



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO SOLO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

THAIS DA SILVA MARTINS

**IMPACTOS QUÍMICOS, BIOLÓGICOS E ECOLÓGICOS DE AGROTÓXICOS E
METAIS PESADOS EM SOLOS DA SERRA DA IBIAPABA, CEARÁ**

FORTALEZA

2024

THAIS DA SILVA MARTINS

IMPACTOS QUÍMICOS, BIOLÓGICOS E ECOLÓGICOS DE AGROTÓXICOS E
METAIS PESADOS EM SOLOS DA SERRA DA IBIAPABA, CEARÁ

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Ciência do Solo. Área de concentração: Química, Fertilidade e Biologia do Solo.

Orientadora: Prof. Dra. Maria Eugenia Ortiz Escobar.

FORTALEZA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- M347i Martins, Thais da Silva.
Impactos químicos, biológicos e ecológicos de agrotóxicos e metais pesados em solos da Serra da Ibiapaba, Ceará / Thais da Silva Martins. – 2024.
102 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Fortaleza, 2024.
Orientação: Profa. Dra. Maria Eugenia Ortiz Escobar.
1. Índices de risco ecológico. 2. Contaminação do solo. 3. Enzimas do solo. 4. Saúde do solo. 5. Bioindicadores de solo. I. Título.

CDD 631.4

THAIS DA SILVA MARTINS

IMPACTOS QUÍMICOS, BIOLÓGICOS E ECOLÓGICOS DE AGROTÓXICOS E
METAIS PESADOS EM SOLOS DA SERRA DA IBIAPABA, CEARÁ

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Ciência do Solo. Área de concentração: Química, Fertilidade e Biologia do Solo.

Aprovada em: 29/08/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a. Maria Eugenia Ortiz Escobar (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Kaio Gráculo Vieira Garcia
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Prof. Dr. Cácio Luiz Boechat
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

A Deus.

Aos meus pais, Francisco e Maria Martins, e ao meu marido, Jonas Torres por todo o amor, carinho, apoio, incentivo incondicional. Ao meu irmão Thiago Martins, estes sempre acreditaram em mim e depositaram força e incentivo a minha formação.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A Deus, por sua bondade, graça e amor que me alcançam todos os dias, pela saúde, sabedoria e por me conceder forças para enfrentar os desafios.

A Universidade Federal do Ceará, ao Departamento de Ciências do Solo e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo pela oportunidade de realização do Curso.

A professora Maria Eugenia Ortiz Escobar, por todos os conhecimentos compartilhados, pelos constantes incentivos para o meu desenvolvimento profissional.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Ciências do Solos, em especial ao Prof. Arthur Prudêncio de A. Pereira, coordenador do PPGCS, por sua valiosa colaboração.

Ao Dr. Kaio Gráculo V. Garcia, por toda a contribuição para a realização dessa pesquisa, por todos os ensinamentos compartilhados, por sua amizade e incentivo.

Ao Prof. Rivelino Martins Cavalcante, por todo o suporte, contribuição, conhecimento compartilhado e disponibilidade da Central de Cromatografia Ambiental e do Petróleo (CECAMP).

Aos Professores Yuri Jacques A. B. da Silva, Carlos Tadeu dos S. Dias e Cácio Luiz Boechat, por suas colaborações e sugestões.

Aos amigos Mateus Guimarães, Sheila Serpa, Crisanto Dias e Rodrigo Bezerra, pelo suporte e por tornarem as rotinas de trabalho muito mais leves e divertidas, e os demais membros do grupo de pesquisa Qualidade do Solo e Química Ambiental (QSQA).

Aos amigos e integrantes do Laboratório de Avaliação de Contaminantes Orgânicos (LACOR), Rafael Santos, André Oliveira, Duciene Lima, Adriana Nascimento e Viviane Lemos, pelo conhecimento compartilhado, pelas valorosas contribuições e por toda a alegria e carinho com que me receberam, vocês são incríveis!

A todos que contribuíram para a concretização deste trabalho.

“Na verdade a terra esta contaminada por causa dos seus moradores, porquanto tem transgredido as leis, mudado os estatutos, e quebrado a aliança eterna.” Isaías 24.5

RESUMO

A contaminação de solos agrícolas por agrotóxicos e metais pesados (MP) representa uma grave ameaça ambiental, especialmente em regiões tropicais como o Brasil, onde o uso intensivo de agrotóxicos é comum. As enzimas do solo, essenciais para a ciclagem de nutrientes e a saúde do solo, podem ser afetadas por esses contaminantes, comprometendo a fertilidade e a atividade microbiana. No entanto, os efeitos combinados de MP e agrotóxicos sobre a atividade enzimática ainda são pouco compreendidos, apesar de seu impacto negativo potencial. Este estudo propõe que o uso prolongado de agrotóxicos aumenta a concentração de metais pesados no solo, reduzindo a atividade enzimática e alterando a ciclagem de nutrientes. Além disso, considera-se que a duração do cultivo e o período sazonal influenciam a concentração dos resíduos no solo. Objetivamos investigar os efeitos do uso intensivo de agrotóxicos e da contaminação por metais pesados na qualidade do solo, com ênfase na atividade enzimática e na persistência de resíduos ao longo do tempo e em diferentes condições sazonais. Analisamos a presença de 45 agrotóxicos e sua interação com MP em solos de áreas de cultivo de flores com diferentes tempos de exposição (5 e 10 anos) e em área de mata nativa em São Benedito, CE, durante os períodos seco e chuvoso. Quantificamos as concentrações de Cd, Cu, Mn, Pb e Zn, utilizamos índices de risco ecológico para avaliar os níveis de contaminação e a atividade enzimática (arilsulfatase, β -glicosidase, fosfatase ácida, urease). Os resultados indicaram os efeitos negativos da contaminação do solo sobre a microbiota do solo, com as maiores concentrações de MP e agrotóxicos observadas na área cultivada por mais tempo, principalmente no período seco. A presença de agrotóxicos também foi detectada na área de mata nativa, indicando a persistência e o transporte desses compostos além das áreas cultivadas. A concentração total dos agrotóxicos variou entre os períodos, com 1.028,73 ng g⁻¹ no período chuvoso e 4.793,95 ng g⁻¹ no período seco, refletindo um aumento nos resíduos na estação seca. O herbicida pendimethalin apresentou a maior concentração média na área cultivada há 10 anos, com 356,80 ng g⁻¹. A presença de organofosforados foi correlacionada negativamente com a atividade da arilsulfatase e urease, indicando redução na qualidade do solo devido à interferência desses compostos nos processos bioquímicos. Observou-se uma correlação positiva entre organofosforados e as atividades de β -glicosidase e fosfatase ácida, sugerindo efeitos complexos. Além disso, houve correlações negativas entre os MP (especialmente Cu, Mn e Zn) e a atividade da arilsulfatase, e a redução da urease na presença de Cd. A estequiometria enzimática nas áreas cultivadas demonstrou aumento no vetor comprimento, indicando que Cd, Cu, Mn e Zn aumentam a limitação do carbono microbiano. A introdução

contínua de agrotóxicos eleva os níveis de contaminação por MP e compromete a atividade enzimática, afetando a capacidade do solo de sustentar processos ecológicos essenciais. Este estudo ressalta a urgência de diretrizes para mitigar os impactos da contaminação sobre os solos, protegendo a sustentabilidade agrícola e a saúde do solo a longo prazo.

Palavras-chave: índices de risco ecológico; contaminação do solo; enzimas do solo; saúde do solo; bioindicadores de solo.

ABSTRACT

Contamination of agricultural soils by pesticides and heavy metals (HM) represents a serious environmental threat, especially in tropical regions such as Brazil, where intensive use of pesticides is common. Soil enzymes, essential for nutrient cycling and soil health, can be affected by these contaminants, compromising fertility and microbial activity. However, the combined effects of HM and pesticides on enzymatic activity are still poorly understood, despite their potential negative impact. This study proposes that prolonged use of pesticides increases the concentration of heavy metals in the soil, reducing enzymatic activity and altering nutrient cycling. Furthermore, the duration of cultivation and the seasonal period are considered to influence the concentration of residues in the soil. We aimed to investigate the effects of intensive use of pesticides and contamination by heavy metals on soil quality, with emphasis on enzymatic activity and residue persistence over time and under different seasonal conditions. We analyzed the presence of 45 pesticides and their interaction with HM in soils from flower cultivation areas with different exposure times (5 and 10 years) and in a native forest area in São Benedito, CE, during the dry and rainy seasons. We quantified the concentrations of Cd, Cu, Mn, Pb and Zn, and used ecological risk indices to evaluate contamination levels and enzymatic activity (arylsulfatase, β -glucosidase, acid phosphatase, urease). The results indicated the negative effects of soil contamination on the soil microbiota, with the highest concentrations of HM and pesticides observed in the cultivated area for the longest time, mainly in the dry season. The presence of pesticides was also detected in the native forest area, indicating the persistence and transport of these compounds beyond the cultivated areas. The total concentration of pesticides varied between periods, with 1,028.73 ng g⁻¹ in the rainy season and 4,793.95 ng g⁻¹ in the dry season, reflecting an increase in residues in the dry season. The herbicide pendimethalin presented the highest average concentration in the cultivated area 10 years ago, with 356.80 ng g⁻¹. The presence of organophosphates was negatively correlated with the activity of arylsulfatase and urease, indicating a reduction in soil quality due to the interference of these compounds in biochemical processes. A positive correlation was observed between organophosphates and the activities of β -glucosidase and acid phosphatase, suggesting complex effects. Furthermore, there were negative correlations between HM (especially Cu, Mn and Zn) and arylsulfatase activity, and a reduction in urease in the presence of Cd. Enzyme stoichiometry in cultivated areas demonstrated an increase in vector length, indicating that Cd, Cu, Mn and Zn increase microbial carbon limitation. The continuous introduction of pesticides increases HM contamination levels and compromises enzyme activity, affecting the soil's ability

to sustain essential ecological processes. This study highlights the urgency of guidelines to mitigate the impacts of contamination on soils, protecting agricultural sustainability and soil health in the long term.

Keywords: ecological risk indices; soil contamination; soil enzymes; soil health; soil bioindicators.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Mapa de São Benedito, Ceará, Brasil, e localização das áreas estudadas, cultivo de rosas por cinco anos (a), de crisântemos por dez anos (b) e área de floresta nativa (c)..... 32
- Figura 2 – Distribuição das precipitações e temperatura média durante os períodos de coleta de solo no município de São Benedito-CE, Brasil..... 35
- Figura 3 – Concentração de Cd (a), Cu (b), Mn (c), Pb (d) e Zn (e) em solos cultivados (CA1=cultivado por 5 anos, CA2=cultivado por 10 anos) e na área de mata nativa (NFA), no início do período chuvoso e no período seco em São Benedito, Ceará, Brasil. Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Letras maiúsculas comparam áreas dentro de cada período e letras minúsculas comparam períodos dentro de cada área. Os valores na figura representam a média de cinco repetições nas áreas cultivadas e três repetições na área de floresta nativa \pm desvio padrão..... 42
- Figura 4 – Boxplot de EF, Igeo, PLI e RI para elementos potencialmente tóxicos em solos com tempos de cultivo contrastantes (AC1 = 5 anos, AC2 = 10 anos) As linhas tracejadas representam as faixas de classe para cada índice..... 44
- Figura 5 – Distribuição de Cu (a), Mn (b), Pb (c) e Zn (d), em porcentagem, nas frações do solo (fração trocável, fração ligada a carbonatos, fração ligada a óxidos, fração ligada à matéria orgânica e fração residual) nas áreas de coleta de solo. CA1 = cultivado há 5 anos, CA2 = cultivado há 10 anos, NFA = área de floresta nativa, durante os períodos chuvoso (R) e seco (D)..... 45
- Figura 6 – Atividade potencial das enzimas do solo: arilsulfatase (a), β -glicosidase (b), fosfatase ácida (c) e urease (d) em solos cultivados (CA1=cultivado por 5 anos, CA2=cultivado por 10 anos) e na área de mata nativa (NFA), no início do período chuvoso e no período seco em São Benedito, Ceará, Brasil. Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Letras maiúsculas comparam áreas dentro de cada período e letras minúsculas comparam períodos dentro de cada área. Os valores na figura representam a média de três repetições \pm desvio padrão..... 46

Figura 7 –	Estequiometria de enzimas do solo nas áreas cultivadas, (CA1=cultivada por 5 anos, CA2=cultivada por 10 anos) e na área de mata nativa (NFA), no início do período chuvoso e no período seco em São Benedito, Ceará, Brasil. Médias seguidas pela mesma letra não diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Letras maiúsculas comparam áreas dentro de cada período, e letras minúsculas comparam períodos dentro de cada área.....	47
Figura 8 –	Análise de Componentes Principais (ACP) entre metais pesados, atividades enzimáticas, estequiometria, propriedades físicas e químicas do solo em áreas cultivadas (CA1 = cultivado há 5 anos, CA2 = cultivado há 10 anos) e área de floresta nativa (NFA) durante os períodos seco (D) e chuvoso (R).....	48
Figura 9 –	Fluxograma das etapas do processo analítico de extração e clean-up em amostras de solo para determinação de resíduos de agrotóxicos.....	64
Figura 10 –	Ocorrência de 45 agrotóxicos em solos cultivados por 5 e 10 anos e em mata nativa. Cada linha representa um agrotóxico, e cada coluna, as amostras coletadas nas três áreas. A faixa de cores indica o nível das concentrações detectadas, enquanto as células vazias (brancas) indicam ausência de detecção ($< \text{limite de detecção}$). As barras à direita mostram a frequência de ocorrência de cada composto específico em todas as amostras.....	66
Figura 11 –	Concentração de agrotóxicos das classes químicas Σ dinitroanilina (a), Σ ditiocarbamato (b), Σ nitroanilina (c), Σ OCPs (d), Σ OPP (e), Σ piretroides (f) e Σ triazinas (g) em solos cultivados (CA1=cultivado por 5 anos, CA2=cultivado por 10 anos) e na área de mata nativa (NFA), no início do período chuvoso e no período seco em São Benedito, Ceará, Brasil. As médias seguidas pelas mesmas letras não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Letras maiúsculas comparam áreas dentro de cada período e letras minúsculas comparam períodos dentro de cada área. Os valores na figura representam a média de cinco repetições nas áreas cultivadas e três repetições na área de mata nativa \pm desvio padrão.....	71
Figura 12 -	Correlação de Spearman entre os agrotóxicos, atributos químicos e físicos, atividades enzimáticas do solo e metais pesados em solos cultivados e floresta nativas em São Benedito, Ceará, Brasil. Os asteriscos indicam correlação significativa ($p \leq 0,05$).....	74

Figura 13 -	Relações entre o somatório das concentrações das classes de agrotóxicos no solo e metais pesados, analisadas em um modelo de regressão múltipla.....	79
Figura 14	Relações entre o somatório das concentrações das classes de agrotóxicos no solo e a atividade enzimática, analisadas em um modelo de regressão múltipla.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Principais agrotóxicos utilizados em áreas cultivadas de São Benedito-CE, Brasil.....	33
Tabela 2 –	Características químicas e físicas do solo no início do período chuvoso e durante o período seco em áreas localizadas em São Benedito-CE, Brasil.....	36
Tabela 3 –	Procedimentos utilizados para extração sequencial de metais pesados.....	38
Tabela 4 –	Comparação dos valores usados como referência e da concentração média de metais pesados (mg kg^{-1}) estabelecidos neste estudo e relatados na literatura.....	42
Tabela 5 –	Análise vetorial das enzimas em solos cultivados (CA1 = cultivado por 5 anos e CA2 = cultivado por 10 anos) e na área de floresta nativa (NFA), no início do período chuvoso e no período seco em São Benedito, Ceará, Brasil..	47

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	18
2	HIPÓTESES	19
3	OBJETIVO GERAL	20
3.1	Objetivos específicos	20
4	REVISÃO DE LITERATURA	21
4.1	Histórico e uso de agrotóxicos na agricultura	21
4.2	Comportamento e interação de agrotóxicos e metais pesados no solo	23
4.3	Importância das enzimas para os processos biogeoquímicos do solo	24
4.4	Atividade enzimática em solos contaminados por metais pesados e agrotóxicos	25
5	CAPÍTULO I RISCO DE CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS E ESTEQUIOMETRIA ENZIMÁTICA EM SOLOS AGRÍCOLAS SOB USO INTENSO DE AGROTÓXICOS	27
5.1	Introdução	29
5.2	Material e métodos	32
5.2.1	<i>Áreas de estudo, amostragem de solo e caracterização do solo</i>	32
5.2.2	<i>Determinação da concentração pseudototal de metais pesados (MP) no solo</i>	37
5.2.3	<i>Extração sequencial de MP no solo</i>	37
5.2.4	<i>Avaliação do risco ecológico potencial por MP</i>	38
5.2.5	<i>Avaliação das atividades enzimáticas do solo</i>	40
5.2.6	<i>Estequiometria enzimática</i>	40
5.2.7	<i>Análises estatísticas</i>	41
5.3	Resultados	41
5.3.1	<i>Concentração pseudototal de metais pesados (MP) no solo</i>	41
5.3.2	<i>Avaliação do risco ecológico potencial por MP</i>	43
5.3.3	<i>Extração sequencial de MP no solo</i>	44
5.3.4	<i>Atividades enzimáticas do solo</i>	45
5.3.5	<i>Estequiometria enzimática do solo</i>	45
5.3.6	<i>Efeito dos MP e propriedades do solo nas atividades enzimáticas e estequiometria</i>	47
5.4	Discussão	48

5.4.1	<i>Concentração pseudototal de metais pesados (MP) no solo e avaliação do risco ecológico potencial.....</i>	48
5.4.2	<i>Extração sequencial de metais pesados no solo.....</i>	50
5.4.3	<i>Atividades enzimáticas no solo.....</i>	52
5.4.4	<i>Estequiometria enzimática.....</i>	54
5.5	Conclusões.....	56
6	CAPÍTULO II AGROTÓXICOS E METAIS PESADOS EM SOLOS AGRÍCOLAS E SEUS EFEITOS NA ATIVIDADE ENZIMÁTICA EM UMA REGIÃO SERRANA NO BRASIL.....	57
6.1	Introdução.....	59
6.2	Material e métodos.....	61
6.2.1	<i>Área de estudo, amostragem e caracterização de solo.....</i>	61
6.2.2	<i>Análise de agrotóxico no solo.....</i>	63
6.2.2.1	<i>Reagentes e padrões analíticos.....</i>	63
6.2.2.2	<i>Extração e clean-up.....</i>	63
6.2.2.3	<i>Condições cromatográficas e controle de qualidade.....</i>	64
6.2.3	<i>Análises estatísticas.....</i>	65
6.3	Resultados e discussão.....	66
6.3.1	<i>Ocorrência de resíduos de agrotóxicos no solo.....</i>	66
6.3.2	<i>Efeito dos resíduos de agrotóxicos nas propriedades do solo, na ocorrência de metais pesados e na atividade enzimática.....</i>	73
6.4	Conclusões.....	82
7	CONCLUSÃO GERAL.....	83
	REFERÊNCIAS.....	84
	APÊNDICE A – TABELAS COMPLEMENTARES.....	99
	APÊNDICE B - ARTIGO CORRESPONDENTE AO CAPÍTULO 1.....	104

1 INTRODUÇÃO GERAL

A aplicação de agrotóxicos na agricultura convencional é essencial para atender à crescente demanda por produtos agrícolas e garantir uma produção economicamente viável. No entanto, o uso intensivo desses produtos químicos tem gerado preocupações significativas sobre a contaminação do solo, especialmente pela presença de metais pesados (MP) em sua composição. Fungicidas e inseticidas frequentemente contêm concentrações elevadas de metais, seja como parte de sua fórmula ou como impurezas introduzidas durante o processo de fabricação (Alnuwaiser, 2019). A contaminação do solo por MP representa uma ameaça não apenas ao meio ambiente, mas também à saúde humana, uma vez que esses elementos podem se acumular ao longo do tempo e entrar nas cadeias alimentares (Rashid *et al.*, 2023).

Além dos impactos diretos dos agrotóxicos e MP na qualidade do solo, esses contaminantes também afetam a saúde microbiana e a funcionalidade do solo. As enzimas extracelulares do solo, como arilsulfatase, β -glicosidase, fosfatase ácida e urease, desempenham um papel crucial na ciclagem de nutrientes e na manutenção da fertilidade do solo (Neemisha; Sharma, 2022). Estudos demonstram que a presença de MP pode inibir a atividade enzimática no solo, afetando negativamente a sua qualidade e a produtividade agrícola (Šmejkalová *et al.*, 2003). Por outro lado, a interação entre agrotóxicos e metais pesados pode variar, com alguns metais inibindo a biodegradação de agrotóxicos e outros estimulando esse processo, o que complexifica ainda mais a dinâmica de contaminação do solo (Tariq *et al.*, 2016; Ting-Feng *et al.*, 2007).

A contaminação do solo por agrotóxicos e metais pesados é um desafio crescente, especialmente em áreas com uso intensivo de agroquímicos, como as regiões de cultivo de flores. No Brasil, a produção de flores tem grande importância econômica, mas requer o uso elevado de agrotóxicos, o que pode levar à contaminação do solo e à redução de sua saúde e funcionalidade a longo prazo (Barros *et al.*, 2023). Embora muitos estudos foquem no impacto de agrotóxicos individuais, há uma lacuna na compreensão dos efeitos combinados de múltiplos contaminantes na atividade enzimática do solo em contextos agrícolas (Riedo *et al.*, 2021).

Diante disso, a importância de se realizar estudos abrangentes sobre a contaminação do solo por agrotóxicos e metais pesados é inegável. Avaliar os impactos dessas substâncias no metabolismo microbiano e na saúde do solo é fundamental para garantir a sustentabilidade da agricultura e a segurança alimentar, além de proteger o meio ambiente e a saúde humana a longo prazo.

2 HIPÓTESES

O uso intensivo e prolongado de agrotóxicos em áreas agrícolas, leva a um aumento na concentração de metais pesados (Cd, Cu, Mn, Pb, Zn) no solo, o que pode resultar em contaminação do ambiente e comprometer a qualidade e a função dos solos.

A contaminação do solo por metais pesados e resíduos de agrotóxicos reduz a atividade enzimática do solo (arilsulfatase, β -glicosidase, fosfatase ácida, urease), alterando a ciclagem de nutrientes e a saúde do solo, particularmente em solos tropicais brasileiros com histórico de uso intensivo de agrotóxicos.

O período sazonal e a duração do cultivo influenciam a persistência e a concentração de resíduos de agrotóxicos e metais pesados no solo.

3 OBJETIVO GERAL

Investigar os efeitos do uso intensivo de agrotóxicos e da contaminação por metais pesados na qualidade do solo em áreas cultivadas, com ênfase na atividade enzimática e na persistência de resíduos ao longo do tempo e em diferentes condições sazonais.

3.1 Objetivos específicos

Avaliar os efeitos dos metais pesados Cd, Cu, Mn, Pb e Zn nas atividades das enzimas arilsulfatase, β -glicosidase, fosfatase ácida e urease, bem como na estequiometria enzimática do solo.

Comparar duas áreas de cultivo com histórico de uso de agrotóxicos e uma área de mata nativa, avaliando se o período sazonal e a duração do cultivo influenciam a ocorrência de agrotóxicos;

Investigar o efeito da contaminação por agrotóxicos na concentração de Cd, Cu, Pb, Mn e Zn no solo; e

Avaliar o impacto dos resíduos de agrotóxicos no solo sobre a atividade enzimática do solo.

4 REVISÃO DE LITERATURA

4.1 Histórico e uso de agrotóxicos na agricultura

Os agrotóxicos são substâncias ou misturas projetadas para prevenir, destruir, repelir ou minimizar o impacto de pragas e doenças. Esses produtos incluem pelo menos um ingrediente ativo, responsável pela atividade contra as pragas, e outros ingredientes inertes. Os ingredientes ativos, que devem ser claramente identificados no rótulo com seu nome e porcentagem por peso, desempenham o papel principal no controle das pragas (EPA, 2023). Já os ingredientes inertes têm funções variadas, como atuar como solventes para ajudar na penetração do ingrediente ativo nas folhas, evitar a formação de espuma, prolongar a vida útil do produto e protegê-lo da degradação causada pela luz solar. Apesar do termo "inerte" sugerir inatividade, esses ingredientes não são necessariamente não tóxicos. Além disso, a identidade dos ingredientes inertes é considerada informação comercial confidencial, o que significa que os fabricantes não são obrigados a listar esses componentes ou suas concentrações nos rótulos (EPA, 2023; Koifman; Hatagima, 2003).

A produção industrial de agrotóxicos começou no século XX; no entanto, o uso de substâncias para controle de pragas remonta à antiguidade, com os egípcios empregando plantas para esse fim (Pereira *et al.*, 2020). No Brasil, a utilização de agrotóxicos iniciou-se na década de 1940, com o uso de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) no combate a pragas nas lavouras de café e algodão (Yogui *et al.*, 2020), intensificando-se entre as décadas de 1960 e 1970, quando o campo passou por um processo progressivo de automação, com o emprego de maquinário e a utilização de produtos agroquímicos no processo de produção. Atualmente, cerca de 2 milhões de toneladas de agrotóxicos são usadas globalmente. Desses, 47,5% são herbicidas, 29,5% inseticidas, 17,5% fungicidas e 5,5% outros agrotóxicos. Os países com maior consumo de agrotóxicos são a China, seguida pelos EUA, Argentina, Tailândia, Brasil, Itália, França, Canadá, Japão e Índia (Alengebawy *et al.*, 2021).

Os agrotóxicos podem ser agrupados em classes químicas, categorização baseada na estrutura química dos seus ingredientes ativos, que indica características comuns nos compostos, afetando o modo de ação, a toxicidade e o comportamento ambiental dos agrotóxicos. Dentre as principais classes químicas, os pesticidas organoclorados (OCPs), classificados como POPs, foram a primeira geração de agrotóxicos usados em larga escala, sendo considerados ideais devido ao seu baixo custo de produção e ação residual prolongada (Yogui *et al.*, 2020). Atualmente, esses compostos se tornaram obsoletos e proibidos em várias

partes do mundo devido à sua alta toxicidade, resistência à degradação e potencial de bioacumulação e biomagnificação nas cadeias tróficas. Apesar disso, quantidades significativas ainda são encontradas no solo, mesmo anos após as medidas de controle (Acosta-Dacal *et al.*, 2022; Khuman *et al.*, 2020; Qu *et al.*, 2019; Ren *et al.*, 2024).

