argentina, Brasil, Bolívia e Paraguai. Resumo Executivo.

WWF. 2015. Áreas Prioritárias para Conservação da Biodiversidade no Cerrado e Pantanal. Brasília - DF. Disponível em: https://www.wwf.org.br/natureza_brasileira/areas_prioritarias/pantanal/pantanal_pub/?50162/reas-Prioritrias-para-conservao-da-biodiversidade-no-Cerrado-e-Pantanal Acesso abril/2018.

WWF. 2017. Bacia do Alto Paraguai – uso e ocupação do solo – 2016. Brasília: UCDB, Fundação Tuiuiú.

ANEXO 1

Coordenadas dos pontos de coleta na APA das Nascentes do Paraguai e entorno

Pontos	Local	Coordenadas (graus, minutos) S	W
P1	Rio Paraguai - ponte caída	142835,1	562338,3
P2	Rio Paraguai - jusante piscicultura	142830,9	562918,7
P3	Rio Paraguai - APA	142944,6	562313,3
P4	Canal saída piscicultura	142813,1	562821,6
P5	Rio Amolar		
P6	Rio Sete Lagoas	143241,9	562447,0
P7	Rio Paraguaizinho*	143230,0	562342,0
P8	Rio Melgueiras*	143119,2	562152,3
P9	Rio Diamantino (montante cidade)	142355,5	562704,0
Po1	Poço 1 (Tejar)	143447,0	562712,0
Po2	Poço 2	143235,3	562355,3
Po3	Poço 3	142907,4	562153,6
LP	Lagoa da Princesa	143500,2	562551,0
L1	Lagoa 1	143500,8	562755,6
L2	Lagoa 2*	143543,0	562833,7
	*sem amostras de água		

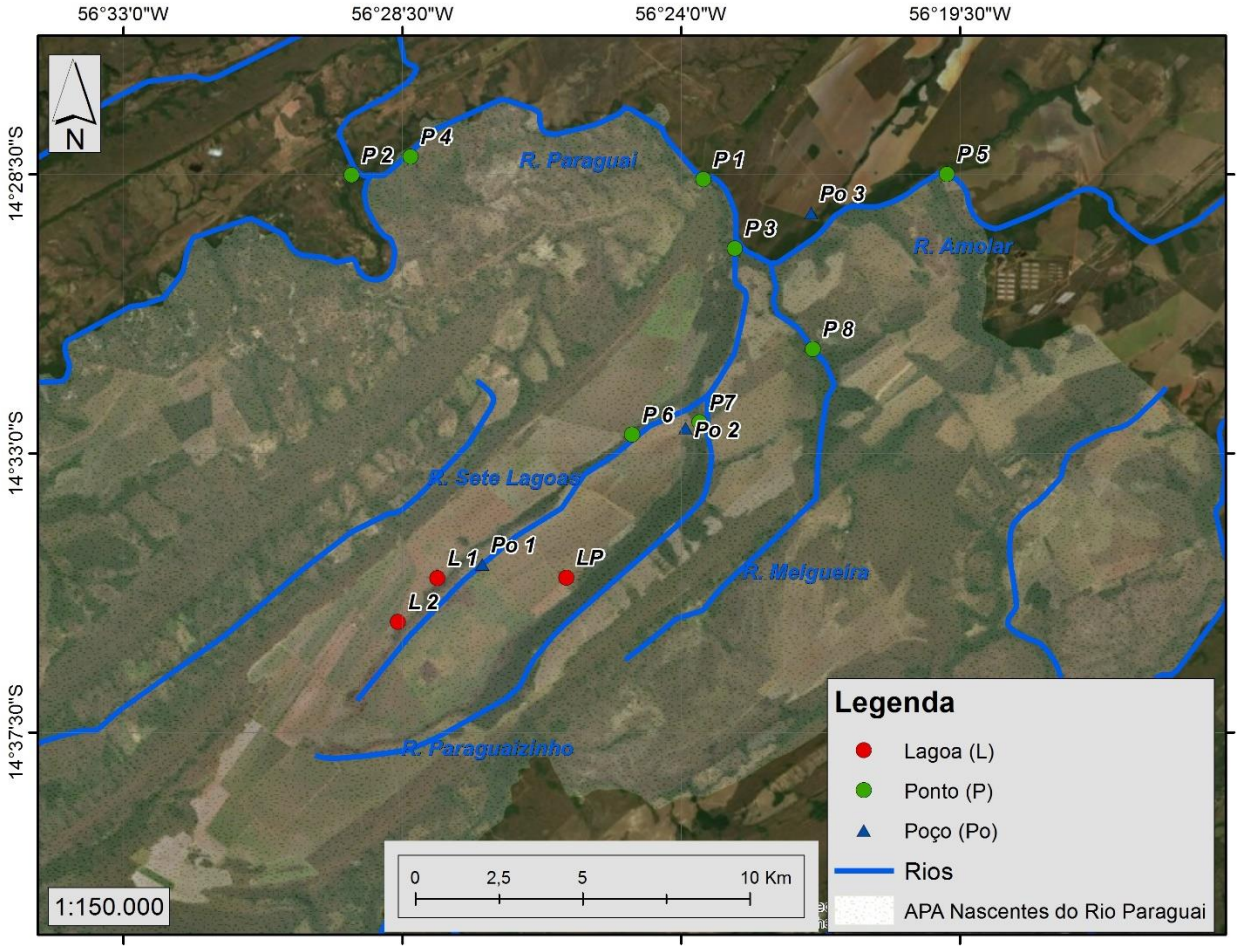


Figura 2 - Mapa dos pontos de coleta amostrados para água superficial de rios (P) e lagoas (L), água subterrânea (**Poços** - Po), sedimento e solo na APA das Nascentes do Paraguai – MT, em novembro/2017. Obs.: O Ponto 9 - Rio Diamantino, encontra-se fora da imagem.