Os pesticidas organofosforados (OPPs) foram introduzidos como substitutos dos OCPs e ganharam ampla aplicação em várias áreas. Entre os exemplos de OPPs, destacam-se o Chlorpirifos e o Chlorpirifos metil, que contêm cloro, o que potencializa sua eficácia ao combinar o efeito imediato da inibição da acetilcolinesterase com a ação residual dos compostos clorados (Guida *et al.*, 2018). No entanto, observou-se que o uso contínuo dos OPPs resulta em uma persistência ambiental que não é completamente explicada por suas propriedades físico-químicas, além de apresentar variações na toxicidade, o que levou a uma crescente restrição de seu uso em nível global (ANVISA, 2022; EPA, 2023; Guida *et al.*, 2018).

Após a era dos OCPs e OPPs, surgiram os agrotóxicos modernos, caracterizados por sua menor persistência ambiental e menor bioacumulação. Entre eles estão os inseticidas piretroides, compostos sintéticos desenvolvidos a partir da piretrina, um químico natural presente nos crisântemos. As piretrinas são comumente utilizadas para controle de pragas em ambientes internos, enquanto os piretroides sintéticos são amplamente aplicados na agricultura, pois foram desenvolvidos para ter maior estabilidade no ambiente (EPA, 2023). As triazinas, predominantemente herbicidas, também são amplamente empregadas, com mais de 30 anos de aplicação contínua e baixa toxicidade aguda comparada aos inseticidas (Costa; Aschner, 2014).

Outro grupo importante é o dos ditiocarbamatos, fungicidas utilizados em diversas culturas, contendo átomos de metais como Mn e Zn em suas moléculas (Costa; Aschner, 2014). Os herbicidas dinitroanilinas, por sua vez, são de amplo espectro e considerados seguros; no entanto, seu uso crescente tem contribuído para o surgimento de ervas daninhas resistentes (Chen *et al.*, 2021; Giglio; Vommaro, 2022). Os fungicidas da classe nitroanilina, proibidos na Europa (Lewis *et al.*, 2016), mas ainda utilizados no Brasil (MAPA, 2023), também estão entre os agrotóxicos comumente empregados. Entretanto, seu uso tem sido associado a riscos significativos para os ecossistemas e a saúde humana (Jia *et al.*, 2022).

Em síntese, o desenvolvimento e a aplicação de agrotóxicos evoluíram ao longo dos anos, desde os primeiros compostos organoclorados até os agrotóxicos modernos, com uma constante busca por soluções mais seguras e eficazes. Contudo, o impacto ambiental e os

riscos à saúde humana continuam a ser grandes preocupações, destacando a necessidade de práticas agrícolas mais sustentáveis e regulamentações rigorosas para mitigar esses efeitos.

4.2 Comportamento e interação de agrotóxicos e metais pesados no solo

Uma vez no solo, os agrotóxicos podem causar diversos prejuízos ao ecossistema e, conseqüentemente, ao ser humano. Esses impactos incluem o transporte para diferentes compartimentos ambientais, como águas subterrâneas, atmosfera e biota, a liberação de metais pesados no solo, que podem prejudicar a saúde humana, além de alterar a composição da comunidade microbiana (Li *et al.*, 2017; Mingote *et al.*, 2016; Tian *et al.*, 2017).

Os agrotóxicos no solo podem ser decompostos por processos abióticos (como fotodegradação e hidrólise) e bióticos (atividade microbiana). A taxa de degradação depende de fatores como temperatura, umidade, pH e tipo de solo. Enquanto alguns agrotóxicos são rapidamente degradados, outros persistem no solo por longos períodos, acumulando-se e potencialmente movendo-se para outras partes do ambiente, como a água subterrânea (Chiaia-Hernandez *et al.*, 2017). A movimentação dos agrotóxicos no solo é influenciada pela solubilidade em água, capacidade de adsorção ao solo (dependente da matéria orgânica e da textura do solo) e pelo potencial de volatilização. Agrotóxicos solúveis e pouco adsorvidos são mais propensos a serem transportados por lixiviação (Spodotto *et al.*, 2004).

O comportamento dos metais pesados no solo é influenciado por fatores como pH, matéria orgânica e presença de outros íons. Solos ácidos tendem a aumentar a mobilidade dos metais pesados, elevando o risco de contaminação das águas e a biodisponibilidade para as plantas. Metais pesados não se degradam no solo e tendem a se acumular ao longo do tempo (Kabata-Pendias, 2011). Esse acúmulo contínuo pode resultar em toxicidade para a biota do solo, impactando a estrutura e a função dos ecossistemas (Wang *et al.*, 2020).

As relações entre agrotóxicos e metais pesados no solo são complexas, influenciando suas respectivas mobilidades, toxicidades e comportamentos. Alguns efeitos comuns incluem sinergismo ou antagonismo, onde a presença de metais pesados pode alterar a degradação de agrotóxicos, inibindo ou promovendo a atividade microbiana (Tariq *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2020). O cádmio, por exemplo, é conhecido por sua toxicidade, que pode inibir a atividade microbiana, limitando a capacidade das bactérias de degradar certos herbicidas, o que pode aumentar a persistência desses agrotóxicos no ambiente (Salam *et al.*, 2020). A adsorção competitiva é outro aspecto relevante, onde metais pesados e agrotóxicos competem pelos mesmos sítios de adsorção na matéria orgânica do solo. Isso pode reduzir a

capacidade de retenção do solo para ambos, aumentando sua mobilidade e potencial de contaminação. Essas interações podem modificar a biodisponibilidade tanto dos agrotóxicos quanto dos metais pesados. Por exemplo, a aplicação de certos agrotóxicos pode alterar o pH do solo, influenciando a mobilidade dos metais pesados, e vice-versa (Olaniran *et al.*, 2013). Esses fenômenos têm implicações para a saúde do solo, a qualidade da água e a segurança alimentar, exigindo uma abordagem integrada na gestão e remediação de áreas contaminadas.

4.3 Importância das enzimas para os processos biogeoquímicos do solo

O componente biológico do solo é essencial para a manutenção de atividades agrícolas resilientes e sustentáveis, garantindo elevadas produtividades e produtos de qualidade. As funções ambientais do solo dependem da interação harmoniosa entre seus aspectos químicos, físicos e biológicos. Solos biologicamente ativos são saudáveis, enquanto solos cuja maquinaria biológica é negligenciada são menos produtivos e mais suscetíveis a estresses ambientais (Mendes *et al.*, 2021).

Dentre as propriedades biológicas, as enzimas do solo desempenham um papel fundamental na ciclagem de nutrientes e na transformação da matéria orgânica, contribuindo significativamente para a fertilidade do solo (Neemisha; Sharma, 2022). Essas enzimas, sensíveis indicadores da saúde do solo (Das; Varma, 2010), participam de processos bioquímicos cruciais que decompõem compostos orgânicos.

Especial atenção tem sido dada às enzimas relacionadas aos ciclos do enxofre, carbono, fósforo e nitrogênio. A arilsulfatase, por exemplo, participa da hidrólise de ésteres de sulfato, liberando íons sulfato essenciais para a nutrição das plantas (Chen *et al.*, 2019). A β -Glicosidase é crucial para a degradação da celulose e outros carboidratos, liberando glicose como fonte de energia para os microrganismos do solo (Alef; Nannipieri, 1995). A fosfatase ácida facilita a hidrólise de compostos orgânicos de fósforo, liberando fosfatos inorgânicos vitais para plantas e microrganismos. Em solos tropicais, onde a limitação de P é significativa, essa enzima auxilia na mineralização de P, melhorando sua disponibilidade em solos de baixa fertilidade (Margalef *et al.*, 2017). Já a urease catalisa a conversão da ureia em amônia e dióxido de carbono, um passo crucial no ciclo do N, fornecendo nitrogênio disponível para as plantas (Tabatabai; Bremner, 1972).

Em conjunto, essas enzimas são fundamentais para a melhoria da fertilidade, estrutura e produtividade do solo, garantindo a contínua disponibilidade dos nutrientes.

4.4 Atividade enzimática em solos contaminados por metais pesados e agrotóxicos

A pesquisa sobre as funções do solo em sistemas agrícolas é cada vez mais importante para uma compreensão holística dos solos em ambientes contaminados (Hagmann *et al.*, 2015). A compreensão da contaminação do solo devido ao uso excessivo de agrotóxicos e suas implicações para a biologia do solo é um grande desafio (Montanarella; Panagos, 2015). Nesse contexto, é vital investigar a influência de agrotóxicos e metais pesados na atividade biológica do solo em regiões tropicais e sua relação com os atributos físicos e químicos do solo. Essas informações são fundamentais para o desenvolvimento de estratégias de manejo sustentável.

A atividade enzimática do solo pode ser utilizada como um indicador da influência de diversos poluentes na qualidade do solo. Um estudo realizado no Cerrado brasileiro demonstrou que algumas enzimas são sensíveis a mudanças no manejo do solo, sendo potenciais bioindicadores (Portilho *et al.*, 2015). Por exemplo, em sistemas de manejo convencional, a atividade enzimática foi significativamente reduzida em solos tratados com agrotóxicos, enquanto sistemas conservacionistas foram mais eficientes na degradação dos agrotóxicos.

O uso contínuo e indiscriminado de agrotóxicos pode alterar as propriedades químicas do solo, como pH, concentração de nutrientes e carbono orgânico, influenciando a comunidade microbiana e, conseqüentemente, a atividade enzimática (Baćmaga; Kucharski; Wyszowska, 2015; Ezirim *et al.*, 2017; Rasool *et al.*, 2014). A análise da atividade enzimática também se mostrou uma técnica de baixo custo e fácil execução na avaliação da contaminação por metais pesados, sendo sensível à presença desses contaminantes (Ciupa *et al.*, 2016; Hagmann *et al.*, 2015).

Entretanto, a capacidade dos metais pesados de inibir a atividade enzimática varia conforme o tipo de metal e as características do solo. Em solos poluídos com Cd, Fe, Pb e Zn, a atividade das enzimas fosfatase ácida e β -glicosidase foi significativamente reduzida, enquanto a desidrogenase apresentou aumento na presença de Zn (Ciupa *et al.*, 2016). Outros metais como Cu, Ni e V demonstraram efeitos variáveis, dependendo da concentração e do tipo de enzima afetada (Kandeler *et al.*, 2000; Malley *et al.*, 2006).

Considerando o exposto, a atividade enzimática é um parâmetro essencial para avaliar a saúde do solo em ambientes contaminados. No entanto, é crucial considerar as especificidades locais para obter diagnósticos e desenvolver práticas de manejo sustentável. Portanto, a atividade enzimática do solo, ao ser afetada pelas interações entre agrotóxicos e

metais pesados, torna-se um reflexo das complexas relações químicas e biológicas presentes no ambiente do solo. Isso reforça a necessidade de uma abordagem integrada no manejo de solos contaminados, onde a compreensão das interações químicas deve ser acompanhada de uma análise detalhada dos impactos biológicos, como a atividade enzimática, para assegurar a sustentabilidade e a saúde do ecossistema.

5 CAPÍTULO I

RISCO DE CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS E ESTEQUIOMETRIA ENZIMÁTICA EM SOLOS AGRÍCOLAS SOB USO INTENSO DE AGROTÓXICOS

RESUMO

A contaminação do solo por metais pesados (MP) provenientes de agrotóxicos representa uma séria ameaça ambiental, afetando a sustentabilidade e a produtividade agrícola. As enzimas do solo são essenciais para as respostas bioquímicas, como a decomposição da matéria orgânica e o ciclo de nutrientes, sendo essenciais para a manutenção da saúde do solo. No entanto, os efeitos do MP na atividade enzimática do solo ainda não são bem compreendidos. Este estudo examinou o impacto da contaminação por MP na estequiometria enzimática em regiões com uso intensivo de agrotóxicos. Selecionamos áreas de cultivo de flores com cinco anos (CA1) e dez anos (CA2) de exposição a agrotóxicos e uma área de floresta nativa (NFA) como referência durante os períodos seco e chuvoso. Medimos os níveis de Cd, Cu, Mn, Pb e Zn e utilizamos índices de risco ecológico para avaliar os níveis de contaminação. Também analisamos as atividades enzimáticas (arilsulfatase, β -glicosidase, fosfatase ácida, urease) e a estequiometria enzimática. A CA2 apresentou as maiores concentrações de Cd, Cu e Mn em ambos os períodos, enquanto o Zn foi mais alto em CA1 e CA2. Os índices de contaminação foram maiores em CA2, indicando uma contaminação significativa. Comparado com a NFA, a atividade da arilsulfatase foi menor nas áreas cultivadas durante ambos os períodos, sugerindo uma diminuição na qualidade do solo. Encontramos correlações negativas entre Cu, Mn, Zn e arilsulfatase, bem como uma redução na urease com Cd; esses elementos também aumentaram a limitação de C microbiano. Nossas descobertas mostram que a entrada contínua de agrotóxicos aumenta os níveis de MP e que a atividade enzimática e a estequiometria são bioindicadores eficazes da contaminação do solo. Este estudo ressalta a necessidade urgente de diretrizes para proteger os solos do acúmulo prolongado de MP.

Palavras-chave: disponibilidade; índices quantitativos; contaminação do solo; enzimas do solo; qualidade do solo.

ABSTRACT

Soil contamination by heavy metals (HM) from pesticides poses a serious environmental threat, affecting sustainability and agricultural productivity. Soil enzymes are essential for biochemical reactions such as organic matter decomposition and nutrient cycling and are vital for maintaining soil health. However, the effects of HM on soil enzyme activity are not yet well understood. This study examined the impact of HM contamination on enzymatic stoichiometry in regions with intensive pesticide use. We selected flower cultivation areas with five years (CA1) and ten years (CA2) of pesticide exposure and a native forest area (NFA) as a reference during the dry and rainy seasons. We measured Cd, Cu, Mn, Pb, and Zn levels and employed ecological risk indices to assess contamination levels. We also analyzed enzyme activities (arylsulfatase, β -glucosidase, acid phosphatase, urease) and enzymatic stoichiometry. CA2 exhibited the highest concentrations of Cd, Cu, and Mn in both periods, while Zn was highest in both CA1 and CA2. CA2 had higher values for all indices, indicating significant contamination. Compared with NFA, arylsulfatase activity was lower in cultivated areas during both periods, suggesting decreased soil quality. We found negative correlations between Cu, Mn, Zn, and arylsulfatase, as well as a reduction in urease with Cd; these elements also increased microbial C limitation. Our findings show that continuous pesticide input increases HM levels and that enzyme activity and stoichiometry are effective bioindicator of soil contamination. This study underscores the urgent need for guidelines to protect soils from prolonged HM buildup.

Keywords: availability; quantitative indices; soil contamination; soil enzymes; soil quality.

5.1 Introdução

A aplicação de agrotóxico na agricultura convencional é essencial para atender à crescente demanda por produtos agrícolas e garantir uma produção economicamente viável. No entanto, o excesso de agrotóxicos pode contaminar o solo com metais pesados (MP). Fungicidas e inseticidas frequentemente contêm concentrações significativas de metais pesados, como arsênio (As), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) (Alnuwaiser, 2019; Bawa *et al.*, 2021; Defarge *et al.*, 2018), como parte de sua composição ou como impurezas. Relatos recentes indicam que alguns MP podem contaminar o agrotóxico durante sua fabricação ou serem deliberadamente incorporados para aumentar sua eficácia (Rashid *et al.*, 2023), representando assim uma ameaça ao meio ambiente e à saúde humana.

O aumento nas concentrações de MP no solo devido ao uso de agrotóxicos foi observado em vários locais. Por exemplo, na França, mais de 30% do Cu em terras agrícolas é atribuído aos agrotóxicos, especialmente em vinhedos e pomares (Belon *et al.*, 2012). Na Nigéria, solos usados para cultivo de alimentos exibiram níveis elevados de Cd, Pb, Cr e Zn, com os níveis de Cd, Pb e Cr nos agrotóxicos superando os limites da Organização Mundial da Saúde, sugerindo que esses agrotóxicos causaram acúmulo de metais no solo (Bawa *et al.*, 2021). De maneira semelhante, no Brasil, um aumento constante nas concentrações de Cu e Zn e seus fatores de enriquecimento foram observados em áreas de produção de uvas com uso intensivo de agroquímicos (Preston *et al.*, 2016). Portanto, as avaliações de MP é essencial para monitorar áreas com uso intenso de agrotóxicos. Essas avaliações podem ser conduzidas inicialmente estabelecendo os valores naturais desses elementos no solo de uma determinada localidade e, em seguida, empregando índices quantitativos amplamente reconhecidos para auxiliar na identificação de áreas contaminadas (Tian *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2020).

O uso isolado das propriedades físicas e/ou químicas do solo não é suficiente para medir a contaminação ambiental, dada a lentidão de suas mudanças, que podem ser detectadas na maioria dos casos após longos períodos (Kandziora-Ciupa *et al.*, 2021). Por outro lado, as atividades enzimáticas do solo respondem rapidamente às mudanças no ecossistema do solo, incluindo aquelas causadas por MP (Gucwa-Przepióra *et al.*, 2016; Kandziora-Ciupa *et al.*, 2021). As enzimas extracelulares do solo promovem a ciclagem de nutrientes no solo (Neemisha; Sharma, 2022) e estão envolvidas em vários processos que quebram compostos orgânicos do solo, sendo indicadores sensíveis da saúde do solo (Das; Varma, 2010). A

arilsulfatase está envolvida na hidrólise de ésteres de sulfato, que liberam íons sulfato, essenciais para a nutrição das plantas (Chen *et al.*, 2019). A β -glicosidase desempenha um papel fundamental na degradação da celulose e de outros carboidratos, liberando glicose, que serve como fonte de energia para microrganismos do solo (Alef; Nannipieri, 1995). A fosfatase ácida catalisa a hidrólise de compostos orgânicos de fósforo, disponibilizando fosfatos inorgânicos para plantas e microrganismos. Como a limitação de P em solos tropicais é uma preocupação crítica, essa enzima fornece a mineralização de P e melhora seu nível em solos de baixa fertilidade (Margalef *et al.*, 2017). A urease hidrolisa a ureia em amônia e dióxido de carbono, uma etapa crítica no ciclo do N que fornece às plantas N prontamente disponível (Tabatabai; Bremner, 1972). Juntas, essas enzimas aumentam a fertilidade, estrutura e produtividade do solo, garantindo a disponibilidade contínua de nutrientes.

Embora estudos em vários países tenham destacado os riscos da contaminação por MP em solos agrícolas (Al-Taani *et al.*, 2021; Askari *et al.*, 2020; Mahlungulu *et al.*, 2023), apenas recentemente os impactos dos MP no metabolismo microbiano foram avaliados (Wang *et al.*, 2020; Xu *et al.*, 2021). Por exemplo, Aponte *et al.* (2020a) demonstraram que metal(oide)s podem reduzir as enzimas adquirentes de C, N, P e S por meio de vários mecanismos, como inibição da transcrição, desnaturação de proteínas, inibição da divisão celular e desintegração da membrana celular. As enzimas do solo podem ser importantes indicadores de contaminação por Cd, Pb e Zn no solo, uma vez que Šmejkalová *et al.* (2003) demonstraram uma redução significativa na atividade enzimática durante a exposição do solo a esses metais.

No entanto, nosso entendimento permanece limitado em áreas com aplicações de agrotóxicos a longo prazo e a presença de múltiplos resíduos, principalmente em solos tropicais brasileiros. Essa limitação é particularmente evidente em regiões onde as culturas não são destinadas ao consumo, como na produção de flores (Pereira *et al.*, 2021). Embora possam parecer distantes das preocupações com a segurança alimentar, os agrotóxicos usados nessas culturas geralmente contêm os mesmos ingredientes ativos daqueles usados em culturas alimentares. Além disso, elementos tóxicos como Cd, Pb e Cu, que podem contaminar o solo, têm o potencial de se espalhar para outros ambientes e entrar nas cadeias alimentares (Tóth *et al.*, 2016). A contaminação do ambiente com agrotóxicos e metais pesados é um problema significativo devido aos seus efeitos citotóxicos sinérgicos (Olaniran *et al.*, 2013). Os efeitos isolados dos agrotóxicos nas enzimas do solo são incertos devido ao seu comportamento complexo e às intrincadas interações microbianas e bioquímicas no solo (Hussain *et al.*, 2009). No entanto, o uso prolongado de agrotóxicos perturba o equilíbrio

bioquímico e reduz a fertilidade e a produtividade do solo (Hussain *et al.*, 2009). Dada a alta correlação positiva entre resíduos de agrotóxicos no solo e metais pesados (Avellaneda-Torres *et al.*, 2022; Tariq *et al.*, 2016), os efeitos dos metais pesados são, às vezes, monitorados para avaliar os impactos dos agrotóxicos no solo (Olaniran *et al.*, 2013; Tariq *et al.*, 2016).

O mercado global de produção de flores tem experimentado um crescimento significativo, gerando aproximadamente 43,09 bilhões de dólares em 2023 (Research; Markets, 2024). Os maiores exportadores são Holanda, Colômbia, Equador, Quênia e Etiópia. Ásia e Europa lideram as contribuições de mercado, representando cerca de 73% das importações (TradeMap, 2023). O mercado europeu é particularmente lucrativo devido ao papel da Holanda como um centro comercial para flores e plantas ornamentais, enquanto na Ásia, o crescimento urbano e o aumento da renda disponível impulsionaram a demanda (AIPH, 2023).

No contexto do agronegócio brasileiro, a produção de flores se destaca pela importância econômica, gerando cerca de 3,7 bilhões de dólares anualmente e proporcionando quase 300 mil empregos (Barros *et al.*, 2023). A região da Ibiapaba, Nordeste do Brasil, se destaca na produção de frutas e hortaliças que abastecem o mercado de algumas capitais da região nordeste do Brasil. Também é conhecida pela produção de flores destinadas à exportação, sendo a quarta maior exportadora do país (SDE, 2023).

Por outro lado, essa atividade exige o uso intensivo de agrotóxicos em todas as etapas da produção, devido à fragilidade das plantas frente a pragas e doenças, além da busca por flores de alta qualidade estética. Esses fatos destacam a necessidade de compreender os impactos da contaminação do solo nas características funcionais do solo (caracterização química e aspectos biológicos) para garantir a qualidade ambiental a longo prazo e a segurança alimentar.

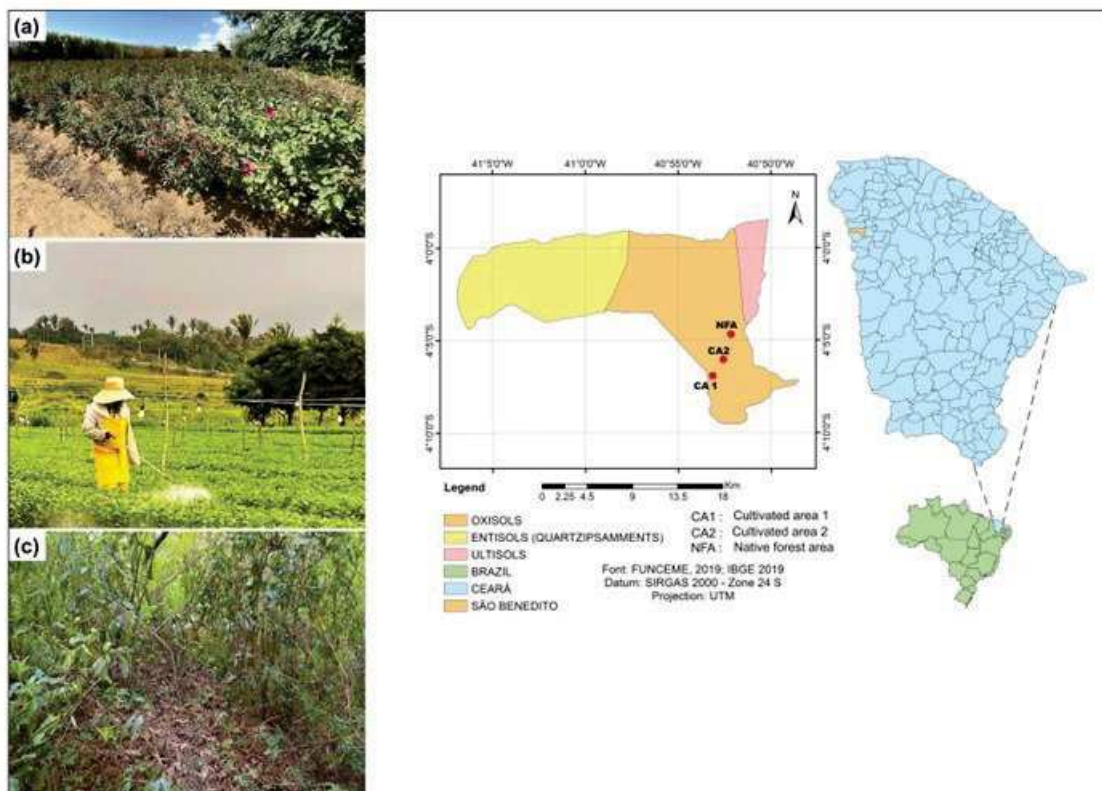
Assim, nosso objetivo foi avaliar os efeitos dos metais pesados Cd, Cu, Mn, Pb e Zn nas atividades das enzimas arilsulfatase, β -glicosidase, fosfatase ácida e urease, bem como na estequiometria enzimática do solo. Este estudo foi baseado nas seguintes hipóteses: (i) A produção agrícola com uso intenso de agrotóxicos ao longo dos anos favorece o aumento na concentração de MP, aumentando os riscos de contaminação do solo; e (ii) A aplicação de agrotóxicos enriquecidos com metais pesados durante um determinado período sazonal aumenta seus níveis no solo, diminuindo a atividade enzimática do solo e alterando sua estequiometria.

5.2 Material e métodos

5.2.1 Áreas de estudo, amostragem de solo e caracterização do solo

Na região da Ibiapaba, Nordeste do Brasil, foram selecionadas duas áreas de produção de flores devido ao uso intenso de agrotóxicos e diferentes tempos de cultivo: cinco anos (CA1) e dez anos (CA2). Uma área de floresta nativa (NFA) foi usada como referência (Figura 1). Todas as áreas de amostragem estavam sob o mesmo contexto pedológico e geológico, predominantemente constituídas por conglomerados e arenitos paleozoicos pertencentes ao Grupo Serra Grande (Moura-Fé, 2019). De acordo com a classificação de Köppen-Geiger, o clima da região é do tipo Am (tropical de monções) (Alvares *et al.*, 2013). A região está localizada a 902 m de altitude, apresenta uma temperatura média de 23 °C e precipitação anual de 1940 mm. Em todas as áreas, os solos foram classificados como Latossolos segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, que é equivalente aos Oxisols, de acordo com o Soil Taxonomy (IPECE, 2018).

Figura 1 – Mapa de São Benedito, Ceará, Brasil, e localização das áreas estudadas, cultivo de rosas por cinco anos (a), de crisântemos por dez anos (b) e área de floresta nativa (c)



Fonte: Elaborada pela autora.

A área CA1 está localizada nas coordenadas 4° 6' 59" S e 40° 53' 40" W e possui aproximadamente 0,5 hectares. Há cinco anos, rosas vermelhas (*Rosa spp.*) são cultivadas, com o processo de cultivo ocorrendo em pleno sol. Na preparação dos canteiros, são utilizados 3 kg de calcário dolomítico, 3 kg de NPK (4-14-8) e 40 kg de esterco bovino. Durante o desenvolvimento da cultura, é utilizada fertirrigação com fontes de macro e micronutrientes. O sistema de irrigação é misto, combinando gotejamento e microaspersores, com uma lâmina média de 10 mm/dia.

A área CA2 está localizada nas coordenadas 4° 6' 12" S e 40° 52' 42" W com aproximadamente 10 hectares. Há cerca de dez anos, esta área é destinada ao cultivo de crisântemo (*Dendranthema grandiflora* Tzvelev.), cultivado em pleno sol em canteiros com tutoramento. O manejo inclui etapas de aração, gradagem e sulcagem para preparar a área. Na fase de fundação, são aplicados calcário (50 g m⁻²) e fertilizante fosfatado (25 g m⁻²). Após o plantio, a fertilização é realizada com NPK nas formulações (16-16-16) e (20-10-20) em doses de 30 a 50 g m⁻². A fertilização orgânica também é frequentemente realizada, utilizando esterco bovino na dose de 1,5 kg m⁻². A irrigação por microaspersores é realizada durante todo o período de produção.

A área de floresta nativa (NFA) está localizada nas coordenadas 4° 4' 46,77" S e 40° 52' 17" W e cobre cerca de 2 hectares de vegetação preservada, sem atividade antrópica, há aproximadamente quarenta anos. Nela predominam vegetação de caatinga do tipo sedimentar e floresta úmida (frequentemente referida como “brejos de altitude” na literatura botânica regional). Essa região abriga uma vegetação distinta, com árvores mais altas do que as encontradas na caatinga típica, além de várias espécies de epífitas, samambaias e briófitas (Moro *et al.*, 2015).

O uso de agrotóxicos nas áreas de cultivo está relacionado ao clima. As pragas geralmente ocorrem durante o período seco e são controladas principalmente com inseticidas. Durante o período chuvoso, o uso de fungicidas prevalece devido à intensidade das doenças fúngicas. Em ambos os casos, o controle é realizado de forma preventiva ou curativa. Em geral, são feitas aplicações semanais, com uma grande variedade de ingredientes ativos (Tabela 1).

Tabela 1 – Principais agrotóxicos utilizados em áreas cultivadas de São Benedito-CE, Brasil

Ingrediente ativo	Classe química	Categoria	Fórmula química
Abamectin	Avermectin	Insecticide/Acaricide	C ₄₈ H ₇₂ O ₁₄ + C ₄₇ H ₇₀ O ₁₄
Acephate	Organophosphate	Insecticide	C ₄ H ₁₀ NO ₃ PS
Alpha-cypermethrin	Pyrethroid	Insecticide	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃
Azoxystrobin	Strobilurin	Fungicide	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅

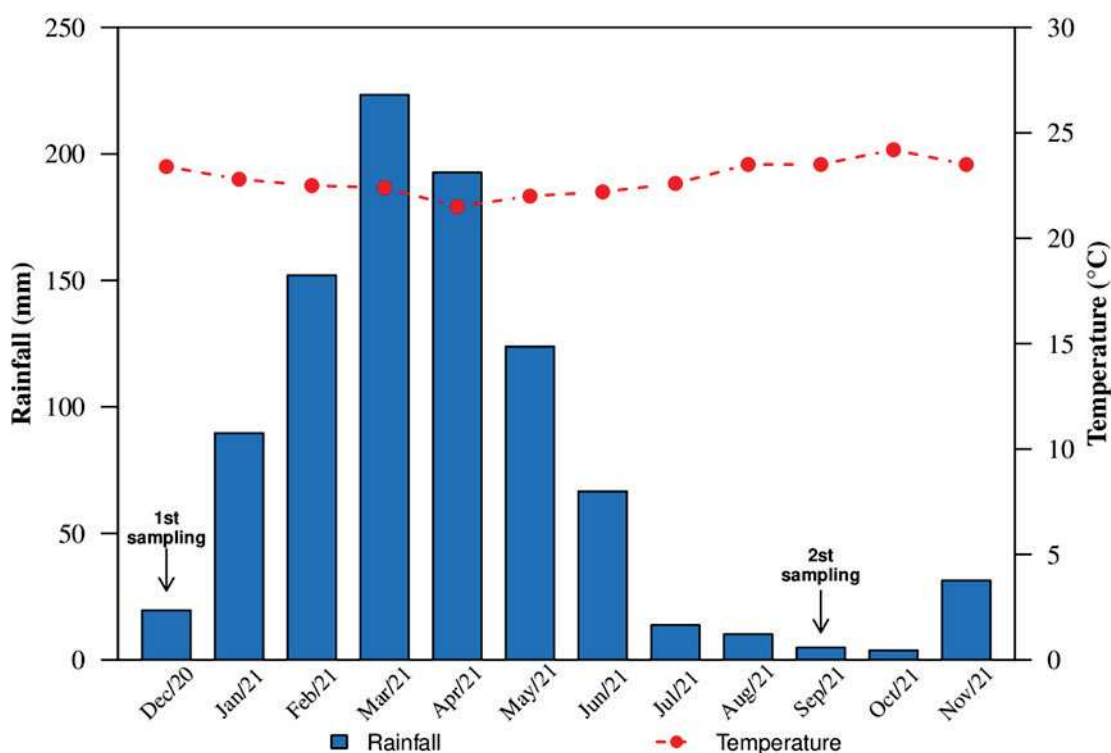
continua

Ingrediente ativo	Classe química	Categoria	Fórmula química
Bacillus thuringiensis	Microbiological Product	Insecticide	
Benalaxyl	Acylalanine	Fungicide	C ₂₀ H ₂₃ NO ₃
Beta-cypermethrin	Pyrethroid	Insecticide	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃
Bifenthrin	Pyrethroid	Insecticide	C ₂₃ H ₂₂ ClF ₃ O ₂
Boscalid	Anilid	Fungicide	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O
Buprofezin	Thiadiazinone	Insecticide	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ OS
Cartap hydrochloride	Bis(thiocarbamate)	Fungicide/Insecticide	C ₇ H ₁₅ ClN ₃ O ₂ S ₂
Chlorantraniliprole	Anthranilamide	Insecticide	C ₁₈ H ₁₄ N ₅ O ₂ BrCl ₂
Chlorfenapyr	Pyrazole analogue	Insecticide/Acaricide	C ₁₅ H ₁₁ BrClF ₃ N ₂ O
Chlorfluazuron	Benzoylurea	Insecticide	C ₂₀ H ₉ Cl ₃ F ₅ N ₃ O ₃
Chlorpyrifos	Organophosphate	Insecticide	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS
Copper hydroxide	Inorganic	Fungicide/Bactericidal	CuH ₂ O ₂ ou Cu(OH) ₂
Cyazofamid	Imidazole	Fungicide	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₄ O ₂ S
Cyproconazole	Triazol	Fungicide	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O
Cyromazine	Triazineamine	Insecticide	C ₆ H ₁₀ N ₆
Deltamethrin	Pyrethroid	Insecticide	C ₂₂ H ₁₉ Br ₂ NO ₃
Difenoconazole	Triazole	Fungicide	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃
Dimethoate	Organophosphate	Insecticide	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂
Epoconazole	Triazole	Fungicide	C ₁₇ H ₁₃ ClFN ₃ O
Etofenprox	Diphenyl ether	Insecticide	C ₂₅ H ₂₈ O ₃
Famoxadone	Oxazolidinedione	Fungicide	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₄
Fenpyroximate	Pyrazole	Acaricide	C ₂₄ H ₂₇ N ₃ O ₄
Formetanate hydrochloride	Phenyl methylcarbamate	Insecticide/Acaricide	C ₁₁ H ₁₆ ClN ₃ O ₂
Indoxacarb	Oxadiazine	Insecticide	C ₂₂ H ₁₇ ClF ₃ N ₃ O ₇
Iprodione	Dicarboximide	Fungicide	C ₁₃ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₃
Lambda-cyhalothrin	Pyrethroid	Insecticide	C ₂₃ H ₁₉ ClF ₃ NO ₃
Mancozeb	Dithiocarbamate	Fungicide	(C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Mn) _x .(Zn) _y
Mandipropamid	Mandelamide ether	Fungicide	C ₂₃ H ₂₂ ClNO ₄
Metalaxyl-M	Acylalanine	Fungicide	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄
Methomyl	Oxime methylcarbamate	Insecticide	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S
Metiram	Dithiocarbamate	Fungicide	(C ₁₆ H ₃₃ N ₁₁ S ₁₆ Zn ₃) _x
Milbemectin	Milbemycins	Insecticide/Acaricide	C ₃₁ H ₄₄ O ₇
Oxadiazon	Oxadiazolone	Herbicide	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₃
Paraquat dichloride	Paraquat	Herbicide	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂
Permethrin	Pyrethroid	Insecticide	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ O ₃
Pyraclostrobin	Strobilurin	Fungicide /Insecticide	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₄
Pyridaben	Pyridazinone	Acaricide	C ₁₉ H ₂₅ ClN ₂ OS
Pyriproxyfen	Pyridyloxypropyl ether	Insecticide	C ₂₀ H ₁₉ NO ₃
Spinetoram	Spinosyn	Insecticide	C ₄₂ H ₆₉ NO ₁₀ +C ₄₃ H ₆₉ NO ₁₁
Spinosad	Spinosyn	Insecticide	C ₄₁ H ₆₅ NO ₁₀ +C ₄₂ H ₆₇ NO ₁₀
Teflubenzuron	Benzoylurea	Insecticide	C ₁₄ H ₆ Cl ₂ F ₄ N ₂ O ₂
Thiamethoxam	Neonicotinoid	Insecticide	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S
Thiophanate-methyl	Benzimidazole	Fungicide	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S ₂

Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras de solo foram coletadas de aproximadamente 0,5 ha em todas as três áreas. Nas áreas cultivadas (CA1, CA2), cinco amostras compostas foram coletadas na profundidade de 0-20 cm da linha de plantio. Na NFA, três amostras compostas foram coletadas nas profundidades de 0-20 cm e 80-100 cm. Dez subamostras foram coletadas aleatoriamente para formar cada amostra composta. Devido ao uso de diferentes tipos de agrotóxicos nas áreas cultivadas e sua relação com as condições climáticas, o solo foi coletado durante dois períodos nas três áreas: no início do período chuvoso (dezembro de 2020) e durante o período seco (setembro de 2021). As amostras de solo foram secas ao ar e peneiradas em uma malha de 2 mm para posterior análise. Na Figura 2 estão informações adicionais sobre a precipitação e temperatura durante os períodos de amostragem do solo.

Figura 2 – Distribuição das precipitações e temperatura média durante os períodos de coleta de solo no município de São Benedito-CE, Brasil



Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 2 está a caracterização do solo. A análise de granulometria foi realizada pelo método da pipeta; pH determinado em água (1:2,5); condutividade elétrica (CE) no extrato de saturação; as bases trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} e Na^{+}) foram extraídas com solução de acetato de amônio pH 7,0 e determinadas por fotometria de chama (K^{+} e Na^{+}) e espectrometria de absorção atômica (Ca^{2+} e Mg^{2+}).

Tabela 2 – Características químicas e físicas do solo no início do período chuvoso e durante o período seco em áreas localizadas em São Benedito-CE, Brasil

	Período chuvoso								
	CA1(5 anos) n=5			CA2 (10 anos) n=5			NFA n=3		
	Média	DP	CV (%)	Média	DP	CV (%)	Média	DP	CV (%)
pH	5,46	0,38	6,98	5,53	0,16	2,82	4,80	0,15	3,19
CE ^a (mS m ⁻¹)	76,56	39,45	51,53	139,32	18,17	13,04	26,07	3,86	14,81
Ca (cmol _c kg ⁻¹)	7,32	1,58	21,57	7,84	1,69	21,53	1,80	0,20	11,11
Mg (cmol _c kg ⁻¹)	1,22	0,42	34,43	1,21	0,21	17,36	0,66	0,11	16,67
Na (cmol _c kg ⁻¹)	0,07	0,01	10,77	0,07	0,01	15,38	0,01	0,00	40,00
K (cmol _c kg ⁻¹)	0,34	0,14	41,18	0,20	0,02	10	0,08	0,01	6,25
Al (cmol _c kg ⁻¹)	0,08	0,10	125,00	nd	nd	nd	0,70	0,10	14,29
H + Al (cmol _c kg ⁻¹)	3,53	0,41	11,61	6,54	0,23	3,52	13,80	0,20	1,45
CTC(cmolc kg ⁻¹)	12,48	2,37	19,11	15,86	1,55	9,81	16,35	0,42	2,56
C total (g kg ⁻¹)	9,20	0,17	1,85	19,46	0,79	4,06	11,85	0,06	0,51
N total (g kg ⁻¹)	1,94	0,23	11,86	3,59	0,21	5,85	1,88	0,13	6,91
P disponível (mg kg ⁻¹)	307,58	41,46	13,48	491,50	28,46	5,79	2,59	0,11	4,25
S sulfato (g kg ⁻¹)	23,24	8,77	37,74	6,77	2,57	37,96	6,00	1,64	27,33
Fe (mg kg ⁻¹)	5169,99	500,90	9,51	914,81	30,91	3,3	7376,45	9,70	0,13
Areia (g kg ⁻¹)	787,16	31,02	3,94	854,83	22,20	2,6	726,45	2,36	0,32
Silte (g kg ⁻¹)	76,21	2,82	3,7	88,46	19,20	21,7	110,43	14,73	13,34
Argila (g kg ⁻¹)	136,61	28,20	20,64	56,70	5,10	8,99	163,11	12,38	7,59
Período seco									
pH	5,36	0,10	1,85	5,52	0,06	1,14	5,15	0,31	5,94
CE (mS m ⁻¹)	348,13	85,87	24,67	268,73	13,28	4,94	153,80	14,7	9,56
Ca (cmol _c kg ⁻¹)	7,60	0,42	5,58	10,50	0,83	7,91	3,93	0,70	17,86
Mg (cmol _c kg ⁻¹)	5,16	0,26	5,04	4,70	0,73	15,53	3,70	0,30	8,11
Na (cmol _c kg ⁻¹)	0,07	0,01	15,15	0,10	0,01	7,00	0,03	0,00	10,00
K (cmol _c kg ⁻¹)	0,59	0,15	25,42	0,49	0,09	18,37	0,08	0,01	12,50
Al (cmol _c kg ⁻¹)	0,24	0,05	20,83	0,10	0,00	0,00	1,06	0,05	4,72
H + Al (cmol _c kg ⁻¹)	5,72	0,25	4,37	8,97	0,59	6,58	7,05	0,35	4,96
CTC (cmolc kg ⁻¹)	19,14	0,33	1,73	24,76	1,02	4,13	14,80	0,84	5,68
C total (g kg ⁻¹)	15,71	0,94	5,98	26,71	0,82	3,07	12,69	0,24	0,51
N total (g kg ⁻¹)	2,70	0,25	9,26	4,24	0,83	19,58	2,24	0,11	6,91
P disponível (mg kg ⁻¹)	449,72	25,09	5,58	521,79	34,04	6,52	0,27	0,09	4,25
S sulfato (g kg ⁻¹)	44,83	3,22	7,18	13,63	8,99	65,96	4,25	1,54	27,33
Fe (mg kg ⁻¹)	7516,37	219,00	2,92	1719,69	4,34	0,25	10489,13	302,00	2,88

Fonte: Elaborada pela autora. ^a CE, condutividade elétrica; CTC, capacidade de troca de cátions; DP, desvio padrão; CV, coeficiente de variação; nd, não detectado.

A acidez potencial (H+Al) foi extraída com acetato de cálcio pH 7,0 e titulada com NaOH 0,0606 M; o alumínio trocável foi extraído com cloreto de potássio e titulado com NaOH 0,025 M. O carbono orgânico foi determinado pelo método Walkley-Black; o P total foi extraído com solução de Mehlich⁻¹ e determinado utilizando um espectrofotômetro; o N total foi extraído em meio ácido com H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e em um destilador de Kjeldahl e quantificado por titulação com H₂SO₄ 0,0025 mol L⁻¹. Em todas essas análises, os procedimentos foram descritos por Teixeira *et al.* (2017). O enxofre (S-SO₄²⁻) foi extraído com solução de fosfato de cálcio 0,01 mol L⁻¹ e quantificado por turbidimetria em um espectrofotômetro, procedimentos realizados de acordo com Cantarella e Prochnow (2001).

5.2.2 Determinação da concentração pseudototal de metais pesados (MP) no solo

Para determinar as concentrações de Cd, Cu, Mn, Pb e Zn, o solo foi macerado em um almofariz de ágata e passado em peneira de malha de aço inoxidável de 0,3 mm (ABNT nº 50). Em seguida, 0,5 g dessa amostra foi digerida em tubos de Teflon usando 9 mL de HNO₃ e 3 mL de HCl, de acordo com o método 3051A (USEPA, 2007), em um forno de micro-ondas (ETHOS UP, MAXI-44/ Milestone). Curvas de calibração para determinação do MP foram estabelecidas usando um padrão de 1000 mg L⁻¹ (Titrisol®, Merck). As amostras foram analisadas apenas quando o coeficiente de determinação (r) da curva de calibração excedeu 0,9995. A qualidade dos dados analíticos seguiu procedimentos operacionais padrão, incluindo recalibração da curva e análise de reagentes em amostras em branco. Todas as determinações foram realizadas em triplicata. As concentrações foram determinadas por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES/ICAP 6300 DUO, Thermo Scientific).

5.2.3 Extração sequencial de MP no solo

O fracionamento de Cu, Mn, Pb e Zn presentes em amostras de solo foi obtido a partir de quatro extrações sequenciais: fração trocável (F1), ligada a carbonatos (F2), associada a óxidos de Fe e Mn (F3) e ligada à matéria orgânica (F4). O fracionamento do Cd não foi realizado porque, em geral, o Cd tende a permanecer na fração lábil no solo (Hooda, 2010), e sua baixa concentração limita a extração sequencial. O procedimento foi realizado de acordo com a metodologia de Tessier *et al.* (1979), com modificações na fração residual (F5) determinadas pela diferença entre a concentração pseudototal e a soma das outras frações. Os

reagentes e as condições operacionais estão detalhadas na Tabela 3. Os metais foram determinados por ICP-OES.

Tabela 3 – Procedimentos utilizados para extração sequencial

Fração	Reagentes	Tempo de contato
Trocável	8 ml 1 mol L ⁻¹ MgCl ₂ (pH = 7)	1 h a 25 °C
Carbonato	8 ml 1 mol L ⁻¹ Acetato de sódio (pH = 5, ajustado com ácido acético)	5 h a 25 °C
Óxidos de ferro manganês	20 ml 0,04 mol L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl em 25% (v/v) ácido acético (pH ≈ 2)	6 h a 95 °C
Matéria orgânica	10 ml 30 % (v/v) H ₂ O ₂ (pH ≈ 2 ajustado com HNO ₃)	2 h a 85 ± 2 °C
	10 ml 30 % (v/v) H ₂ O ₂ (pH ≈ 2 ajustado com HNO ₃)	3 h a 85 ± 2 °C
	5 ml 3,2 mol L ⁻¹ NH ₄ OAc em 20 % (v/v) HNO ₃	30 min a 25 °C

Fonte: Elaborada pela autora.

5.2.4 Avaliação do risco ecológico potencial por MP

A avaliação do nível de contaminação e poluição do solo foi baseada nos seguintes índices: Fator de Enriquecimento (EF), Índice de Geoacumulação (Igeo), Índice de Carga de Poluição (PLI) e Índice de Risco Ecológico Potencial (RI). Para realizar os cálculos, é essencial usar valores de referência adequados; alguns autores utilizaram locais não contaminados ou amostras de subsolo para obter essas concentrações, assumindo que nesses locais os MP não são preocupantes ou que as áreas foram minimamente afetadas por atividades antropogênicas (Preston *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2017; Tian *et al.*, 2017). Neste estudo, utilizamos as concentrações da profundidade de 80-100 cm da NFA como valores de referência. A normalização dos dados é outra etapa fundamental, pois características do solo, como distribuição granulométrica e conteúdo de matéria orgânica, podem influenciar as concentrações de metais; assim, um elemento conservador é frequentemente usado como normalizador. O elemento deve ser insensível às influências antropogênicas e estável a variações ambientais. Portanto, usamos o ferro (Fe) como normalizador geoquímico para calcular EF e Igeo (Dung *et al.*, 2013; Silva *et al.*, 2017).

O ferro foi extraído usando a mesma solução de extração usada para os MP, e sua determinação foi realizada por espectrometria de absorção atômica (Thermo Scientific iCE 3000 Series AA). O índice EF foi calculado para discriminar a origem do MP no solo (natural ou antropogênica) usando a equação (1):

$$EF = \frac{\frac{Metal}{Fe}(amostra)}{\frac{Metal}{Fe}(background)} \quad (1)$$

A concentração do metal avaliado é considerada de origem natural quando o EF é menor ou próximo de 1, e valores maiores indicam influência antropogênica (Preston *et al.*, 2016; Sakan *et al.*, 2009).

A contaminação foi medida utilizando o cálculo do Igeo, baseado na equação (2) proposta por Müller (1986):

$$Igeo = \log_2 \left(\frac{\frac{Cn}{Fe}}{1,5 \frac{Bn}{Fe}} \right) \quad (2)$$

Onde Cn representa a concentração do MP nas amostras de solo (mg kg⁻¹), Bn é a concentração de referência (mg kg⁻¹) e 1,5 é uma constante usada para minimizar possíveis variações nos valores de referência atribuídas a efeitos litogênicos. Quando o Igeo é positivo, indica a contribuição de atividades antropogênicas. O Igeo é classificado de acordo com as seguintes categorias: não contaminado (Igeo ≤ 0); não contaminado a moderadamente contaminado (0 < Igeo ≤ 1); moderadamente contaminado (1 < Igeo ≤ 2); moderadamente a fortemente contaminado (2 < Igeo ≤ 3); fortemente contaminado (3 < Igeo ≤ 4); fortemente a extremamente contaminado (4 < Igeo ≤ 5) e extremamente contaminado (Igeo > 5), segundo Müller (1986).

Usando os índices PI e PLI propostos por Tomlinson *et al.* (1980), analisamos os níveis de poluição aplicando-os a cada amostra usando as equações (3 e 4):

$$PI = \frac{Cn}{Bn} \quad (3)$$

$$PLI = \sqrt[n]{PI_1 \times PI_2 \times PI_3 \dots PI_n} \quad (4)$$

Onde PI é o índice de poluição para cada metal, e n representa o número de MP avaliados. Os níveis de poluição são: baixo nível de poluição (PLI ≤ 1); nível moderado de poluição (1 < PLI ≤ 2); alto nível de poluição (2 < PLI ≤ 5) e nível extremamente alto de poluição (PLI > 5), de acordo com Tomlinson *et al.* (1980).

Os efeitos ambientais e toxicológicos dos MP foram determinados usando o RI. Este índice foi calculado utilizando a soma dos fatores de risco potencial individual (Ei) nos solos usando as equações (5 e 6), de acordo com Hakanson (1980):

$$RI = \sum_{i=1}^n E_i \quad (5)$$

$$E_i = T_i \times PI_i \quad (6)$$

Onde Ti representa o fator de resposta tóxica (Cd = 30, Pb = Cu = 5; e Zn = 1), que está positivamente correlacionado com a toxicidade dos MP, ou seja, quanto maior o fator, mais tóxico será o elemento, e PI representa o índice de poluição de um determinado elemento. De acordo com Hakanson (1980), RI < 150 indica baixo risco ecológico potencial; 150 ≤ RI <

300 indica risco ecológico moderado; $300 \leq RI < 600$ indica risco ecológico considerável e $RI \geq 600$ indica risco ecológico muito alto.

5.2.5 Avaliação das atividades enzimáticas do solo

As amostras de solo foram peneiradas em uma malha de 2 mm e armazenadas a aproximadamente 4°C até a análise, que foi realizada em triplicata. As atividades enzimáticas indicativas de vários ciclos de nutrientes, como arilsulfatase (AS) para o ciclo do enxofre (S), β -glicosidase (BG) para o ciclo do carbono (C), e fosfatase ácida (AP) para o ciclo do fósforo (P), foram medidas usando o método descrito por Tabatabai (1994). Esse método envolve a determinação colorimétrica do p -nitrofenol liberado por essas enzimas durante a incubação de 1 g de solo (por 1 hora a 37°C) em soluções tampão contendo substratos específicos para cada enzima. Especificamente, a atividade de arilsulfatase foi avaliada usando o potássio p -nitrofenol sulfato como substrato em um tampão ajustado para pH 5,8, e o p -nitrofenol liberado foi medido a 410 nm usando um espectrofotômetro. A atividade da β -glicosidase foi determinada usando p -nitrofenol- β -D-glicosídeo como substrato em um tampão universal modificado a pH 6,0, com o p -nitrofenol liberado medido a 410 nm. A atividade de fosfatase ácida foi avaliada usando p -nitrofenil fosfato dissódico tetra-hidratado como substrato em um tampão universal modificado a pH 6,5, com o p -nitrofenol liberado medido a 420 nm. A atividade de urease (UR), relacionada ao ciclo do nitrogênio (N), foi medida usando ureia como substrato e tampão THAM a pH 9, seguida de incubação por 2 horas a 37 °C. A produção de amônio foi determinada usando um destilador de vapor de nitrogênio Kjeldahl (Tabatabai, 1994).

5.2.6 Estequiometria enzimática

Para estabelecer a estequiometria das enzimas, foram utilizadas as funções das enzimas BG, AP e UR para calcular as razões BG/UR, BG/AP e UR/AP. Este processo seguiu a metodologia vetorial introduzida por Moorhead *et al.* (2016), que é descrita nas seguintes equações:

$$\text{Vetor } L \text{ (adimensional)} = \sqrt{X^2 + Y^2} \quad (7)$$

$$\text{Vetor } A \text{ (grau)} = \text{Atan2}(X, Y) \quad (8)$$

Onde:

$$X = \frac{BG}{BG + AP} \text{ e } Y = \frac{BG}{BG + UR}$$

5.2.7 Análises estatísticas

Utilizamos o modelo estatístico $Y_{ijk} = \mu + A_i + P_j + AP_{ij} + e_{ijk}$, onde Y_{ijk} representa o valor de cada variável medida nos tratamentos; A_i denota o efeito da área, P_j indica o efeito do período, e AP_{ij} significa a interação dos fatores área (3) e período (2), resultando em 6 tratamentos; e_{ijk} representa o erro experimental. A normalidade dos resíduos e a homogeneidade da variância foram avaliadas utilizando os testes de Shapiro-Wilk e Levene, respectivamente. O método de potência ótima de Box e Cox (1964) foi utilizado para transformação de variáveis quando necessário. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) usando o teste F ($p \leq 0,05$). Quando observadas diferenças significativas, o teste de Tukey ($p \leq 0,05$) foi empregado para comparação dos dados. Uma Análise de Componentes Principais (ACP) foi utilizada para explorar as diferenças nas propriedades do solo entre as áreas, abrangendo propriedades químicas, propriedades físicas, metais pesados, atividades enzimáticas e estequiometria de forma multivariada. A ACP foi realizada com padronização dos dados para permitir comparações entre variáveis com diferentes unidades. A seleção dos componentes principais considerou autovalores maiores que 1 e uma variância explicada acumulada superior a 70%. Foi verificada a correlação prévia entre as variáveis, confirmando sua adequação ao método. A ACP usada é baseada em uma matriz de correlação, permitindo a visualização de padrões e discriminações entre as áreas. A análise de correlação de Pearson foi realizada para determinar as relações lineares entre as concentrações de MP, propriedades do solo e atividades enzimáticas do solo. As análises univariadas foram executadas usando o sistema computacional SAS (versão gratuita) e a análise multivariada foi realizada utilizando o software R (versão 4.2.1).

5.3 Resultados

5.3.1 Concentração pseudototal de metais pesados (MP) no solo

Para compreender melhor os níveis de metais pesados em solos agrícolas sob uso intenso de agrotóxicos, as concentrações médias obtidas neste estudo foram comparadas com as de outras regiões no mundo (Tabela 4). Em geral, apenas a concentração de Cu foi maior do que a relatada em outros locais. No entanto, os valores de referência encontrados neste estudo foram inferiores aos de outras localidades.

As concentrações de metais pesados em solos variam significativamente entre diferentes regiões. A heterogeneidade do solo afeta diretamente a reprodutibilidade e a

comparabilidade dos dados analíticos. Isso destaca a importância de considerar as particularidades de cada local, como o valor de referência. Portanto, as avaliações de contaminação do solo devem ser conduzidas em escalas locais (Kabata-Pendias, 2011; Tian *et al.*, 2017).

Tabela 4 – Comparação dos valores usados como referência e da concentração média de metais pesados (mg kg^{-1}) estabelecidos neste estudo e relatados na literatura

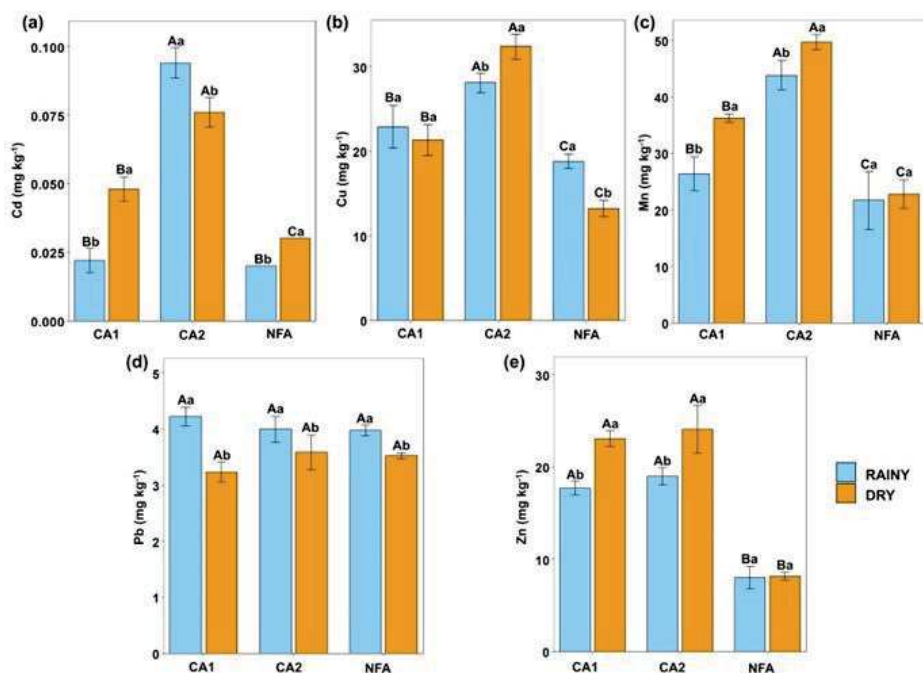
Local	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn	Referência
	Valores usados como referência					
Ceará (Brazil)	0.01	10.9	20.3	4.4	9.3	Neste estudo
Pernambuco (Brazil)	-	0	29.6	nd	5.9 ^a	Preston <i>et al.</i> , 2016
Jiangsu (China)	0.075	14.04	-	14.96	47.83	Tian <i>et al.</i> , 2017
Zanjan (Iran)	0.25	26.99	-	57.80	91.80	Askari <i>et al.</i> , 2020
Eglinton and Castlederg(Ireland)	0.1	25	600	20	71	Keshavarzi <i>et al.</i> , 2021
Abu Dhabi (United Arab Emirates)	0.1	55	900	15	70	Al-Taani <i>et al.</i> , 2021
Cape Winelands (South Africa)	0.62	2.98	-	2.99	12	Mahlungulu <i>et al.</i> , 2023
Solos agrícolas						
Ceará (Brazil)	0.06	26.1	39	4.1	20.9	Neste estudo
Pernambuco (Brazil)	-	3.1	112.6	5.7	29.1	Preston <i>et al.</i> , 2016
Jiangsu (China)	0.161	14.87	-	17.58	56.63	Tian <i>et al.</i> , 2017
Zanjan (Iran)	0.97	40.35	-	89.62	186.99	Askari <i>et al.</i> , 2020
Eglinton and Castlederg(Ireland)	0.27	23.49	343.6	27.37	57.48	Keshavarzi <i>et al.</i> , 2021
Abu Dhabi (United Arab Emirates)	0.58	14.17	273.9	5.28	54.08	Al-Taani <i>et al.</i> , 2021
Cape Winelands (South Africa)	0.019	18.47	-	17.48	27.17	Mahlungulu <i>et al.</i> , 2023

Fonte: Elaborada pela autora. ^a Valor mínimo na profundidade de 0 – 20 cm. nd: não detectado.

As concentrações de MP foram influenciadas pela atividade antropogênica e pelo período de coleta (Figura 3). Cd, Cu e Mn apresentaram as maiores concentrações em ambos os períodos na área CA2.

Nesta área, durante o período chuvoso, o Cd teve as maiores concentrações, enquanto Cu e Mn apresentaram altas concentrações durante o período seco (Figura 3a, b, c). Independentemente da área de estudo, as concentrações de Pb foram altas durante o período chuvoso (Figura 3d). As maiores concentrações de Zn ocorreram nas áreas CA1 e CA2 em ambos os períodos. A concentração de Zn foi influenciada pelo período apenas nas áreas cultivadas com altas concentrações no período seco (Figura 3e).

Figura 3 - Concentração de Cd (a), Cu (b), Mn (c), Pb (d) e Zn (e) em solos cultivados (CA1=cultivado por 5 anos, CA2=cultivado por 10 anos) e na área de mata nativa (NFA), no início do período chuvoso e no período seco em São Benedito, Ceará, Brasil. Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Letras maiúsculas comparam áreas dentro de cada período e letras minúsculas comparam períodos dentro de cada área. Os valores na figura representam a média de cinco repetições nas áreas cultivadas e três repetições na área de floresta nativa \pm desvio padrão

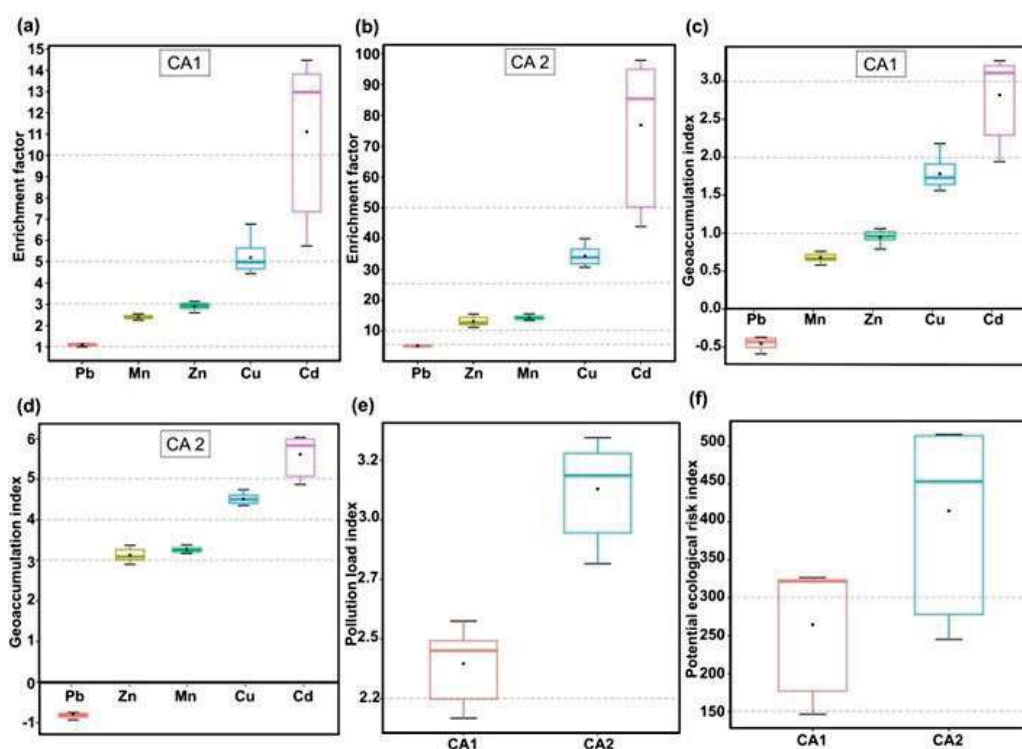


5.3.2 Avaliação do risco ecológico potencial por MP

Os valores médios do EF indicaram uma influência antropogênica em todos os elementos nas duas áreas cultivadas, exceto para Pb em CA1 (Figura 4a, b). O Igeo, usado para estimar o nível de contaminação por metais, mostrou valores médios na área CA1 (Figura 4c) na seguinte ordem: Cd (2,8) > Cu (1,8) > Zn (0,9) > Mn (0,7) > Pb (-0,5). Para CA2 (Figura 4d), a ordem foi Cd (5,6) > Cu (4,5) > Mn (3,3) > Zn (3,1) > Pb (-0,8). Portanto, os valores de Igeo indicam que não há contaminação por Pb nas áreas cultivadas.

Para outros elementos, houve uma variação na classificação de não contaminado a moderadamente contaminado (Mn e Zn - CA1), moderadamente contaminado (Cu - CA1), moderadamente a fortemente contaminado (Cd - CA1; Mn e Zn - CA2), fortemente a extremamente contaminado (Cu - CA2) e extremamente contaminado (Cd - CA2). Os valores médios de PLI, 2,4 para CA1, indica que esta área tem um nível moderado de poluição, enquanto CA2, com um PLI de 3,1, indica um alto nível de poluição (Figura 4e). Considerando as diferentes toxicidades dos contaminantes para os seres humanos e seu potencial efeito no ecossistema do solo, o RI foi adotado para avaliar de forma abrangente o risco ecológico potencial resultante dos metais pesados (Figura 4f). Altos valores de RI foram observados em ambas as áreas, com CA1 apresentando um risco ecológico moderado (RI = 264,5), enquanto CA2 um risco ecológico considerável (RI = 414,7).

Figura 4 - Boxplot de EF, Igeo, PLI e RI para elementos potencialmente tóxicos em solos com tempos de cultivo contrastantes (CA1 = 5 anos, CA2 = 10 anos). As linhas tracejadas representam as faixas de classe para cada índice



Fonte: Elaborada pela autora.

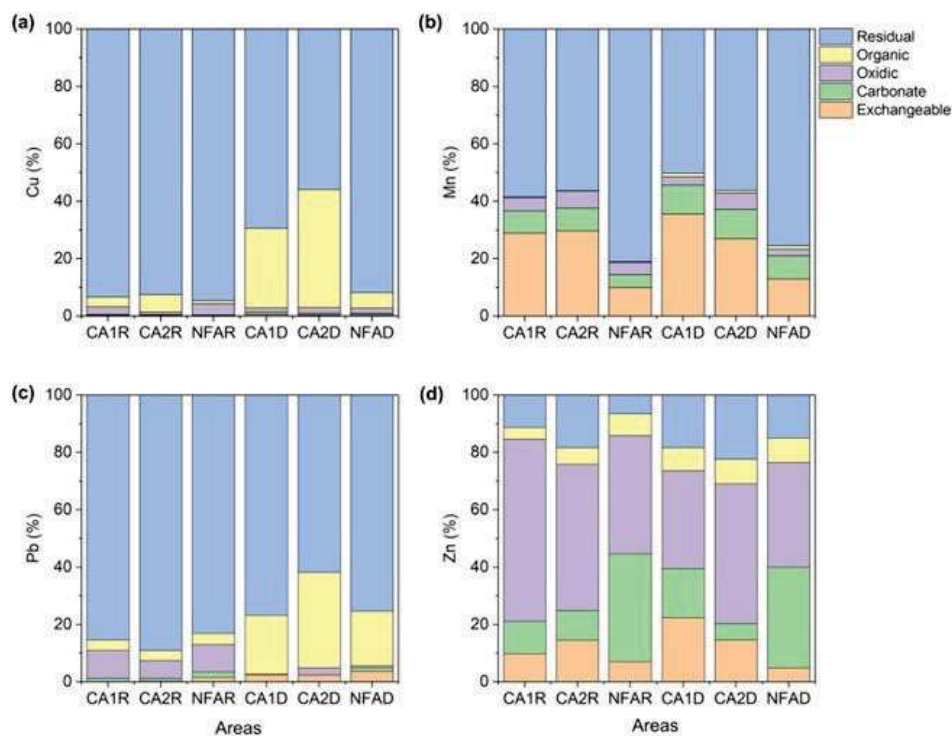
5.3.3 Extração sequencial de MP no solo

Em geral, embora as frações trocáveis fossem baixas para todos os metais avaliados, algumas mudanças foram observadas devido à área e ao período (Figura 5).

O Cu e o Pb foram associados principalmente à fração residual; no entanto, durante o período seco, esses elementos também foram associados à matéria orgânica (Figura 5a, c). Nesse período, o Cu associado à matéria orgânica do solo (MOS) correspondeu a 27,65%, 41,18%, e 5,40%, e o Pb a 20,62%, 33,33%, e 19,07% da concentração total em CA1, CA2 e NFA, respectivamente.

A concentração de Mn estava predominantemente na fração trocável e ligado aos carbonatos em ambos os períodos nos solos das áreas cultivadas. O período seco correspondeu a 45,59% e 37,13% das concentrações totais de CA1 e CA2, respectivamente (Figura 5b). O Zn foi o elemento menos ligado à fração residual (Figura 5d). Houve predomínio da fração ligada aos óxidos em ambos os períodos. No período chuvoso, isso correspondeu 63,65%, 50,99% e 41,40% da concentração total em CA1, CA2 e NFA, respectivamente.

Figura 5 - Distribuição de Cu (a), Mn (b), Pb (c) e Zn (d), em porcentagem, nas frações do solo (fração trocável, fração ligada a carbonatos, fração ligada a óxidos, fração ligada à matéria orgânica e fração residual) nas áreas de coleta de solo. CA1 = cultivado há 5 anos, CA2 = cultivado há 10 anos, NFA = área de floresta nativa, durante os períodos chuvoso (R) e seco (D)



Fonte: Elaborada pela autora.

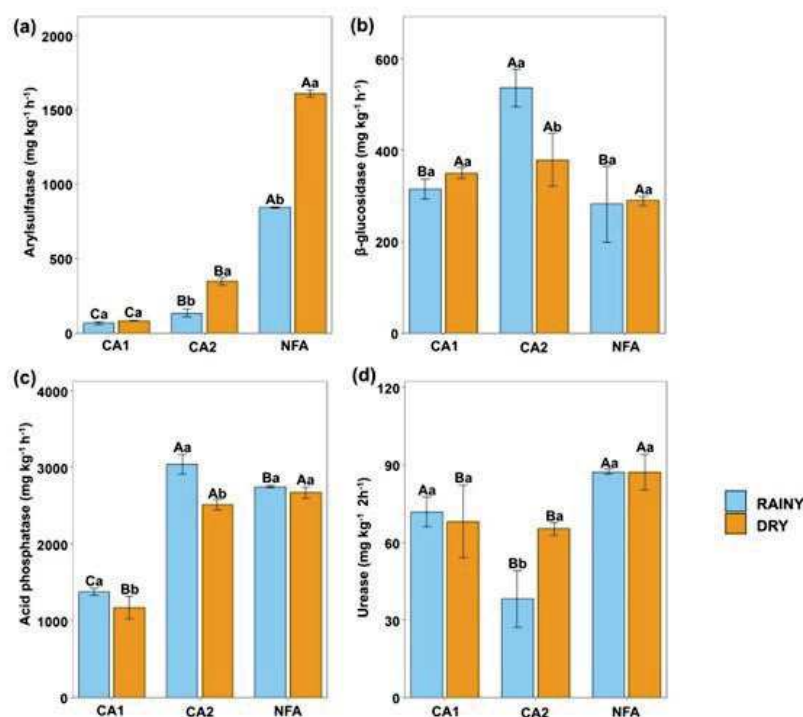
5.3.4 Atividades enzimáticas do solo

As atividades enzimáticas do solo variaram entre as áreas e períodos avaliados. A maior atividade de arilsulfatase foi observada na área de NFA durante os períodos chuvoso e seco (Figura 6a). Em comparação com NFA, as duas áreas cultivadas apresentaram uma redução na atividade de arilsulfatase de 92% e 95% em CA1 e de 84% e 78% em CA2 durante os períodos chuvoso e seco, respectivamente. A maior atividade de β -glicosidase e fosfatase ácida foi identificada em CA2 durante o período chuvoso; enquanto, no período seco, a atividade de fosfatase ácida em CA2 foi igual à de NFA (Figura 6b, c). A urease apresentou menor atividade em CA2 durante o período chuvoso e, no período seco, a NFA teve a maior atividade (Figura 6d).

5.3.5 Estequiometria enzimática do solo

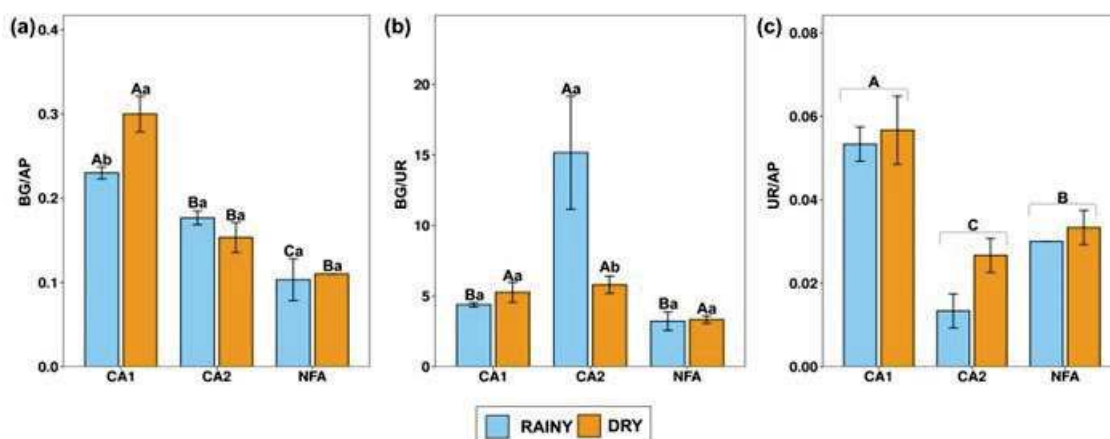
A estequiometria enzimática variou entre as áreas e períodos. A razão BG/AP foi maior em CA1. Essa área foi a única afetada pelo período, sendo o período seco o de maior razão (Figura 7a). Por outro lado, a razão BG/UR foi maior em CA2 durante o período chuvoso, enquanto nenhuma diferença foi observada durante o período seco (Figura 7b). A razão UR/AP não foi influenciada pelo período, no entanto, a área CA2 teve o menor valor (Figura 7c). O vetor L (comprimento) foi maior em CA2 durante o período chuvoso, na estação seca, esse vetor foi maior nas duas áreas cultivadas (CA1 e CA2). O vetor A (ângulo) durante o período chuvoso foi maior em NFA e, durante a estação seca, em NFA e CA2 (Tabela 5).

Figura 6 - Atividade potencial das enzimas do solo: arilsulfatase (a), β -glicosidase (b), fosfatase ácida (c) e urease (d) em solos cultivados (CA1=cultivado por 5 anos, CA2=cultivado por 10 anos) e na área de mata nativa (NFA), no início do período chuvoso e no período seco em São Benedito, Ceará, Brasil. Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Letras maiúsculas comparam áreas dentro de cada período e letras minúsculas comparam períodos dentro de cada área. Os valores na figura representam a média de três repetições \pm desvio padrão



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 7 - Estequiometria de enzimas do solo nas áreas cultivadas, (CA1=cultivada por 5 anos, CA2=cultivada por 10 anos) e na área de mata nativa (NFA), no início do período chuvoso e no período seco em São Benedito, Ceará, Brasil. Médias seguidas pela mesma letra não diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Letras maiúsculas comparam áreas dentro de cada período, e letras minúsculas comparam períodos dentro de cada área



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 5 – Análise vetorial das enzimas em solos cultivados (CA1 = cultivado por 5 anos e CA2 = cultivado por 10 anos) e na área de floresta nativa (NFA), no início do período chuvoso e no período seco em São Benedito, Ceará, Brasil

	Vetor L (adimensional)		Vetor A (grau)	
	Chuva	Seco	Chuva	Seco
CA1	0.84 Ba*	0.87 Aa	77.12 Ca	74.57 Bb
CA2	0.95 Aa	0.86 Ab	80.87 Ba	81.28 Aa
NFA	0.76 Ca	0.77 Ba	83.08 Aa	82.75 Aa

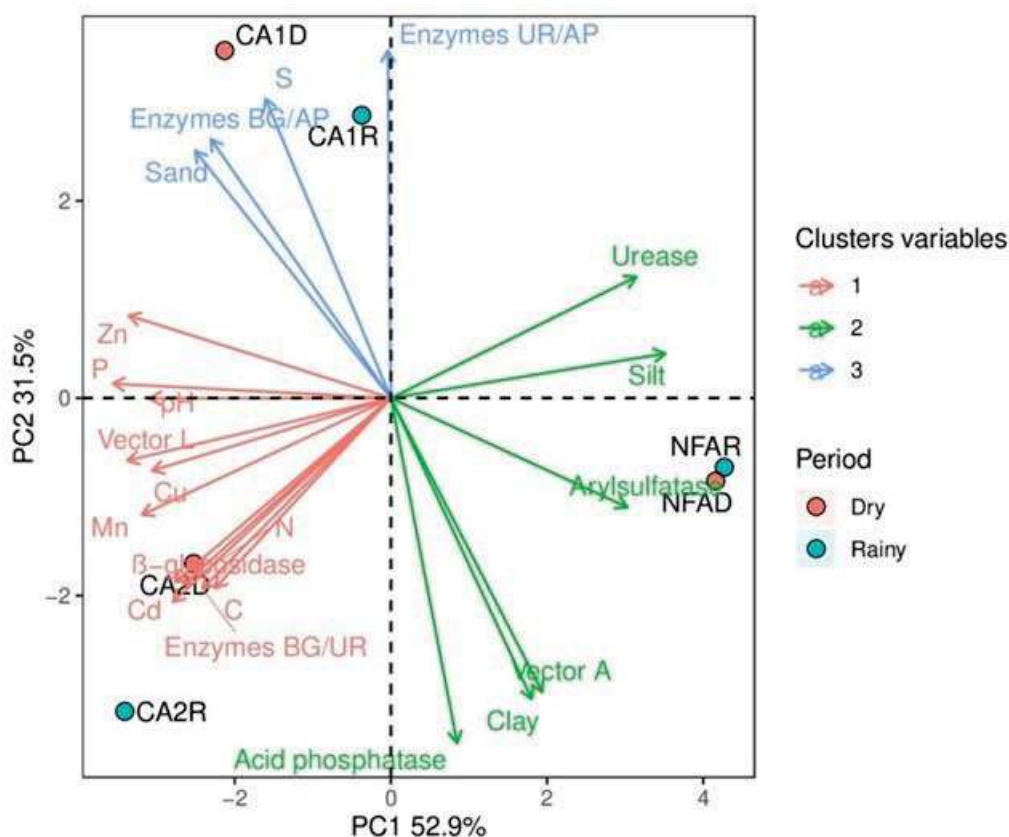
Fonte: Elaborada pela autora. *As médias seguidas pelas mesmas letras não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Letras maiúsculas comparam as áreas dentro de cada período, e letras minúsculas comparam os períodos dentro de cada área.

5.3.6 Efeito dos MP e propriedades do solo nas atividades enzimáticas e estequiometria

Na análise de componentes principais (ACP), CP1 e CP2 explicaram 52,9% e 31,5% da variação total, respectivamente, agrupando os valores das propriedades do solo, concentrações de MP, atividades enzimáticas e estequiometria (Figura 8). A análise de componentes mostra que o período não influenciou os atributos analisados. Também notamos que a NFA foi caracterizada por maior atividade das enzimas arilsulfatase, urease e fosfatase

ácida, vetor A, e textura do solo, especificamente o teor de argila e silte. Por outro lado, a CA1 foi influenciada pelo S, concentrações de areia, razão BG/AP e razão UR/AP, enquanto CA2 foi influenciada pela atividade de β -glicosidase, vetor L, razão BG/UR, pH e concentrações de C, N, P, Cd, Cu, Mn e Zn. A análise de correlação, como um complemento adicional à ACP, revelou que as concentrações de Cu, Mn e Zn foram negativamente correlacionadas com a atividade de arilsulfatase. Além disso, o Cd diminuiu a atividade de urease. Por outro lado, os MP foram positivamente correlacionados com a β -glicosidase, enquanto nenhuma influência foi encontrada na atividade da fosfatase ácida (Apêndice A). É importante notar que as correlações observadas neste estudo não implicam causalidade.

Figura 8 - Análise de Componentes Principais (ACP) entre metais pesados, atividades enzimáticas, estequiometria, propriedades físicas e químicas do solo em áreas cultivadas (CA1 = cultivado há 5 anos, CA2 = cultivado há 10 anos) e área de floresta nativa (NFA) durante os períodos seco (D) e chuvoso (R)



Fonte: Elaborada pela autora.

5.4 Discussão

5.4.1 Concentração pseudototal de metais pesados (MP) no solo e avaliação do risco ecológico potencial

Em geral, nossos resultados mostraram contaminação por Cd, Cu, Mn e Zn nas áreas cultivadas. Embora o Cd não esteja diretamente presente na formulação química de fertilizantes ou agrotóxicos, ele pode aparecer como uma impureza em fertilizantes fosfatados ou agrotóxicos como mancozeb e permethrin (Núñez *et al.*, 1999), ambos utilizados nas áreas cultivadas estudadas. Geralmente, maiores concentrações de MP são esperadas durante o período seco, pois não há ocorrência de escoamento superficial e lixiviação (Oluyemi *et al.*, 2008). No entanto, algumas especificidades devem ser consideradas. Por exemplo, na área CA2, as maiores concentrações de Cd durante o período chuvoso podem ser atribuídas ao forte efeito competitivo do Cd com Cu e Zn pelos mesmos sítios de adsorção (Kabata-Pendias, 2011; Pierangeli *et al.*, 2007). Portanto, observa-se um aumento nas concentrações de Cd quando há uma diminuição desses dois elementos.

O cádmio apresentou os maiores valores de todos os índices em ambas as áreas. A concentração desse elemento em solos não contaminados varia de 0,01 a 0,3 mg kg⁻¹ em solos arenosos e de 0,2 a 0,8 mg kg⁻¹ em solos argilosos. Devido à sua ocorrência no ambiente ser predominantemente resultado de fontes antropogênicas, o Cd possui um alto fator de resposta tóxica (Hakanson, 1980) e já foi identificado como a principal causa de contaminação em solos agrícolas em outras localidades do Brasil e do mundo. Por exemplo, no estado da Bahia, onde a concentração média foi de 0,11 mg kg⁻¹ (Cardoso *et al.*, 2024), na China e na Irlanda, 0,161 mg kg⁻¹ e 0,27 mg kg⁻¹, respectivamente (Keshavarzi *et al.*, 2021; Tian *et al.*, 2017). Este elemento é considerado um dos metais mais ecotóxicos, exibindo efeitos adversos em todos os processos biológicos em humanos, animais e plantas (Kabata-Pendias, 2011).

Altas concentrações de Cu em áreas agrícolas são principalmente derivadas do uso generalizado de fungicidas cúpricos, que ocorrem tanto em CA1 quanto em CA2. O Cu é um elemento de baixa mobilidade, e seu acúmulo no solo é preocupante em áreas com uso intenso de agrotóxico. Ao longo dos anos, um aumento progressivo na concentração deste elemento foi notado. Em geral, concentrações mais altas estão associadas a áreas com longos períodos de cultivo e um histórico consistente de aplicação de fungicidas (Brunetto *et al.*, 2014; Kabata-Pendias, 2011; Preston *et al.*, 2016), em concordância com os resultados para a área CA2. Nessa área, uma maior incidência de doenças fúngicas durante o período chuvoso necessita do uso frequente de fungicidas à base de cobre, levando a um aumento nas concentrações de Cu no solo durante os períodos secos devido à sua baixa mobilidade (Kabata-Pendias, 2011). Em contraste, em ecossistemas florestais como NFA, as interações entre solo, vegetação e precipitação influenciam significativamente a mobilização do Cu. O

dossel da floresta intercepta a precipitação e a redistribui como escoamento pelo tronco e gotejamento das folhas, que muitas vezes têm concentrações mais altas de metais devido à lavagem de deposições secas acumuladas e exsudatos das plantas (Bergkvist *et al.*, 1989). Este processo enriquece a precipitação, resultando em maiores concentrações de Cu durante o período chuvoso.

Em relação ao Mn e Zn, a ocorrência de doenças fúngicas em áreas cultivadas e o uso intenso de fungicidas durante os períodos chuvosos poderiam favorecer o aumento nas concentrações desses dois elementos durante os períodos secos. Tanto o Mn quanto o Zn fazem parte da composição química do fungicida mancozeb e já foram detectados em altas concentrações em produtos comerciais à base desse ingrediente ativo (Núñez *et al.*, 1999). Mais de 50.000 toneladas de mancozeb foram vendidas no Brasil em 2021 (IBAMA, 2021), tornando-se o terceiro ingrediente ativo mais vendido no país.

De forma geral, CA2, cultivada há mais de 10 anos, apresentou os maiores valores entre os índices avaliados para quase todos os elementos, exceto Pb. Portanto, é possível inferir que práticas intensivas de produção envolvendo o uso de grandes quantidades de agroquímicos têm causado um aumento gradual dos riscos ecológicos decorrentes do aumento de MP no solo.

5.4.2 Extração sequencial de metais pesados no solo

Durante o período seco, Cu e Pb foram associados à matéria orgânica. Esse período foi caracterizado por uma alta concentração de carbono orgânico (para condições de clima tropical) no solo, conforme demonstrado para as áreas estudadas (Tabela 2). É provável que substâncias húmicas, como ácidos húmicos e fúlvicos, formem complexos estáveis com Cu em baixas concentrações (Barbosa *et al.*, 2023; Kabata-Pendias, 2011). No entanto, é importante considerar que condições aeróbicas e oxidantes também favorecem a mineralização da matéria orgânica, o que pode resultar na liberação da associação MP-MOS. Especificamente, complexos MOS-Cu permanecem estáveis até o pH 4, e variações no pH podem favorecer sua solubilização (Hooda, 2010).

O aumento de C orgânico em todas as áreas de estudo durante o período seco pode ter favorecido o aumento de Pb, que está associado à fração orgânica. As propriedades eletrônicas do Pb resultam em sua forte afinidade a MOS e na formação de complexos metálicos de superfície de esfera interna (Kabata-Pendias, 2011). Estudos relataram que o Pb ligado às frações trocáveis e orgânicas pode corresponder a mais de 50% da concentração total

de Pb (Zhang *et al.*, 2020). Além disso, complexos Pb-MOS podem influenciar o equilíbrio dinâmico no solo, potencialmente levando a um aumento secundário na fração trocável de Pb devido a processos de dessorção e redistribuição (Zhang *et al.*, 2014). O chumbo também foi associado à fração residual em todas as áreas e períodos. Nesta fase, os metais estão ligados a minerais como parte de suas estruturas cristalinas, e sua liberação em um período razoável é restrita (Marrugo-Negrete *et al.*, 2017). Isso reforçou a conclusão de que o Pb nessas áreas é de origem litogênica.

O Mn estava predominantemente na fração trocável nas áreas cultivadas. A fração trocável inclui elementos que são fracamente adsorvidos na superfície sólida devido a interações eletrostáticas relativamente fracas, elementos que podem ser liberados por processos de troca iônica e elementos que podem ser coprecipitados com carbonatos. Os MP associados a essa fração são mais facilmente liberados no ambiente. Entre os principais complexos inorgânicos de Mn em soluções do solo, o carbonato de manganês ($MnCO_3$) é uma forma solúvel em água que é instável e prontamente disponível para plantas e microrganismos (Hooda, 2010). A fração F1 geralmente resulta de atividades humanas intensas (Sungur *et al.*, 2021).

Em relação ao Zn, sua adsorção no solo ocorre inicialmente nos locais de ligação de maior energia, formando complexos de esfera interna com a superfície de óxidos de Fe e Mn. Nesses complexos, o elemento é fortemente adsorvido devido à sua forte afinidade estereoquímica com óxidos, sendo então redistribuído para frações retidas com menor energia e, conseqüentemente, maior disponibilidade (Brunetto *et al.*, 2014; Sobrinho *et al.*, 2016). Embora os óxidos sejam considerados sequestradores fortes de Zn, eles contribuem para a fração dinâmica de MP no solo (Hooda, 2010). Assim, variações no pH e condições redutoras, como solos inundados, podem facilitar a liberação desses elementos por meio da dissolução de óxidos (Hooda, 2010; Sungur *et al.*, 2021).

Em geral, a ocorrência de Zn e Mn nas frações mais lábeis, associada à maior concentração e indicação de contaminação pelos índices geoquímicos, sugere que o manejo em áreas cultivadas, baseado no uso de agrotóxicos, tem favorecido o acúmulo desses elementos no solo. Além disso, é importante destacar que embora a fração residual seja frequentemente considerada apenas para completar o cálculo do balanço de massa dos elementos no solo, ela deve ser relevante para solos contaminados recentemente, para os quais não houve tempo ou condições termodinâmicas suficiente (como temperatura, pressão e energia, que podem alterar a estabilidade dos minerais no solo) para incorporação na rede cristalina dos minerais argilosos (Blanc *et al.*, 2021; Silva; Vitti 2008).

5.4.3 Atividades enzimáticas no solo

Embora precipitação e temperatura sejam fatores climáticos importantes que influenciam as atividades enzimáticas em ecossistemas terrestres (Maddela *et al.*, 2022), descobrimos que a atividade enzimática não apresentou padrões climáticos evidentes, corroborando outros estudos (Kandziora-Ciupa *et al.*, 2021; Tapia-Torres *et al.*, 2015). No entanto, em nosso estudo, isso pode estar associado ao uso de irrigação, especialmente em áreas cultivadas onde ocorrem variações. Portanto, essas influências não podem ser atribuídas exclusivamente aos regimes hídricos das áreas estudadas.

No geral, as enzimas do solo são fortemente influenciadas pela atividade agrícola. A sensibilidade, especialmente da arilsulfatase, às práticas de manejo nessas áreas é notável. Na NFA, onde não há uso de insumos agrícolas, a atividade enzimática apresenta apenas pequenas variações em relação aos períodos. Esses achados estão de acordo com outros estudos, como aqueles em áreas cultivadas com cana-de-açúcar, nas quais houve uma redução de aproximadamente 95% na atividade da arilsulfatase (Melo *et al.*, 2020). A arilsulfatase é uma enzima frequentemente usada para avaliar o impacto das práticas de manejo convencional na qualidade do solo (Lorenz *et al.*, 2020; Mendes *et al.*, 2021).

A sensibilidade da arilsulfatase em detectar mudanças no manejo do solo deve-se à sua relação com a biomassa fúngica, já que fungos podem acumular éster de sulfato, que é o substrato dessa enzima (Saggar *et al.*, 1981). É importante ressaltar que a arilsulfatase apresentou correlações negativas com metais no solo (por exemplo, Cu). Aponte *et al.* (2020b) demonstraram em uma meta-análise de 671 estudos que a arilsulfatase é a enzima mais sensível à contaminação por metais e metaloides (com uma redução de 72% em solos contaminados). Assim, isso pode explicar parcialmente por que detectamos maior arilsulfatase em solo nativo. Durante a estação seca, os níveis de arilsulfatase aumentaram significativamente, indicando uma adaptação funcional para aquisição de enxofre durante condições extremas de seca ou acúmulo de substrato no solo devido à menor disponibilidade de água (Asensio *et al.*, 2024).

Em áreas agrícolas, as enzimas arilsulfatase e urease são frequentemente consideradas as mais sensíveis à contaminação por MP (Kandziora-Ciupa *et al.*, 2021; Milosavljevic *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2017). Esses elementos formam um grupo de inibidores que afetam a atividade das enzimas de várias maneiras, como a formação de complexos metal-substrato, interação com complexos enzima-substrato, ligação aos sítios ativos das enzimas, desnaturação de proteínas enzimáticas e interferência no crescimento das populações

microbianas envolvidas na síntese de enzimas do solo. A maneira como esses elementos se comportam varia dependendo da enzima envolvida, e pouco se sabe sobre os mecanismos precisos pelos quais os MP interagem com as numerosas enzimas presentes no solo (Yang *et al.*, 2006).

A maior atividade da β -glicosidase e fosfatase ácida em CA2 no período chuvoso, bem como sua semelhança com a área de vegetação natural no período seco, mesmo sendo uma área com um longo período de cultivo intenso, pode estar associada à maior disponibilidade de substrato. Esse fenômeno ocorre devido à entrada contínua de matéria orgânica no solo (Ghosh *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2017), por meio da fertilização orgânica frequentemente realizada nesta área. O estímulo da atividade da enzima β -glicosidase pelos MP avaliados neste estudo reforça a ideia de que seus efeitos na atividade enzimática são complexos. A resposta de diferentes enzimas ao mesmo elemento pode ser diversa. Especificamente, em áreas agrícolas onde é utilizado fertilizante orgânico, esse comportamento de resposta da β -glicosidase tem sido frequentemente observado (Kandziora-Ciupa *et al.*, 2021; Milosavljevic *et al.*, 2020). Isso pode ocorrer principalmente devido à maior demanda microbiana por energia, na forma de C, para sobreviver à pressão ambiental, como altas concentrações desses elementos (Milosavljevic *et al.*, 2020), conforme observado na estequiometria enzimática.

A fosfatase ácida foi menor em CA1 em comparação com CA2, isso pode estar associado à alta concentração de S em CA1 (Tabela 2). Também identificamos uma correlação negativa com a concentração de S-sulfato (Apêndice A). Nossos resultados corroboram os de Rejšek (1991), que conduziu um monitoramento contínuo ao longo de um ano em áreas com entrada de poluentes à base de S e encontrou uma correlação negativa entre compostos de enxofre e atividade de fosfatase ácida, sugerida como um indicador de pressão antropogênica no solo. Wyszowska *et al.* (2001) também descobriram que a acidificação do solo hortícola, através da oxidação de enxofre a sulfatos, reduziu a atividade da fosfatase ácida. Na CA1, são cultivadas rosas e são altamente suscetíveis a doenças fúngicas, comuns na região, desde a fase de estacas em viveiros até a fase adulta quando plantadas no campo. Portanto, o controle preventivo usando fungicidas à base de S não apenas é recomendado, mas também aplicado (Freire; Viana 2007; Windham; Windham 2021). O enxofre é geralmente utilizado em sua forma elementar ou como componente ativo de compostos, como tiofanato-metilico e metiram, ambos empregados nesta área (Tabela 1). É importante destacar que o uso de S como fungicida pode tornar o solo excessivamente ácido para o crescimento ótimo e contínuo de uma determinada cultura (Gammon *et al.*, 2010).

A fosfatase ácida não foi influenciada por MP, no entanto, encontramos uma correlação positiva com a argila. Geralmente, enzimas do grupo fosfomonoesterases não são afetadas, mesmo em condições de alta poluição por MP (Yang *et al.*, 2017). Isso pode estar associado à sua alta afinidade por argilas do solo. A fosfatase é adsorvida na argila, permanecendo ativa por longos períodos e protegida de fatores ambientais. Nesse caso, especificamente, o aumento da atividade enzimática é causado pelo aumento nas concentrações de enzimas e substratos na interface sólido-água (Nannipieri *et al.*, 2011).

A atividade da urease regula a oxidação da ureia, aumentando o NH_4^+ no solo. No entanto, não detectamos um padrão claro da atividade da urease em nossos tratamentos. Relatos tradicionais na literatura demonstraram uma diminuição significativa na atividade da urease no solo devido a inseticidas organofosforados (Lethbridge; Burns, 1976). O ciclo do N pode ser conduzido por outras amido-hidrolases, como amidase e L-asparaginase. Estudos futuros devem desvendar mais etapas do ciclo do N e enzimas para demonstrar os efeitos da aplicação de agrotóxicos no conteúdo de N do solo.

O uso de enzimas como indicadores de qualidade do solo e a capacidade de avaliar a sustentabilidade dos sistemas de produção são desafios devido à falta de critérios de referência. Uma abordagem sugerida é usar solo não perturbado com vegetação clímax e interferência humana mínima (Lopes *et al.*, 2013). Portanto, quando comparados com o solo de áreas nativas, altos níveis de atividade enzimática tendem a indicar práticas de manejo sustentáveis, enquanto valores baixos sugerem a necessidade de revisão dos sistemas de produção. É importante considerar a possibilidade de solo de baixa qualidade com alta produtividade devido ao uso intensivo de fertilizantes e agrotóxicos. No entanto, essa condição se torna insustentável a longo prazo (Mendes *et al.*, 2021).

5.4.4 Estequiometria enzimática do solo

A razão das enzimas BG/UR/AP indica a demanda microbiana por C, N e P, assim, as maiores proporções de BG/AP e BG/UR nos solos das CA1 e CA2, respectivamente, podem sugerir que os microrganismos do solo investem menos em enzimas de aquisição de P e N do que em enzimas de aquisição de C nas áreas cultivadas, em comparação com a NFA. Essa tendência pode ser explicada pelo fato de que, em áreas cultivadas, há uma maior disponibilidade de compostos orgânicos ricos em carbono devido à adição de resíduos de culturas e matéria orgânica, resultando em uma maior demanda microbiana por carbono. Em contraste, as menores proporções de BG/AP e BG/UR sugerem que a demanda por fósforo e

nitrogênio é relativamente menor, possivelmente devido à suplementação com fertilizantes ou à disponibilidade limitada de formas orgânicas desses nutrientes que requerem a ação das enzimas UR e AP para se tornarem disponíveis (Olander; Vitousek, 2000). As razões BG/AP e UR/AP em todas as áreas avaliadas podem ser consideradas muito baixas (Araujo *et al.*, 2022), o que pode indicar indiretamente uma limitação de P nos solos dessas áreas.

A análise vetorial revelou limitação de C para comunidades microbianas em áreas cultivadas, verificada pelo aumento do comprimento do vetor (Hill *et al.*, 2014). O ângulo do vetor indicou limitação de P microbiano, principalmente no solo com longo período de cultivo intensivo (10 anos) e na área de floresta nativa, evidenciado pelo ângulo maior que 45°, o nível de limitação de P para a comunidade microbiana aumenta com o ângulo do vetor (Chen *et al.*, 2019). Nossos resultados corroboram os de Wang *et al.* (2020) e Xu *et al.* (2021), que revelaram que o estresse por MP aumentou significativamente a limitação microbiana de C e P.

As concentrações de Cd, Cu, Mn e Zn no solo da área sob cultivo intensivo por 10 anos tiveram um efeito positivo na limitação do C microbiano, pois esses elementos estavam associados a um maior comprimento do Vetor L e uma maior razão BG/UR, demonstrando que os MP exercem uma influência direta no metabolismo de C microbiano. Isso ocorre porque microrganismos nos solos contaminados com MP se envolvem em vários processos, como biorredução, bioassimilação, bioprecipitação, metilação e bioissorção, entre outros (Iravani; Varma, 2020). Coletivamente, esses processos influenciam a atividade microbiana e as vias metabólicas, levando ao acúmulo e à transformação de metais nas células microbianas. Um mecanismo de acúmulo é a adsorção, que normalmente não depende do metabolismo energético, mas impede os processos de transporte e absorção de elétrons que dependem fortemente do metabolismo energético (fontes de C) (Wang *et al.*, 2020). Esses processos consomem mais substratos para a produção de energia para lidar com os efeitos tóxicos dos metais pesados. Conseqüentemente, o aumento da limitação de C microbiano medida em solos contaminados com MP é principalmente atribuído aos mecanismos de alívio microbiano sob toxicidade de MP (Wang *et al.*, 2020). Além disso, a limitação de C representa um alto potencial para decomposição de MOS devido às altas atividades enzimáticas envolvidas na aquisição de C (Moorhead *et al.*, 2012).

A relação entre a atividade enzimática e as diferentes propriedades do solo demonstra que as enzimas fornecem uma medida integrativa significativa das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo (Kandziora-Ciupa *et al.*, 2021). Portanto, elas podem desempenhar um papel importante no monitoramento da saúde do solo.

5.5 Conclusões

Este estudo revelou que a agricultura intensiva com o uso de agrotóxicos aumenta progressivamente os níveis de Cd, Cu, Mn e Zn no solo, elevando os riscos ecológicos associados a esses metais, com Mn e Zn predominando nas frações mais lábeis, confirmando a primeira hipótese. No entanto, apesar do uso de diferentes ingredientes ativos durante os ciclos de produção nos períodos chuvoso e seco, isso não alterou significativamente as concentrações de metais. Destacamos que as atividades enzimáticas do solo respondem de forma diferente às concentrações de metais pesados, com a diminuição das atividades de arilsulfatase e urease mostrando-se bioindicadores sensíveis ao aumento desses elementos. Essas descobertas ressaltam a importância crítica do monitoramento regular desses bioindicadores para avaliar a saúde do solo e orientar práticas agrícolas sustentáveis. A redução da atividade enzimática do solo e a alteração da estequiometria enzimática, juntamente com o aumento da limitação de C microbiano, representam uma ameaça à saúde e funcionalidade do solo, impactando a fertilidade e a capacidade de suporte de nutrientes. Além disso, entender os mecanismos adaptativos dos microrganismos em resposta à contaminação por metais pesados é crucial para compreender como a vida microbiana do solo responde aos estresses ambientais. Estudos futuros devem aprofundar mais esses mecanismos para desenvolver estratégias que melhorem a saúde e a produtividade do solo a longo prazo. Este estudo fornece novas evidências e suporte científico que ajudam a prevenir e controlar a contaminação do solo, contribuindo para o avanço da agricultura sustentável e da saúde do solo.

6 CAPÍTULO II

AGROTÓXICOS E METAIS PESADOS EM SOLOS AGRÍCOLAS E SEUS EFEITOS NA ATIVIDADE ENZIMÁTICA EM UMA REGIÃO SERRANA NO BRASIL

RESUMO

A contaminação de solos agrícolas por agrotóxicos e metais pesados representa um problema ambiental significativo, especialmente em regiões tropicais como o Brasil, onde o uso intensivo de agrotóxicos é comum. Embora existam diversos estudos sobre os impactos individuais de agrotóxicos ou metais pesados no solo, ainda há uma lacuna no entendimento de como a contaminação por ambos afeta a atividade enzimática do solo, essencial para a saúde e fertilidade. Este estudo visa preencher essa lacuna ao investigar a presença de 45 agrotóxicos e sua interação com os metais pesados Cd, Cu, Pb, Mn e Zn em solos de cultivo de flores e mata nativa na região da Serra da Ibiapaba, Ceará. Foram selecionadas áreas de cultivo de flores com cinco (CA1) e dez anos (CA2) de exposição a agrotóxicos, além de uma área de floresta nativa (NFA) como referência, analisadas durante os períodos seco e chuvoso. O somatório das concentrações dos 45 agrotóxicos detectados foi de $\Sigma_{\text{agrotóxicos}} 1.028,73 \text{ ng g}^{-1}$ no período chuvoso e $4.793,95 \text{ ng g}^{-1}$ no período seco, refletindo um aumento considerável nas concentrações de resíduos durante a estação seca. Na área cultivada há 10 anos (CA2), o herbicida pendimethalin apresentou a maior concentração média, alcançando $356,80 \text{ ng g}^{-1}$. Os metais pesados Cd, Cu, Mn e Zn apresentaram correlações positivas com os resíduos de agrotóxicos, indicando interações complexas no solo. A atividade enzimática do solo foi impactada pelos agrotóxicos, com a arilsulfatase e urease mostrando correlações negativas significativas. Por outro lado, a β -glicosidase e a fosfatase ácida mostraram correlações positivas com alguns agrotóxicos, sugerindo que a presença de resíduos químicos pode estimular a atividade dessas enzimas. Esses resultados destacam a necessidade de estratégias agrícolas que integrem o controle de agrotóxicos e metais pesados, considerando seus impactos na saúde do solo. A adoção de práticas agrícolas mais responsáveis e a implementação de políticas públicas rigorosas são essenciais para mitigar os efeitos negativos desses compostos e garantir a sustentabilidade ambiental.

Palavras-chave: impacto agrícola; bioindicadores de solo; ecotoxicologia; saúde do solo.

ABSTRACT

Contamination of agricultural soils by pesticides and heavy metals represents a significant environmental problem, especially in tropical regions such as Brazil, where intensive use of pesticides is common. Although there are several studies on the individual impacts of pesticides or heavy metals on soil, there is still a gap in the understanding of how contamination by both affects soil enzymatic activity, which is essential for health and fertility. This study aims to fill this gap by investigating the presence of 45 pesticides and their interaction with the heavy metals Cd, Cu, Pb, Mn, and Zn in soils cultivated with flowers and native forests in the Serra da Ibiapaba region, Ceará. Flower cultivation areas with five (CA1) and ten years (CA2) of exposure to pesticides were selected, in addition to a native forest area (NFA) as a reference, analyzed during the dry and rainy seasons. The sum of the concentrations of the 45 pesticides detected was 1,028.73 ng g⁻¹ in the rainy season and 4,793.95 ng g⁻¹ in the dry season, reflecting a considerable increase in residue concentrations during the dry season. In the area cultivated for 10 years (CA2), the herbicide pendimethalin presented the highest average concentration, reaching 356.80 ng g⁻¹. The heavy metals Cd, Cu, Mn and Zn presented positive correlations with pesticide residues, indicating complex interactions in the soil. Soil enzymatic activity was impacted by pesticides, with arylsulfatase and urease showing significant negative correlations. On the other hand, β -glucosidase and acid phosphatase showed positive correlations with some pesticides, suggesting that the presence of chemical residues can stimulate the activity of these enzymes. These results highlight the need for agricultural strategies that integrate pesticide and heavy metal control, considering their impacts on soil health. The adoption of more responsible agricultural practices and the implementation of strict public policies are essential to mitigate the negative effects of these compounds and ensure environmental sustainability.

Keywords: agricultural impact; soil bioindicators; ecotoxicology; soil health.

6.1 Introdução

Os agrotóxicos são definidos como substâncias químicas ou biológicas utilizadas para controlar pragas e regular o crescimento das plantas (FAO; WHO, 2014). Essas substâncias desempenham um papel crucial na agricultura convencional ao mitigar perdas significativas na produção agrícola global, estimadas em cerca de um terço anualmente devido a pragas (Jayaraj *et al.*, 2016).

No entanto, o uso extensivo de agrotóxicos pode causar sérios problemas ambientais, incluindo impactos negativos imediatos e/ou de curto prazo nos microrganismos nativos do solo, afetando-os direta ou indiretamente (Jeyaseelan *et al.*, 2024). Os agrotóxicos têm sido relatados como degradadores da estrutura dos microrganismos, interferindo nos processos celulares e em reações bioquímicas em diferentes níveis, além de interromperem a relação simbiótica entre plantas e seus microrganismos, prejudicando as atividades biológicas (Jeyaseelan *et al.*, 2024). Alguns agrotóxicos também podem comprometer funções microbianas essenciais para a saúde do solo, como a ciclagem de nutrientes, incluindo nitrogênio e carbono (Liu *et al.*, 2024). Além disso, a exposição humana a agrotóxicos tem sido associada a várias doenças, como hipertensão, distúrbios cardiovasculares e neuromusculares, além de diversos tipos de câncer, como os de mama, próstata, estômago e pulmão (Jayaraj *et al.*, 2016; Panis *et al.*, 2024).

O uso disseminado de uma ampla gama de agrotóxicos é comum em países tropicais devido às severas perdas de colheitas causadas pela alta temperatura e umidade, que facilitam a rápida proliferação de pragas (Jayaraj *et al.*, 2016). Nas últimas décadas, o uso global de agrotóxicos aumentou substancialmente resultando em maior exposição de organismos e do meio ambiente (Zaller *et al.*, 2022). Aproximadamente 2,5 milhões de toneladas de agrotóxicos são utilizadas anualmente em todo o mundo. No Brasil, o consumo anual ultrapassa 300 mil toneladas, refletindo um aumento de 700% nos últimos 40 anos, apesar de um crescimento de 78% na área agrícola no mesmo período (Spadotto; Gomes, 2021).

Em 2023, aproximadamente 550 novos produtos foram registrados no Brasil, sendo a maioria classificada como improvável de causar dano agudo ao ser humano, mas cerca de 50% considerados altamente perigosos ao meio ambiente (IBAMA, 2024). Apesar dos benefícios para a produtividade agrícola, o uso intensivo de agrotóxicos levanta preocupações ambientais devido à contaminação dos recursos naturais. Estudos indicam que uma fração

significativa dos agrotóxicos aplicados (30 a 50%) permanece na superfície do solo, sem atingir seus alvos pretendidos (Riedo *et al.*, 2021).

Atualmente, pesticidas organoclorados (OCPs), classificados como Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), ainda são encontrados no solo devido à sua alta toxicidade, resistência à degradação, e bioacumulação nas cadeias tróficas, o que levou à sua obsolescência (Acosta-Dacal *et al.*, 2022). Agrotóxicos modernos, como os organofosforados (OPP), embora menos persistentes ambientalmente, podem se comportar como poluentes "pseudopersistentes" com o uso contínuo (Guida *et al.*, 2018). Piretróides, triazinas, ditiocarbamatos, dinitroanilinas, e nitroanilina são amplamente utilizados, mas apresentam vários riscos ambientais e à saúde, com alguns produtos sendo banidos em regiões como a Europa (Jia *et al.*, 2022).

Além dos problemas causados pelos agrotóxicos, áreas agrícolas que fazem uso contínuo desses produtos frequentemente ficam contaminadas por metais pesados, que podem originar-se dos próprios agrotóxicos. Alguns estudos já fizeram essa constatação, em locais como a Colômbia (Avellaneda-Torres *et al.*, 2022), o Paquistão (Tariq *et al.*, 2016) e a Austrália (Zwieten *et al.*, 2003). Solos contaminados com metais pesados e agrotóxicos causam grandes problemas ambientais globais, afetando a qualidade e a função dos solos (Zhang *et al.*, 2020). Os metais pesados podem inibir a biodegradação de agrotóxicos ao interagir diretamente com enzimas envolvidas na biodegradação ou no metabolismo geral (Olaniran *et al.*, 2013; Sandrin; Maier, 2003).

A interação entre metais e agrotóxicos no solo pode variar: em alguns casos, pode inibir a biodegradação, como observado para o Cu sobre piretróides e acetamiprid (Tariq *et al.*, 2016) e o As sobre o DDT (Zwieten *et al.*, 2003), resultando no aumento da persistência desses agrotóxicos no solo. Em outros casos, pode estimular a degradação, como no caso do Ni e do Cr, que aumentaram a degradação de imidacloprid e acetamiprid no solo (Tariq *et al.*, 2016).

As enzimas extracelulares do solo desempenham um papel crucial na ciclagem de nutrientes e na degradação de compostos orgânicos, funcionando como indicadores sensíveis da saúde do solo (Das; Varma, 2010; Neemisha; Sharma, 2022). Estudos têm investigado o efeito de vários agrotóxicos na atividade dessas enzimas, principalmente em condições de laboratório. Por exemplo, o fungicida fluoxastrobin diminuiu a atividade da urease e da β -glicosidase (Zhang *et al.*, 2019), o herbicida fomesafen afetou negativamente as atividades da urease e invertase no solo (Hu *et al.*, 2019), e o fungicida que mancozeb reduziu a atividade da fosfatase ácida (Walia *et al.*, 2014).

A vida do solo oferece serviços ecossistêmicos essenciais e é crucial para a multifuncionalidade do ecossistema. Os agrotóxicos podem prejudicar microrganismos do solo e afetar sua saúde, que é fundamental para a produção agrícola. Apesar de muitos estudos analisarem o impacto de agrotóxicos individuais, há uma lacuna em pesquisas que relacionem múltiplos agrotóxicos com a atividade enzimática do solo em contextos de campo. Ainda não está claro se os agrotóxicos atuam como estressores para a vida do solo em condições agrícolas e como a quantidade de resíduos influencia esse efeito (Riedo *et al.*, 2021).

Essa preocupação é especialmente relevante em solos de cultivo de flores em países tropicais como o Brasil. Essas áreas agrícolas representam um setor que permanece pouco investigado em termos de impacto nas populações não-alvo e no cumprimento da regulamentação de agrotóxicos. O uso de agrotóxicos na floricultura parece ser mais elevado em comparação com as culturas alimentares. A demanda por produtos de alta qualidade no mercado internacional, as modificações genéticas nas plantas — que muitas vezes podem eliminar o gene natural responsável por suas defesas — e a falta de limites máximos de resíduos (LMRs) são frequentemente apontadas como causas para essa diferença (Pereira *et al.*, 2021; Porseryd *et al.*, 2024).

Aqui, fornecemos uma visão geral abrangente da presença e abundância de 45 agrotóxicos amplamente aplicados em solos agrícolas. Os três objetivos principais deste estudo são: (i) comparar duas áreas de cultivo de flores com histórico de uso de agrotóxicos e uma área de mata nativa, avaliando se o período sazonal e a duração do cultivo influenciam a ocorrência de agrotóxicos; (ii) Investigar o efeito da contaminação por agrotóxicos na concentração de Cd, Cu, Pb, Mn e Zn no solo; e (iii) avaliar o impacto dos resíduos de agrotóxicos no solo sobre a atividade enzimática do solo. Nossa hipótese é que o período sazonal e a duração do cultivo afetam as concentrações de agrotóxicos no solo. Além disso, acreditamos que a contaminação combinada por agrotóxicos e metais pesados impactará negativamente a atividade enzimática do solo.

6.2 Material e métodos

6.2.1 Área de estudo, amostragem e caracterização de solo

Na região da serra de Ibiapaba, Nordeste do Brasil, foram selecionadas duas áreas de cultivo intensivo de flores (CA1 e CA2), além de uma área de floresta nativa (NFA) usada como referência. O clima da região é tropical de monções (Am), conforme a classificação

Köppen-Geiger, com uma altitude de 902 m, temperatura média de 23 °C e precipitação anual de 1940 mm. Os solos das áreas foram classificados como Latossolos, correspondentes aos Oxisols no sistema Soil Taxonomy.

A área CA1, localizada em 4° 6' 59" S e 40° 53' 40" W com 0,5 hectares, cultiva rosas (*Rosa* spp.) há cinco anos. A área CA2, situada em 4° 6' 12" S e 40° 52' 42" W com 10 hectares, cultiva crisântemos (*Dendranthema grandiflora* Tzvelev.) há dez anos. A floresta nativa (NFA), preservada por 40 anos e localizada em 4° 4' 46,77" S e 40° 52' 17" W com 2 hectares, apresenta vegetação de caatinga e floresta úmida. O uso de agrotóxicos nas áreas de cultivo varia conforme o clima, com inseticidas aplicados no período seco e fungicidas no período chuvoso, com aplicações semanais. Amostras de solo foram coletadas na profundidade de 0-20 cm nas três áreas durante o período chuvoso (dezembro de 2020) e o período seco (setembro de 2021). Informações adicionais sobre os agrotóxicos, o manejo das áreas e os procedimentos de coleta estão disponíveis em Martins *et al.* (2024).

6.2.2 Caracterização de solo, análise de metais pesados e atividade enzimática

As amostras de solo foram peneiradas em malha de 2 mm. O pH foi medido em água (1:2,5) por potenciometria. O carbono orgânico (C) foi determinado pelo método de Walkley-Black; O fósforo total (P) foi extraído com solução de Mehlich⁻¹ e determinado por espectrofotômetro; O nitrogênio total (N) foi extraído em meio ácido com H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e em destilador Kjeldahl e quantificado por titulação com H₂SO₄ 0,0025 mol L⁻¹. A análise de granulometria foi realizada pelo método da pipeta. Todas essas análises os procedimentos foram descritos por Teixeira *et al.* (2017). O enxofre (S-SO₄²⁻) foi extraído usando uma solução de fosfato de cálcio 0,01 mol L⁻¹ e quantificado por turbidimetria em espectrofotômetro, procedimentos realizados de acordo com Cantarella e Prochnow (2001).

Para determinar as concentrações de Cd, Cu, Mn, Pb e Zn, o solo foi macerado e peneirado em malha de 0,3 mm. Em seguida, 0,5 g da amostra foi digerida com HNO₃ e HCl conforme o método 3051A (USEPA, 2007) em forno de micro-ondas. As concentrações de metais pesados foram quantificadas por espectrometria de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES/ICAP 6300 DUO, Thermo Scientific). A qualidade analítica foi garantida por calibração da curva analítica e uso de amostras em branco, com todas as determinações feitas em triplicata.

Foram medidas as atividades das enzimas relacionadas aos ciclos do enxofre (arilsulfatase, AS), carbono (β -glicosidase, BG), fósforo (fosfatase ácida, AP) e nitrogênio

(urease, UR), seguindo o método de Tabatabai (1994). Para as enzimas AS, BG e AP, o *p*-nitrofenol liberado foi quantificado por espectrofotometria após incubação de 1 g de solo a 37 °C por 1 h em tampões com substratos específicos. A atividade da urease foi medida pela produção de amônio após incubação de 2 h com ureia como substrato e determinação pelo método de Kjeldahl.

6.2.2 Análise de agrotóxico no solo

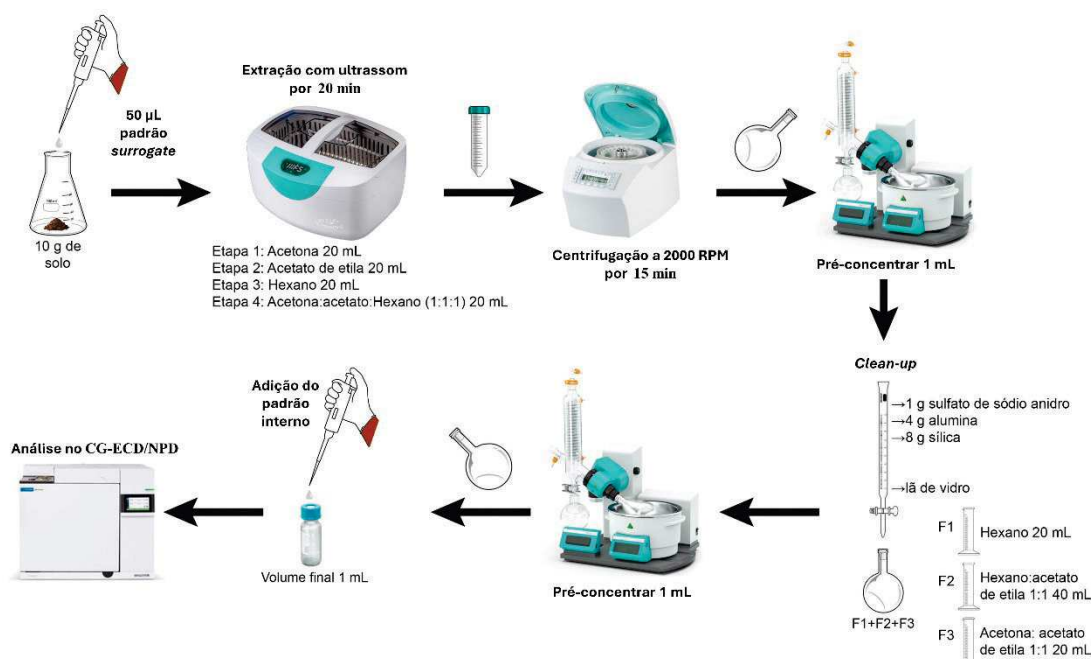
6.2.2.1 Reagentes e padrões analíticos

As amostras de solo foram armazenadas em recipientes de alumínio em baixa temperatura (≈ 4 °C). Analisamos um total de 45 compostos entre agrotóxicos e metabólitos de sete classes químicas: os organoclorados (OCPs), os organofosforados (OPPs), piretróides, nitroanilina, dinitroanilina, triazinas e ditiocarbamato. Suas propriedades físico-químicas podem ser vistas na Tabela 1 do Apêndice A. Foram utilizados padrões de agrotóxicos (AccuStandard[®]), solventes acetona, acetato de etila e hexano (Biograde[®]), padrões PCB 209 (*surrogate*), CRM47960-EPA 8270 e PCB 103 (padrões internos) (Sigma-Aldrich[®]), Sílica (70 – 230 mesh) e alumina (Merck[®]), e o sulfato de sódio anidro (Vetec[®]), todos de alta pureza.

6.2.2.2 Extração e *clean-up*

As amostras de solo foram submetidas ao protocolo modificado de Cavalcante *et al.* (2008), e todas as etapas podem ser vistas no fluxograma da Figura 9. Em síntese, 10 g de cada amostra foi enriquecida com 50 μ L do padrão *surrogate* PCB 209 e submetidas à extração sólido-líquido assistida por sonicação usando diferentes solventes: Etapa 1 - 20 mL de acetona (100%); Etapa 2 - 20 mL de acetato de etila (100%); Etapa 3 - 20 mL de hexano (100%); Etapa 4 – 20 mL da mistura acetona : acetado de etila : hexano (1:1:1). Após cada etapa de sonicação a amostra foi centrifugada por 15 minutos a 2000 rpm, e ao final o recolhido de todas as etapas juntos foi pré-concentrado para 1 mL. Posteriormente, as amostras foram purificadas (*clean-up*) utilizando como adsorventes a sílica e a alumina para remoção de compostos que causam interferência analítica. Todas as frações foram coletadas juntas e depois a amostra foi pré-concentrada para 1 mL, finalizando com a adição de 50 μ L dos padrões internos CRM47960-EPA 8270 e PCB 103.

Figura 9 – Fluxograma das etapas do processo analítico de extração e *clean-up* em amostras de solo para determinação de resíduos de agrotóxicos



Fonte: Elaborada pela autora.

6.2.2.3 Condições cromatográficas e controle de qualidade

Os agrotóxicos da classe dos OCPs, piretróides, nitroanilina, e dinitroanilina foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a um detector de captura de elétrons (CG-ECD) e os da classe dos OPPs, triazinas e ditiocarbamato foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a detector de nitrogênio e fósforo (CG-NPD), da Perkin Elmer®. A separação foi realizada utilizando uma coluna capilar DB-5 J&W Agilent (30 m x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 µm de espessura do filme).

O método desenvolvido para análise de amostras de solo foi avaliado pelos seguintes parâmetros de validação: linearidade, limites de detecção e quantificação e precisão. A quantificação dos analitos foi realizada usando uma curva de calibração pelo método do padrão interno. Detalhes das condições cromatográficas e dos valores de mérito analítico são apresentados no Apêndice A (Tabela 2 e 3).

Todas as análises foram submetidas a procedimentos de controle de qualidade. A análise dos brancos de reagentes demonstrou que o sistema analítico (vidraria, solventes e materiais) estava livre de contaminação por agrotóxicos. A identificação e a quantificação dos

analitos foram confirmadas por validação cromatográfica usando o *Guide to Quality in Analytical Chemistry An Aid to Accreditation Third Edition* (www.eurachem.org).

A eficiência com que os agrotóxicos foram extraídos das amostras foi avaliada por meio de estudos de recuperação, com base na adição de padrão deuterado *surrogate* (PCB-209) no início do processo de extração da amostra, e a faixa de recuperação variou de 76,2 % a 98,4%.

6.2.3 Análises estatísticas

Empregamos o modelo estatístico $Y_{ijk} = \mu + A_i + P_j + AP_{ij} + e_{ijk}$, onde Y_{ijk} representa o valor de cada variável medida nos tratamentos; A_i denota o efeito da área, P_j indica o efeito do período e AP_{ij} significa a interação dos fatores área (3) e período (2), resultando em 6 tratamentos; e_{ijk} é responsável pelo erro experimental. A normalidade dos resíduos e a homogeneidade da variância foram avaliadas utilizando os testes de Shapiro-Wilk e Levene, respectivamente. O método de potência ótima de Box e Cox (1964) foi utilizado para transformação de variáveis quando necessário. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) por meio do teste F ($p \leq 0,05$). Ao observar diferenças significativas, utilizou-se o teste de Tukey ($p \leq 0,05$) para comparação dos dados. A análise de correlação de Spearman foi conduzida para determinar as relações monotônicas entre as concentrações de agrotóxicos, metais pesados, propriedades químicas, físicas e atividades enzimáticas do solo. Para avaliar a relação entre resíduos de agrotóxicos, metais pesados, características do solo e atividade enzimática do solo, utilizamos duas abordagens distintas de regressão múltipla. Na primeira, resíduos de agrotóxicos e características químicas do solo foram as variáveis preditoras, enquanto as concentrações de metais pesados foram as variáveis resposta. Na segunda, resíduos de agrotóxicos, características do solo e concentrações de metais pesados foram as preditoras, com as atividades enzimáticas do solo como variáveis resposta. Para lidar com valores ausentes, empregamos o método *missForest*, baseado em florestas aleatórias (*Random Forests*). Selecionamos as variáveis preditoras com base em uma matriz de correlação de Spearman, excluindo variáveis com correlação $> 0,8$. Realizamos a regressão múltipla para cada variável resposta individualmente. Verificamos a validade dos modelos através das seguintes pressuposições: normalidade dos resíduos (teste de Shapiro-Wilk), homocedasticidade (teste de Breusch-Pagan) e multicolinearidade (Fator de Inflação da Variância - VIF), com $VIF < 10$ considerado aceitável. Calculamos a importância relativa das variáveis usando o método *relaimpo*. Devido às limitações do tamanho da amostra, não havia

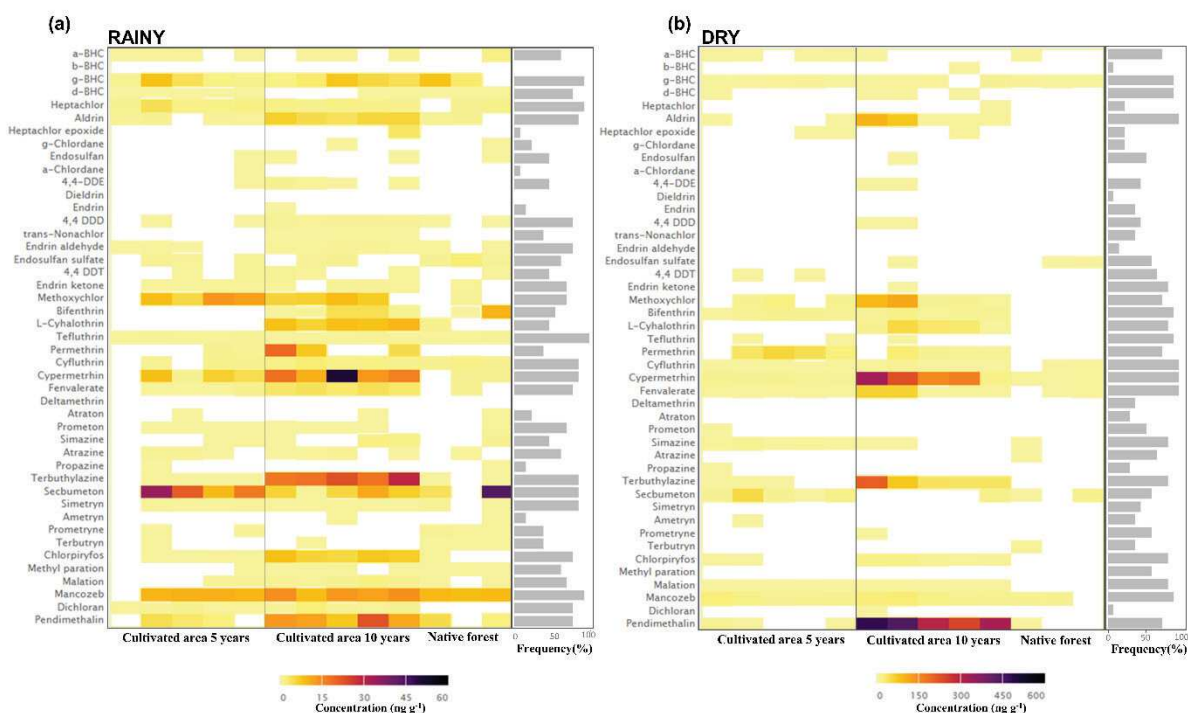
graus de liberdade suficientes para testar o efeito de resíduos individuais de agrotóxicos em diferentes variáveis de resposta. Portanto, consideramos a soma da concentração de cada classe química dos agrotóxicos. As análises univariadas foram executadas no sistema computacional SAS (versão gratuita) e a análise multivariada e de regressão foi realizada no software R (versão 4.2.1).

6.3 Resultados e discussão

6.3.1 Ocorrência de resíduos de agrotóxicos no solo

A quantificação de agrotóxicos no solo em áreas de cultivo de flores e mata nativa revelou a presença de resíduos em todas as áreas. Dos 45 agrotóxicos e metabólitos analisados, todos foram detectados em pelo menos uma amostra (Figura 10).

Figura 10 – Ocorrência de agrotóxicos em solos cultivados por 5 e 10 anos e em mata nativa. Cada linha representa um agrotóxico, e cada coluna, as amostras coletadas nas três áreas. A faixa de cores indica o nível das concentrações detectadas, enquanto as células vazias (brancas) indicam ausência de detecção (<limite de detecção). As barras à direita mostram a frequência de ocorrência de cada composto específico em todas as amostras.



Fonte: Elaborada pela autora.

Durante o período chuvoso, o agrotóxico tefluthrin foi detectado em 100% das amostras analisadas (Figura 10a). Este inseticida, pertencente à classe dos piretroides, é utilizado no controle de uma ampla variedade de pragas do solo, incluindo coleópteros, lepidópteros e dípteros. A presença desse inseticida também na área de mata nativa pode estar associada à deriva durante a aplicação nas plantas ou diretamente no solo. Embora as doenças causadas por insetos ocorram principalmente no período seco e a meia-vida desse agrotóxico seja curta, apenas 37 dias, ele apresenta alta bioacumulação e baixa mobilidade no solo, o que favorece sua detecção mesmo no período chuvoso (MAPA, 2023).

No período seco, os inseticidas aldrin, cyfluthrin, cypermethrin e fenvalerate foram detectados em todas as amostras (Figura 10b). O aldrin, um organoclorado proibido no Brasil desde a década de 1990, já possuía restrições em diversos países desde os anos 1970 e hoje está completamente banido (CETESB, 2008), apesar disso o Brasil registrou um consumo de ~30 kt de aldrin/dieldrin/endrin de 1961 a 2005 (Guida *et al.*, 2018). Estudos recentes, também detectaram o aldrin no solo, possivelmente sugerindo um uso atual (Acosta-Dacal *et al.*, 2022; Silva *et al.*, 2019). Sua degradação em condições aeróbicas leva cerca de 365 dias, o que o classifica como altamente persistente. Em contraste, o cyfluthrin, cypermethrin e fenvalerate são piretroides de uso permitido; a maior detecção de inseticidas no período seco já era esperada, uma vez que nesse período ocorre maior incidência do ataque de pragas.

O estabelecimento de padrões de qualidade do solo e de avaliação de risco deve ser uma prioridade, especialmente para agrotóxicos antigos (Daam *et al.*, 2019). Na área CA2, onde há cultivo de crisântemo há 10 anos, a concentração média de aldrin foi de 0,04 ng g⁻¹, excedendo os valores de prevenção e intervenção para esse agrotóxico no solo, definidos nos estados de São Paulo e Minas Gerais (CETESB, 2014; COPAM, 2011).

Analisando a frequência de detecção dos agrotóxicos em cada área isoladamente, na área cultivada há cinco anos (CA1), durante o período chuvoso, os agrotóxicos sebumeton (16,38 ng g⁻¹), mancozeb (8,01 ng g⁻¹), methoxychlor (7,97 ng g⁻¹), cypermethrin (4,03 ng g⁻¹), g-BHC (3,27 ng g⁻¹) e heptachlor (2,06 ng g⁻¹) foram os mais frequentemente detectados. Já na área cultivada há dez anos (CA2), os agrotóxicos cypermethrin (21,80 ng g⁻¹), terbuthylazine (21,19 ng g⁻¹), pendimethalin (13,29 ng g⁻¹) e mancozeb (12,63 ng g⁻¹) apresentaram concentrações mais elevadas. Na área de mata nativa (NFA), mancozeb (9,11 ng g⁻¹), g-BHC (3,63 ng g⁻¹) e pendimethalin (2,30 ng g⁻¹) foram os mais detectados (Figura 10a).

Durante o período chuvoso as concentrações mais expressivas de agrotóxicos detectadas foram de herbicidas e fungicidas. Em geral, as chuvas favorecem o

desenvolvimento de plantas daninhas (Kuva *et al.*, 2001) e doenças fúngicas, aumentando o uso desses produtos. O sebumeton, detectado em CA1, é um herbicida amplamente utilizado no controle de ervas daninhas. Apesar de considerado obsoleto, ainda pode estar disponível em alguns países. Sua moderada persistência e alta lixiviabilidade facilitam seu transporte pela água, aumentando o risco de contaminação hídrica (Lewis *et al.*, 2016; Ali *et al.*, 2016).

Os herbicidas terbuthylazine e pendimethalin, encontrados em CA2, também são amplamente usados. O terbuthylazine, essencial no controle de ervas daninhas em culturas como milho e uva (Heri *et al.*, 2008), tem baixa sorção ao solo e, portanto, alto risco de lixiviação, o que eleva sua mobilidade durante as chuvas (Calderón *et al.*, 2016), no entanto, seu intenso uso durante esse período favorece sua detecção. No Ceará, foram comercializadas cerca de meia tonelada desse produto em 2022 (IBAMA, 2024). O pendimethalin, por sua vez, dissipa-se ligando-se ao solo e por volatilização, o que pode justificar sua detecção em áreas de vegetação nativa (Ramasahayam, 2014).

Por fim, o fungicida mancozebe, detectado nas três áreas, é amplamente usado nas áreas cultivadas deste estudo (Martins *et al.*, 2024). No Ceará, foi o quinto agrotóxico mais vendido em 2022, com cerca de quarenta toneladas, sendo recomendado para plantas ornamentais como rosas (IBAMA, 2024). Volátil e de rápida degradação em condições úmidas, o mancozebe pode ser redistribuído no solo além de facilmente chegar até áreas em que não foi feita sua aplicação como a de vegetação nativa do estudo (Lewis *et al.*, 2016). Deve-se considerar também que o mancozeb e o pendimethalin apresentam baixa solubilidade em água e baixa lixivabilidade, conforme indicado pelo índice de potencial de lixiviação GUS (Lewis *et al.*, 2016). Essas características contribuem para que esses agrotóxicos sejam mais frequentemente detectados, mesmo durante períodos de chuvas (Daam *et al.*, 2019).

Durante o período seco, em CA1, os agrotóxicos permethrin (32,10 ng g⁻¹), sebumeton (17,09 ng g⁻¹) e mancozeb (14,85 ng g⁻¹) tiveram as maiores concentrações observadas. Em CA2, pendimethalin (356,80 ng g⁻¹), cypermethrin (178,15 ng g⁻¹) e terbuthylazine (78,57 ng g⁻¹) foram os mais prevalentes. Em NFA, mancozeb (6,17 ng g⁻¹), g-BHC (3,81 ng g⁻¹) e cypermethrin (3,32 ng g⁻¹) apresentaram concentrações notáveis (Figura 10b).

De maneira geral, no período seco, as concentrações mais expressivas de agrotóxicos detectadas foram de inseticidas e herbicidas, semelhante ao observado em solos agrícolas da Tanzânia, uma região de clima tropical, durante a estação seca (Materu; Heise; Urbano, 2021). Isso sugere que as concentrações ambientais estão, em primeiro lugar, relacionadas ao tipo e aos volumes de agrotóxicos aplicados (Materu; Heise; Urbano, 2021).

No Ceará, os herbicidas representam cerca de 75% dos agrotóxicos comercializados, seguidos por fungicidas e inseticidas (IBAMA, 2024).

Entre os herbicidas, destaca-se o pendimethalin, cuja concentração na área CA2 foi quase 30 vezes maior no período seco do que no chuvoso, refletindo seu uso intensivo nesta estação e sua alta persistência no solo, com meia-vida de 182 dias (Lewis *et al.*, 2016).

Nos inseticidas, o permethrin, detectado em CA1, é um produto de amplo espectro usado em aplicações agrícolas e residenciais. Sua persistência no solo varia de não persistente a moderadamente persistente (meia-vida de 13–38 dias). Ele é facilmente degradado por microrganismos e firmemente adsorvido ao solo, apresentando baixa mobilidade e reduzida tendência à lixiviação (Gammon, 2014; Lewis *et al.*, 2016).

Outro inseticida, o cypermethrin, também de amplo espectro, é amplamente utilizado na agricultura e em aplicações de saúde pública e domésticas. No Ceará, está entre os 20 ingredientes ativos mais comercializados, com cerca de 4 toneladas vendidas em 2022 (IBAMA, 2024). É moderadamente persistente no solo (meia-vida de 22 dias) e volátil, o que pode ter favorecido sua detecção na área de vegetação nativa (Lewis *et al.*, 2016).

Já o inseticida g-BHC, ou lindano, foi detectado nas áreas cultivadas e na mata nativa em ambos os períodos. Trata-se de um organoclorado de uso proibido, amplamente empregado como inseticida no século XX (Chen, 2014). Ainda detectado no solo, pode ser transportado por longas distâncias via atmosfera, o que explica sua presença na área de vegetação nativa, onde não foi aplicado diretamente (Zhang *et al.*, 2013). Este agrotóxico é altamente persistente no solo, com meia-vida de 980 dias, além de apresentar alta bioacumulação (Lewis *et al.*, 2016).

Ao analisar a concentração total dos 45 agrotóxicos nos dois períodos, constatou-se que, durante o período chuvoso, o somatório das concentrações detectadas nos solos das três áreas foi de $\Sigma_{\text{agrotóxicos}} 1.028,73 \text{ ng g}^{-1}$, enquanto no período seco foi de $\Sigma_{\text{agrotóxicos}} 4.793,95 \text{ ng g}^{-1}$. Em regiões de clima tropical, o uso de agrotóxicos é mais intenso durante as estações secas, quando as fazendas se preparam para as primeiras chuvas, realizam o controle de ervas daninhas após o início das chuvas ou manejam as culturas após a colheita (Materu; Heise; Urbano, 2021), como observado neste estudo. Por outro lado, o uso da irrigação e episódios de chuvas torrenciais em áreas tropicais têm sido frequentemente associados ao aumento do transporte de agrotóxicos do solo para corpos por meio do escoamento superficial e para águas subterrâneas por lixiviação (Daam *et al.*, 2019).

Os resultados sugerem que as práticas agrícolas e as condições ambientais influenciam diretamente a distribuição de agrotóxicos no solo. A maior concentração de

agrotóxicos em áreas cultivadas há mais tempo (CA2) indica um possível acúmulo, associado ao uso contínuo desses compostos. A variação nas detecções e concentrações entre os períodos chuvoso e seco ressalta a importância de considerar fatores sazonais na avaliação do impacto ambiental desses produtos.

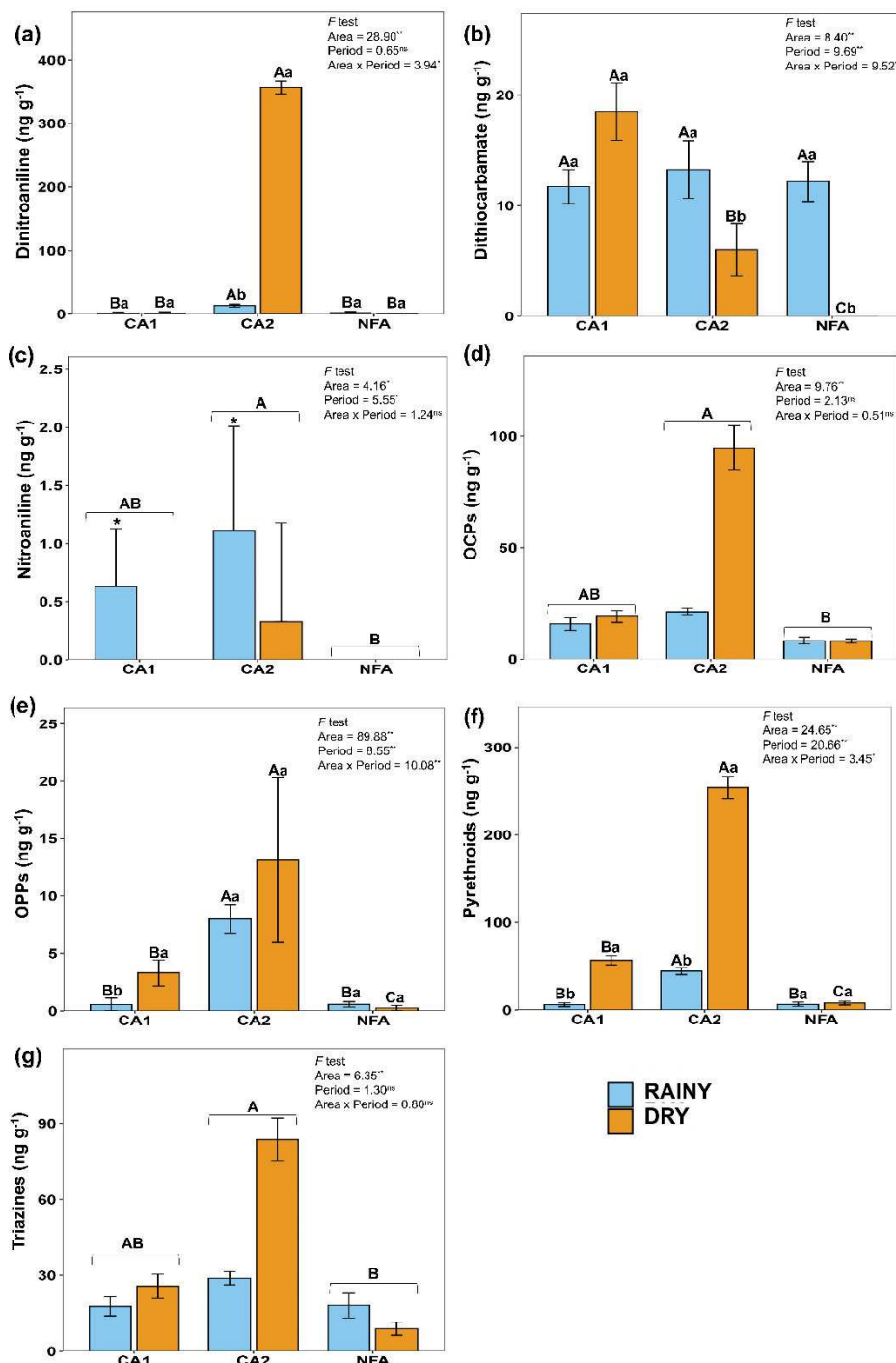
Nas classes químicas dinitroanilina (Figura 11a), ditiocarbamato (Figura 11b) e nitroanilina (Figura 11c), analisamos um agrotóxico em cada: pendimethalin, mancozeb e dichloran, respectivamente. O pendimethalin apresentou maior concentração na área CA2 durante o período seco (Figura 11a). Este herbicida é persistente no solo, possui alta bioacumulação e seu uso ainda é permitido (Tabela 1- Apêndice A). É um dos herbicidas de pré-emergência mais comumente utilizados no controle de plantas daninhas, sendo aplicado diretamente no solo, muitas vezes em doses muito maiores do que as recomendadas para compensar as perdas (Sharma; Singh, 2007). A concentração média em CA2 (356,80 ng g⁻¹) é três vezes maior que a alta concentração relatada por Almazán-Sánchez *et al.* (2017). A elevada concentração deste agrotóxico em CA2 coincide com a época da colheita do crisântemo na área, que é seguida pelo preparo do solo com uso de herbicidas de pré-emergência para um novo plantio.

O mancozeb apresentou maior concentração em CA1 durante o período seco. No entanto, no período chuvoso, não houve diferenças significativas entre as áreas, com detecção também na área de mata nativa (Figura 11b). Devido à sua facilidade de síntese, baixos custos de produção e atividade fungicida multissítio, este agrotóxico está entre os mais amplamente utilizados na agricultura moderna (Campanale *et al.*, 2023), sendo frequentemente detectado em programas de monitoramento ambiental, inclusive em áreas de conservação, como observado na Itália e Alemanha (Brühl *et al.*, 2024; Brühl *et al.*, 2021).

As deposições nessas áreas são atribuídas à influência da chuva, vento e proximidade de áreas agrícolas. Baixas temperaturas e altas taxas de precipitação são fatores importantes no aumento da deposição de agrotóxicos em áreas nativas, mesmo para aqueles que supostamente apresentam tempo de meia-vida curto ou não são voláteis. Já foi demonstrado que os indicadores físico-químicos usados na regulação dos agrotóxicos para descrever o potencial de distribuição no ambiente não são preditores robustos (Brühl *et al.*, 2024).

Figura 11 – Concentração de agrotóxicos das classes químicas Σdinitroanilina (a), Σditiocarbamato (b), Σnitroanilina (c), ΣOCPs (d), ΣOPP (e), Σpiretroides (f) e Σtriazinas (g) em solos cultivados (CA1=cultivado por 5 anos, CA2=cultivado por 10 anos) e na área de mata nativa (NFA), no início do período chuvoso e no período seco em São Benedito, Ceará,

Brasil. As médias seguidas pelas mesmas letras não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Letras maiúsculas comparam áreas dentro de cada período e letras minúsculas comparam períodos dentro de cada área. Os valores na figura representam a média de cinco repetições nas áreas cultivadas e três repetições na área de mata nativa \pm desvio padrão



Fonte: Elaborada pela autora.

O dichloran apresentou maior concentração em CA2, sendo que nessa área o período chuvoso registrou maior concentração (Figura 11c). A concentração de dichloran no

período chuvoso pode estar relacionada principalmente as propriedades físico-químicas desse agrotóxico. O dichloran tem um $\log K_{OC}$ de 2,9 (Lewis *et al.*, 2016), o que indica que ele tem baixa mobilidade no solo, ou seja, tende a se fixar nas partículas do solo e na matéria orgânica, principalmente nas camadas superficiais. Além disso, esse agrotóxico tem uma meia-vida de 401 dias (Lewis *et al.*, 2016), o que faz com que permaneça no solo por um longo período, podendo acumular-se ao longo do tempo. Conforme já mencionado, durante o período chuvoso o uso de fungicidas é mais frequente. Apesar de ser um fungicida amplamente utilizado na agricultura em diversas culturas, seu uso não é recomendado para flores. No Brasil, o uso do dichloran é permitido, no entanto, sua classificação ambiental é de produto muito perigoso ao meio ambiente (MAPA, 2023).

Dos compostos analisados, 20 eram da classe dos OCPs, pertencentes ao grupo dos POPs. O somatório dos compostos dessa classe (Figura 11d) demonstrou maior contaminação na área CA2, com $\Sigma 116,09 \text{ ng g}^{-1}$, destacando-se a elevada concentração de methoxychlor e aldrin. Apesar da proibição, ainda é frequente a detecção de OCPs em concentrações semelhantes às encontradas em outras regiões ao redor do mundo (Acosta-Dacal *et al.*, 2022; Khuman *et al.*, 2020; Qu *et al.*, 2019; Zaller *et al.*, 2022). Esses compostos são caracterizados por sua alta persistência no solo, com alguns compostos podendo ter tempo de meia-vida de até 6200 dias.

Na Índia, por exemplo, foi realizado o monitoramento em solos agrícolas de seis distritos, onde foram avaliados 17 OCPs (os mesmos deste estudo), obtendo-se uma concentração média de $\Sigma 251 \text{ ng g}^{-1}$ (Khuman *et al.*, 2020). No Brasil, também já foram encontradas concentrações significativas em sedimentos ($\Sigma 154,43 \text{ ng g}^{-1}$) (Oliveira *et al.*, 2016). Essa classe de agrotóxicos foi amplamente usada em todo o mundo, principalmente devido ao seu baixo custo e ao grande espectro de pragas que podia controlar. Também foi amplamente utilizada em campanhas de saúde pública para controle de doenças endêmicas, como a malária (Jayaraj *et al.*, 2016). Sua proibição total no Brasil só ocorreu em 2009, após o uso de cerca de 150 milhões de toneladas durante mais de cinquenta anos (Oliveira *et al.*, 2016).

A classe dos OPPs também apresentou maiores concentrações em CA2 (Figura 10e). Os OPPs foram desenvolvidos para substituir os OCPs devido à resistência adquirida por algumas pragas a estes últimos (Guida *et al.*, 2018). No entanto, os agrotóxicos dessa classe começaram a ser gradualmente banidos devido ao seu efeito residual no ambiente e à sua toxicidade. O inseticida chlorpyrifos, que apresentou maior concentração nesse grupo, também foi detectado em altas concentrações no ar, influenciado pelo uso do solo (Guida *et*

al., 2018; Zaller *et al.*, 2022). Na Europa, esse agrotóxico está proibido desde 2020 (Zaller *et al.*, 2022). No Brasil, após uma reavaliação em 2021, foram impostas restrições apenas para o uso domissanitário devido aos seus efeitos na saúde humana, mesmo em pequenas doses (ANVISA, 2022). O chlorpyrifos é um exemplo de OPP que também contém cloro em sua composição, o que gera preocupação devido ao efeito residual causado pelos compostos clorados (Guida *et al.*, 2018).

Os piretroides apresentaram maiores concentrações em CA2, com o período seco demonstrando as maiores concentrações desses inseticidas (Figura 11f). Dos nove agrotóxicos dessa classe que avaliamos, o cypermethrin teve uma elevada concentração (178,15 ng g⁻¹) (Figura 10b), cerca de quatro vezes maior do que a verificada em solos agrícolas na Espanha (Acosta-Dacal *et al.*, 2022). Esse agrotóxico é um composto orgânico semivolátil e, no Brasil, é o piretroide mais utilizado (Guida *et al.*, 2018). Embora os piretroides sejam geralmente considerados seguros por serem metabolizados em compostos não tóxicos e apresentarem baixa mobilidade e persistência no ambiente, estudos indicam o contrário, revelando questões sobre sua mobilidade no ambiente e potencial tóxico (Scollon *et al.*, 2011; Jin *et al.*, 2012).

Por fim, a classe das triazinas também apresentou a mais alta concentração em CA2 (Figura 11g). Nesse grupo, avaliamos onze herbicidas, dos quais o terbuthylazine teve uma concentração de 78,57 ng g⁻¹ em CA2. Seu uso é permitido no Brasil e em outras partes do mundo, o que faz com que frequentemente seja detectado em concentrações similares às deste estudo. Por exemplo, na Suíça, foi detectado em solos agrícolas de cultivo convencional com uma concentração média de 97 ng g⁻¹ (Riedo *et al.*, 2021). Esse agrotóxico é classificado como pouco tóxico para seres humanos, mas muito perigoso para o meio ambiente devido à sua alta persistência e alta toxicidade para organismos aquáticos (MAPA, 2023).

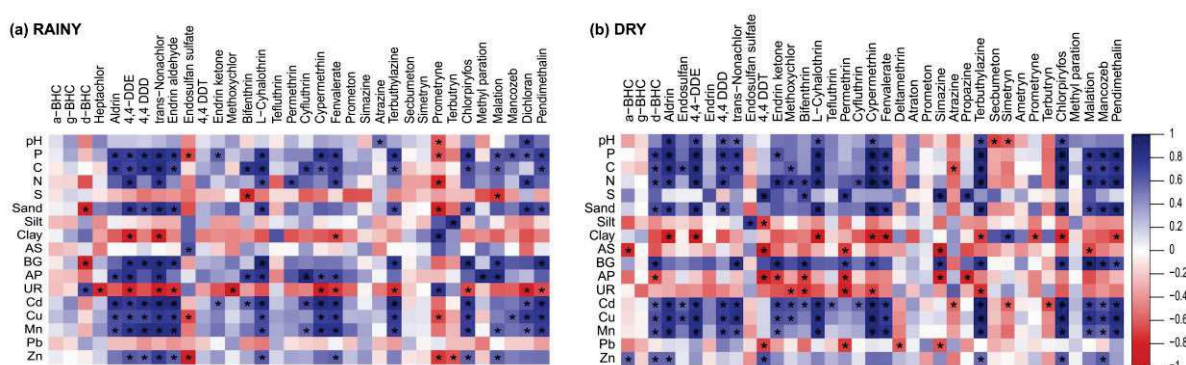
6.3.2 Efeito dos resíduos de agrotóxicos nas propriedades do solo, na ocorrência de metais pesados e na atividade enzimática

Durante o período chuvoso, o pH do solo apresentou correlação positiva com os agrotóxicos atrazine e dichloran e negativa com prometryne (Figura 12a), evidenciando diferenças na estabilidade e interação desses compostos com o solo. Atrazine e dichloran, mais estáveis em pH elevado, exibem menor taxa de degradação química ou microbiológica nessas condições (Riedo *et al.*, 2021). Por outro lado, o prometryne, mais suscetível à degradação em pH alto, pode ser hidrolisado ou menos adsorvido. A influência das chuvas, como lixiviação,

alterações na disponibilidade de íons e estímulo à atividade microbiológica, reforça o papel das condições edáficas e sazonais na dinâmica dos resíduos de agrotóxicos.

Já no período seco, o pH do solo apresentou correlação positiva com aldrin, 4,4-DDE, 4,4-DDD, trans-nonachlor, L-cyhalothrin, cypermethrin, terbuthylazine e chlorpyrifos (Figura 12b), possivelmente devido à maior estabilidade desses compostos, geralmente apolares, em condições alcalinas (Lewis *et al.*, 2016). Em contraste, houve correlação negativa com secbumeton e simetryn, indicando que esses compostos, mais polares, podem ser mais móveis ou degradáveis em solos de pH elevado. Esses resultados destacam como o pH influencia a dinâmica de agrotóxicos no solo, afetando sua adsorção, solubilidade e persistência (Riedo *et al.*, 2021).

Figura 12 – Correlação de Spearman entre os agrotóxicos, atributos químicos e físicos, atividades enzimáticas do solo e metais pesados em solos cultivados e floresta nativas em São Benedito, Ceará, Brasil. Os asteriscos indicam correlação significativa ($p \leq 0,05$)



Fonte: Elaborada pela autora. AS: arilsulfatase, β G: β -glicosidase, AP: fosfatase ácida, UR: urease.

No período chuvoso, o P apresentou correlação positiva com 15 agrotóxicos (Figura 12a), incluindo aldrin, 4,4-DDE, trans-nonachlor, e negativa com endosulfan sulfato e prometryne. No período seco, P mostrou correlação positiva com 14 agrotóxicos (Figura 12b), como d-BHC e aldrin, sem correlações negativas. Para o C, houve correlação positiva com 13 agrotóxicos no período chuvoso, incluindo aldrin e bifenthrin, sem correlações negativas, enquanto no período seco, C correlacionou-se positivamente com 16 compostos, como methoxychlor e aldrin, e negativamente com atrazine. O N teve correlação positiva com 6 agrotóxicos durante as chuvas, incluindo 4,4-DDE e dichloran, e negativa com prometryne. No período seco, N mostrou correlação positiva com 16 compostos, como d-BHC e aldrin, sem correlações negativas. Para o S, não houve correlações positivas durante as chuvas, mas observou-se correlação negativa com bifenthrin e malation; já no período seco, S

correlacionou-se positivamente com 4,4-DDT, bifenthrin e simazine, sem correlações negativas.

Os resultados indicam que a dinâmica dos nutrientes no solo, especialmente C e N, está fortemente associada à presença de resíduos de agrotóxicos, com variações significativas entre períodos sazonais. No período chuvoso, compostos como aldrin, 4,4-DDE e trans-nonachlor apresentaram correlações positivas com P, C e N, sugerindo interações estáveis com a matéria orgânica e possíveis adaptações microbianas para metabolização desses resíduos. Isso está alinhado com Dhuldhaj, Singh e Singh (2023), que destacam o uso de agrotóxicos como fontes de C e N por microrganismos, influenciando sua taxa de degradação e mineralização no solo.

Durante o período seco, foi observada maior estabilidade e persistência de agrotóxicos como methoxychlor e d-BHC, que correlacionaram positivamente com C e N. Segundo Kumar *et al.* (2021), a aplicação contínua de agrotóxicos pode perturbar as comunidades microbianas, como *Rhizobium* e *Nitrobacter*, essenciais para a ciclagem de nutrientes, levando a desequilíbrios no solo. No entanto, microrganismos adaptados conseguem manter a fertilidade mesmo na presença de compostos químicos tóxicos, como evidenciado por Liu *et al.* (2024), que relataram que resíduos de atrazine afetam negativamente o ciclo do C e N ao alterar a dinâmica microbiana.

A relação entre agrotóxicos e carbono também reflete a capacidade da matéria orgânica do solo de sorver compostos polares e apolares (Hvězdová *et al.*, 2018). A interação de compostos apolares, como aldrin, com frações hidrofóbicas do solo pode favorecer sua estabilidade em solos com altos teores de matéria orgânica. Além disso, agrotóxicos como o malation, que correlacionaram positivamente com C, podem liberar subprodutos que servem como substrato para o crescimento microbiano, estimulando o metabolismo e o sequestro de carbono (Dhuldhaj; Singh; Singh, 2023).

Entretanto, o uso excessivo de agrotóxicos, pode comprometer a formação de matéria orgânica e reduzir a fertilidade do solo, afetando processos como o ciclo de C e a sorção de nutrientes (Baćmaga; Kucharski; Wyszowska, 2015; Jeyaseelan *et al.* 2024). Os dados sugerem que o equilíbrio entre persistência de resíduos e adaptação microbiana é crucial para manter a funcionalidade do solo, mas alterações químicas causadas por agrotóxicos representam um desafio contínuo para a sustentabilidade agrícola.

As correlações entre a textura do solo e os resíduos de agrotóxicos variaram conforme a fração granulométrica e o período sazonal. Durante o período chuvoso (Figura 12a), a fração areia apresentou correlação positiva com 9 agrotóxicos, dentre eles 4,4-DDE,

trans-nonachlor e terbuthylazine, e negativa com d-BHC e prometryne. No período seco (Figura 12b), houve correlação positiva com 12 agrotóxicos como d-BHC, aldrin e chlorpyrifos, sem correlações negativas.

Para o silte, foi observada correlação positiva com terbuthryn no período chuvoso e com endosulfan sulfate no período seco, enquanto 4,4-DDT mostrou correlação negativa apenas no período seco. Já na fração argila, houve correlação positiva com prometryne e negativa com 4,4-DDE, trans-nonachlor e fenvalerate durante as chuvas. No período seco, a argila apresentou correlação positiva com simetryn, enquanto mostrou correlação negativa com 9 agrotóxicos dentre eles, o aldrin, cypermethrin, terbuthylazine e chlorpyrifos.

As interações entre as frações físicas do solo e os agrotóxicos refletem tanto a textura do solo quanto as propriedades químicas dos compostos, como polaridade e afinidade com a matéria orgânica. A correlação positiva de compostos como 4,4-DDE e chlorpyrifos com a fração areia pode estar relacionada à menor capacidade de retenção dessa fração, que favorece a mobilidade e a disponibilidade dos resíduos durante as chuvas. Por outro lado, a ausência de correlações negativas no período seco sugere maior estabilidade dos compostos em solos mais secos.

A fração silte, que apresentou correlações positivas com terbuthryn e endosulfan sulfate, pode atuar como uma intermediária em retenção e mobilidade (Pose-Juan *et al.*, 2015), enquanto as correlações negativas observadas para 4,4-DDT podem indicar maior degradação ou menor afinidade em solos com maior proporção de silte no período seco.

A fração argila, rica em cargas e com alta capacidade de sorção, mostrou correlação positiva com compostos polares como prometryne durante as chuvas, o que concorda com estudos que apontam maior afinidade desses compostos com solos de textura mais fina (Hvězdová *et al.*, 2018; Pose-Juan *et al.*, 2015). No período seco, no entanto, a alta correlação negativa entre a argila e vários compostos, como aldrin e terbuthylazine, pode ser explicada pela retenção preferencial desses agrotóxicos em frações arenosas ou orgânicas, reduzindo sua presença na fração argilosa.

Esses resultados evidenciam como a textura do solo, associada às condições climáticas, regula a sorção, mobilidade e persistência de resíduos de agrotóxicos, destacando a importância de considerar os aspectos físicos do solo em estudos de dinâmica e impacto ambiental desses compostos.

A atividade enzimática apresentou padrões distintos de correlação com resíduos de agrotóxicos entre os períodos chuvoso e seco, refletindo a complexa interação entre compostos químicos, enzimas do solo e condições ambientais. A arilsulfatase, no período

chuvoso (Figura 12a), correlacionou-se positivamente com o endossulfan sulfato, um inseticida organoclorado, sugerindo que a presença desse composto pode ter estimulado indiretamente a atividade enzimática, possivelmente por meio de efeitos em comunidades microbianas específicas que expressam esta enzima (Jeyaseelan *et al.*, 2024). No período seco (Figura 12b), a arilsulfatase apresentou correlações negativas com diversos agrotóxicos, como a-BHC, 4,4-DDT e malation, indicando que esses agrotóxicos podem inibir diretamente a atividade enzimática ou alterar condições no solo que desfavoreçam a sua expressão (Liu *et al.*, 2024).

A β -glicosidase exibiu um padrão diverso de correlações, com predominância de associações positivas no período chuvoso (ex.: 4,4-DDE, trans-nonachlor e malation). Esses compostos podem ter sido parcialmente decompostos por microrganismos no solo, favorecendo a liberação de nutrientes e estimulando atividades metabólicas (Zhang *et al.*, 2019). No período seco, as correlações positivas permaneceram com compostos como trans-nonachlor e bifenthrin, mas sem registros de correlações negativas, o que sugere que essa enzima mantém sua funcionalidade mesmo em condições adversas, possivelmente devido à resiliência de grupos microbianos específicos (Hu *et al.*, 2019).

A fosfatase ácida, por sua vez, apresentou no período chuvoso correlações positivas com 9 agrotóxicos, como aldrin, 4,4-DDE e bifenthrin. Esses resultados reforçam a hipótese de que alguns agrotóxicos podem ser metabolizados por microrganismos produtores de fosfatase, liberando subprodutos que estimulam sua atividade (Baćmaga; Kucharski; Wyszowska, 2015). Contudo, no período seco, predominou a correlação negativa com agrotóxicos como o d-BHC e endrin ketone, sugerindo um efeito inibitório desses pesticidas ou limitações na disponibilidade de substratos devido às condições secas (Dhuldhaj; Singh; Singh, 2023).

A urease mostrou-se particularmente sensível às condições ambientais e à presença de agrotóxicos. Durante o período chuvoso, correlações positivas com d-BHC e prometryne podem indicar que esses compostos foram metabolizados em subprodutos nitrogenados disponíveis para a ação enzimática (Hussain *et al.*, 2009). Em contrapartida, as correlações negativas com 11 compostos, incluindo 4-DDE e cypermethrin, destacam o potencial inibitório desses agrotóxicos sobre a urease, o que pode prejudicar os ciclos do nitrogênio no solo (Liu *et al.*, 2024). No período seco, a ausência de correlações positivas e a presença de associações negativas, como com bifenthrin e terbutylazine, reforçam a hipótese de que as condições secas agravam os efeitos negativos dos agrotóxicos na urease (Baćmaga; Kucharski; Wyszowska, 2015).

Esses padrões indicam que o impacto dos agrotóxicos na atividade enzimática do solo é altamente dependente do período climático e das propriedades químicas dos compostos, como persistência, toxicidade e degradação (Liu *et al.*, 2024; Jeyaseelan *et al.*, 2024). Além disso, a sazonalidade influencia a dinâmica microbiana e a disponibilidade de nutrientes, modulando os efeitos das interações entre agrotóxicos e enzimas (Zhang *et al.*, 2019). Portanto, compreender essas interações é fundamental para avaliar os riscos ambientais associados ao uso de agrotóxicos em sistemas agrícolas e para o desenvolvimento de estratégias que mitiguem seus impactos na saúde do solo.

Durante o período chuvoso (Figura 12a), observou-se uma correlação positiva entre o Cd e diversos agrotóxicos, incluindo aldrin, 4,4-DDE, 4,4-DDD, trans-nonachlor e cypermethrin, sem correlação negativa. Para Cu, a correlação positiva foi com agrotóxicos como aldrin, 4,4-DDE, trans-nonachlor e fenvalerate, com correlação negativa para endosulfan sulfate e prometryne. O Mn apresentou correlações positivas com aldrin, 4,4-DDE, trans-nonachlor e cypermethrin, sem correlações negativas. O Pb não teve correlação significativa com os agrotóxicos no período chuvoso.

No período seco (Figura 12b), o Cd correlacionou-se positivamente com d-BHC, aldrin, endosulfan, 4,4-DDE, 4,4-DDD, trans-nonachlor e outros, com correlações negativas para atrazine, simetryn e terbutryn. O Cu teve correlação positiva com d-BHC, aldrin, endosulfan e outros, sem correlações negativas. O Mn manteve correlações positivas com d-BHC, aldrin, 4,4-DDE, mancozeb e outros, sem correlações negativas. O Pb apresentou correlação negativa com 4,4-DDT, permethrin, deltamethrin e simazine.

Já o Zn também mostrou correlação positiva com vários agrotóxicos, dentre eles o 4,4-DDE, 4,4-DDD, trans-nonachlor, L-Cyhalothrin e malation no período chuvoso, com correlações negativas para endosulfan sulfate e prometryne. No período seco, o Zn correlacionou-se positivamente com a-BHC, d-BHC, aldrin, 4,4-DDT, mancozeb e outros.

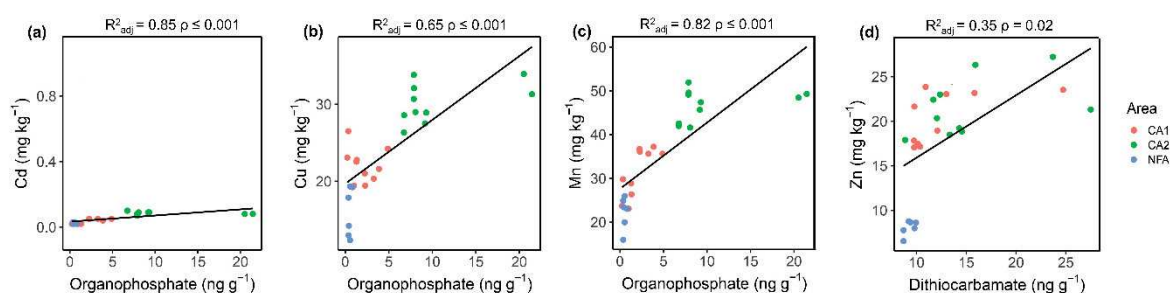
Os resultados indicam que os metais pesados exibem correlações positivas com uma variedade de agrotóxicos, refletindo a interação entre esses compostos químicos e o ambiente do solo. No período chuvoso, a maior parte das correlações foi positiva, sugerindo que as condições úmidas favorecem a mobilidade dos agrotóxicos e sua interação com os metais pesados. Já no período seco, as correlações também se mantiveram majoritariamente positivas, mas com algumas correlações negativas, como no caso do Cd com atrazine e outros agrotóxicos, o que pode indicar a redução da disponibilidade de certos metais. A ausência de correlação significativa para o Pb no período chuvoso e a correlação negativa com apenas

alguns agrotóxicos no seco reforçam que a presença desse metal nos solos estudados é de origem litogênica (Martins *et al.*, 2024)

Todas as classes de agrotóxicos apresentaram, em algum dos períodos analisados, correlações positivas com os metais Cd, Cu, Mn e Zn. Essa associação entre agrotóxicos e metais pesados pode ser atribuída a diversos fatores, incluindo a contaminação dos agrotóxicos durante sua fabricação, a incorporação de metais para aumentar sua eficácia ou a presença de metais como parte dos ingredientes ativos (Rashid *et al.*, 2023). Além disso, há evidências de que os metais podem inibir progressivamente a degradação dos agrotóxicos em ambientes contaminados, afetando as populações de microrganismos degradadores (Sandrin; Maier, 2003). Independentemente desses fatores, o aumento das concentrações desses elementos no solo está associado ao uso contínuo de agrotóxicos (Bawa *et al.*, 2021; Belon *et al.*, 2012). Esses achados destacam a importância de monitorar as interações entre agrotóxicos e metais pesados para compreender os impactos ambientais e a saúde do solo.

Na primeira abordagem da análise de regressão múltipla, os resíduos de agrotóxicos e as características químicas do solo foram utilizados como variáveis preditoras, enquanto as concentrações de metais pesados foram tratadas como variáveis resposta. Entre as variáveis com maior importância relativa e significância na presença de metais pesados no solo (Tabela 4 - Apêndice A), destacam-se os agrotóxicos organofosforados, que apresentaram correlação positiva com Cd, Cu e Mn (Figura 13 a-c). Além disso, o agrotóxico ditiocarbamato (mancozeb) mostrou correlação positiva com o Zn (Figura 13d).

Figura 13 – Relações entre o somatório das concentrações das classes de agrotóxicos no solo e metais pesados, analisadas em um modelo de regressão múltipla

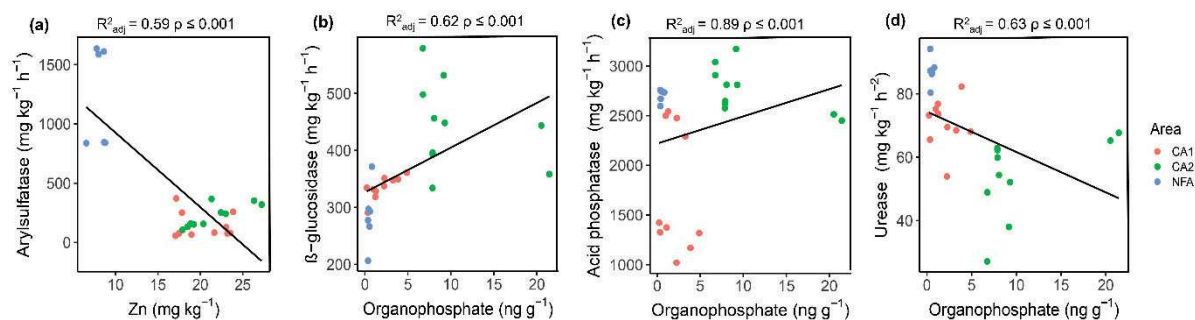


Fonte: Elaborada pela autora.

Na segunda abordagem, os resíduos de agrotóxicos, as características do solo e as concentrações de metais pesados foram considerados como variáveis preditoras, enquanto as atividades enzimáticas do solo foram tratadas como variáveis resposta. Entre as variáveis com maior importância relativa e significância nas atividades enzimáticas do solo (Tabela 5 -

Apêndice A), destacam-se o Zn e os agrotóxicos organofosforados, que apresentaram correlação negativa com a atividade das enzimas arilsulfatase e urease, respectivamente (Figura 14 a,d). Por outro lado, os agrotóxicos organofosforados mostraram correlação positiva com a β -glucosidase e a fosfatase ácida (Figura 14 b-c).

Figura 14 – Relações entre o somatório das concentrações das classes de agrotóxicos no solo e a atividade enzimática, analisadas em um modelo de regressão múltipla



Fonte: Elaborada pela autora.

É importante destacar que o Zn é um elemento presente na formulação do mancozeb, e observamos uma correlação positiva entre eles, bem como uma diminuição na atividade da arilsulfatase. A sensibilidade da arilsulfatase em detectar mudanças no manejo do solo deve-se à sua relação com a biomassa fúngica, uma vez que os fungos podem acumular ésteres de sulfato, que são substratos dessa enzima (Saggar *et al.*, 1981). Em solos contaminados com concentrações conhecidas de mancozeb, já foi constatado que esse agrotóxico reduz a população fúngica (Walia *et al.*, 2014).

O estímulo das enzimas β -glucosidase e fosfatase ácida pelos agrotóxicos já foi observado em outros estudos (Hussain *et al.*, 2009; Hu *et al.*, 2019). Os agrotóxicos reduzem a diversidade de microrganismos no solo, mas podem aumentar a gama de funções desempenhadas pela comunidade microbiana remanescente. Esse impacto pode ser temporário e envolver tanto a estimulação, quanto a diminuição de diferentes atividades microbianas. Algumas bactérias têm a capacidade de decompor ou modificar agrotóxicos dentro de suas comunidades. A exposição contínua e prolongada a agrotóxicos ao longo do tempo pode resultar em mutações espontâneas, permitindo que essas bactérias adquiram novos genes que codificam enzimas capazes de degradar substâncias tóxicas. Em ambientes agrícolas, os metabólitos resultantes dessa degradação podem alterar a toxicidade tanto de espécies-alvo quanto de espécies não-alvo (Jeyaseelan *et al.*, 2024).

Por fim, a urease, uma enzima negativamente impactada por um maior número de classes de agrotóxicos, já foi identificada como uma importante bioindicadora para avaliar os

níveis de poluição por agrotóxicos no solo. Em experimentos laboratoriais com doses de fungicidas e herbicidas, a atividade dessa enzima foi reduzida à medida que as doses aumentaram (Hu *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019).

Compreender a influência dos agrotóxicos na microbiota é essencial. Existem poucas informações disponíveis sobre os efeitos de agrotóxicos em diferentes comunidades microbianas do solo. A maioria dos estudos existentes foi realizada em laboratório ou em condições controladas, como estufas, com apenas alguns experimentos em escala de campo. Apesar das limitações dos estudos em condições controladas, várias pesquisas laboratoriais já documentaram os impactos dos agrotóxicos nas populações microbianas (Jeyaseelan *et al.*, 2024). Portanto, é fundamental avaliar o efeito da aplicação simultânea de agrotóxicos na comunidade microbiana do solo, considerando o papel vital que os microrganismos desempenham nos ciclos biogeoquímicos e na saúde do solo.

6.4 Conclusões

Este estudo revelou a presença generalizada de resíduos de agrotóxicos em solos agrícolas e em áreas de mata nativa, com concentrações variando de acordo com a estação do ano e o histórico de cultivo. O uso contínuo de agrotóxicos em áreas agrícolas resultou em um acúmulo significativo de resíduos, especialmente, na área cultivada por um período mais longo. A dinâmica sazonal afetou diretamente a distribuição e persistência dos agrotóxicos, com maiores concentrações observadas no período seco, quando o uso de agrotóxicos tende a ser mais intenso.

Além disso, os resíduos de agrotóxicos interagiram com a concentração de metais pesados no solo, como Cd, Cu, Mn e Zn, evidenciando correlações significativas entre esses compostos. A presença combinada de agrotóxicos e metais pesados alterou a atividade enzimática do solo, com impactos negativos na arilsulfatase e urease, enquanto algumas enzimas, como β -glicosidase e fosfatase ácida, foram estimuladas. Essas mudanças indicam que os agrotóxicos afetam diretamente as funções enzimáticas do solo, podendo interferir na manutenção da fertilidade.

Esses resultados ressaltam a importância de monitorar as interações entre resíduos de agrotóxicos, metais pesados e as atividades microbianas para entender os impactos ambientais do uso de pesticidas, principalmente em sistemas agrícolas sustentáveis. A adoção de práticas agrícolas mais responsáveis e o fortalecimento de políticas públicas para o controle do uso de agrotóxicos são essenciais para mitigar os efeitos adversos na saúde do solo e na biodiversidade.

7 CONCLUSÃO GERAL

A agricultura intensiva, com o uso contínuo de agrotóxicos, promove o acúmulo de resíduos no solo, resultando em concentrações elevadas de metais pesados, como Cd, Cu, Mn e Zn. Esse processo pode aumentar os riscos ecológicos associados a esses elementos, com impactos particularmente relevantes nas frações mais lábeis desses metais. A dinâmica sazonal também influencia a distribuição dos resíduos de agrotóxicos, com maiores concentrações observadas no período seco. A combinação de agrotóxicos e metais pesados alterou negativamente as atividades enzimáticas do solo, como arilsulfatase e urease, afetando diretamente a funcionalidade microbiana e a fertilidade do solo. Embora algumas enzimas tenham sido estimuladas, essas alterações indicam uma ameaça à saúde do solo, com consequências para a sua capacidade de suportar nutrientes. A interação entre agrotóxicos, metais pesados e a atividade microbiana destaca a importância de monitorar essas variáveis para o manejo sustentável do solo. Esses resultados reforçam a necessidade de adotar práticas agrícolas mais responsáveis, visando mitigar os impactos ambientais e preservar a saúde do solo, com ênfase no fortalecimento das políticas públicas de controle do uso de agrotóxicos. Estudos futuros devem explorar os mecanismos adaptativos dos microrganismos, buscando estratégias que promovam a sustentabilidade e a produtividade agrícola a longo prazo.

REFERÊNCIAS

ACOSTA-DACAL, A.; HERNÁNDEZ-MARRERO, M. E.; RIAL-BERRIEL, C.; DÍAZ-DÍAZ, R.; BERNAL-SUÁREZ, M. D. M.; ZUMBADO, M.; HENRÍQUEZ-HERNÁNDEZ, L. A.; BOADA, L. D.; LUZARDO, O. P. Comparative study of organic contaminants in agricultural soils at the archipelagos of the Macaronesia. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 301, p. 118979, 2022.

AIPH – INTERNATIONAL ASSOCIATION OF HORTICULTURAL PRODUCERS. **International statistics flowers and plants 2023**. Oxford: AIPH, 2023.

ALEF, K.; NANNIPIERI, P. β -Glucosidase activity. *In*: ALEF, K.; NANNIPIERI, P. (org.). **Methods in applied soil microbiology and biochemistry**. [S. l.]: Academic Press, 1995. P. 24–28.

ALI, I.; AL-OTHMAN, Z. A.; AL-WARTHAN, A. Removal of sebumeton herbicide from water on composite nanoadsorbent. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], v. 57, n. 22, p. 10409–10421, 2016.

ALNUWAISER, A. M. An Analytical Survey of Trace Heavy Elements in Insecticides. **International Journal of Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 2019, n. 1, p. 8150793, 2019.

ALENGEBAWY, A.; ABDELKHALEK, S. T.; QURESHI, S. R.; WANG, M.-Q. Heavy Metals and Pesticides Toxicity in Agricultural Soil and Plants: Ecological Risks and Human Health Implications. **Toxics**, [s. l.], v. 9, n. 3, p. 42, 2021.

ALMAZÁN-SÁNCHEZ, P. T.; COTILLAS, S.; SÁEZ, C.; SOLACHE-RÍOS, M. J.; MARTÍNEZ-MIRANDA, V.; CAÑIZARES, P.; LINARES-HERNÁNDEZ, I.; RODRIGO, M. A. Removal of pendimethalin from soil washing effluents using electrolytic and electro-irradiated technologies based on diamond anodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 213, p. 190–197, 2017.

AL-TAANI, A. A.; NAZZAL, Y.; HOWARI, F. M.; IQBAL, J.; BOU ORM, N.; XAVIER, C. M.; BĂRBULESCU, A.; SHARMA, M.; DUMITRIU, C.-S. Contamination Assessment of Heavy Metals in Agricultural Soil, in the Liwa Area (UAE). **Toxics**, [s. l.], v. 9, n. 3, p. 53, 2021.

ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; DE MORAES GONÇALVES, J. L.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, [s. l.], v. 22, n. 6, p. 711–728, 2013.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Reavaliação de agrotóxicos 2022**. Disponível em: <https://www.epa.gov/pesticide-registration/conventional-pesticide-registration><https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos>. Acesso em: 08 outubro 2024.

APONTE, H.; MEDINA, J.; BUTLER, B.; MEIER, S.; CORNEJO, P.; KUZYAKOV, Y. Soil quality indices for metal(loid) contamination: An enzymatic perspective. **Land Degradation & Development**, [s. l.], v. 31, n. 17, p. 2700–2719, 2020a.

APONTE, H.; MELI, P.; BUTLER, B.; PAOLINI, J.; MATUS, F.; MERINO, C.; CORNEJO, P.; KUZYAKOV, Y. Meta-analysis of heavy metal effects on soil enzyme activities. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 737, p. 139744, 2020b.

ARAUJO, A. S. F.; BONIFACIO, A.; PEREIRA, A. P. de A.; MEDEIROS, E. V.; ARAUJO, F. F.; MENDES, L. W. Enzymatic Stoichiometry in Soils from Physiognomies of Brazilian Cerrado. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 2735–2742, 2022.

ASENSIO, D.; ZUCCARINI, P.; SARDANS, J.; MARAÑÓN-JIMÉNEZ, S.; MATTANA, S.; OGAYA, R.; MU, Z.; LLUSIÀ, J.; PEÑUELAS, J. Soil biomass-related enzyme activity indicates minimal functional changes after 16 years of persistent drought treatment in a Mediterranean holm oak forest. **Soil Biology and Biochemistry**, [s. l.], v. 189, p. 109281, 2024.

ASKARI, M. S.; ALAMDARI, P.; CHAHARDOLI, S.; AFSGARI, A. Quantification of heavy metal pollution for environmental assessment of soil condition. **Environmental Monitoring Assessment**, Suíça, v. 192, p. 162-179, 2020.

AVELLANEDA-TORRES, L. M.; NÚÑEZ, A. P. P.; PÉREZ, L. D. J.; BUITRAGO, B. A. Heavy metals and pesticides in soils under different land-use patterns in neotropical high Andean *Páramos*. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s. l.], v. 46, p. e0210135, 2022.

BAĆMAGA, M., KUCHARSKI, J., WYSZKOWSKA, J. Microbial and enzymatic activity of soil contaminated with azoxystrobin. **Environmental Monitoring And Assessment**, [s. l.], v. 187, p. 615-630, 2015.

BARBOSA, F. L. A.; DA SILVA, M. G.; CAVALCANTE, R. M.; DE FREITAS SOUSA, H. H.; DOS SANTOS DIAS, C. T.; ESCOBAR, M. E. O. Fe, Zn, and Cu in the Organic Fraction of Soils with Different Textures Under Intense Use of Agrochemicals in Flower Cultivation. **Water, Air, & Soil Pollution**, [s. l.], v. 234, n. 2, p. 66, 2023.

BAWA, U.; AHMAD, A.; AHMAD, J. N.; EZRA, A. G. Assessment of health risks from consumption of food crops fumigated with metal based pesticides in Gwadam, Gombe State, Nigeria. **Bayero Journal of Pure and Applied Sciences**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 100–110, 2021.

BARROS, G. S. A., CASTRO, N. R., MACHADO, G. C., FACHINELLO, A. L., SILVA, A. F., SILVA, R. P., & MENDES, F. B. **Cadeia das flores e plantas ornamentais – PIB e empregos: 2017 a 2022**. [S. l.]: Cepea Ibraflor, 2023. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-da-cadeia-de-flores-e-plantas-ornamentais.aspx>. Acesso em: 5 mar 2024.

BELON, E.; BOISSON, M.; DEPORTES, I. Z.; EGLIN, T. K.; FEIX, I.; BISPO, A. O.; GALSOMIES, L.; LEBLOND, S.; GUELLIER, C. R. An inventory of trace elements inputs to French agricultural soils. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 439, p. 87–95, 2012.

BERGKVIST, B.; FOLKESON, L.; BERGGREN, D. Fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, and Ni in temperate forest ecosystems. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 47, n. 3, p. 217–286, 1989.

BLANC, P.; GHERARDI, F.; VIEILLARD, P.; MARTY, N. C. M.; GAILHANOU, H.; GABOREAU, S.; LETAT, B.; GELONI, C.; GAUCHER, E. C.; MADÉ, B. Thermodynamics for clay minerals: Calculation tools and application to the case of illite/smectite interstratified minerals. **Applied Geochemistry**, v. 130, p. 104986, 2021.

BOX, G. E. P.; COX, D. R. An analysis of transformations. **Journal of the Royal Statistical Society**, v. 26, n. 2, p. 211-252, 1964.

BRÜHL, C. A.; BAKANOV, N.; KÖTHE, S.; EICHLER, L.; SORG, M.; HÖRREN, T.; MÜHLETHALER, R.; MEINEL, G.; LEHMANN, G. U. C. Direct pesticide exposure of insects in nature conservation areas in Germany. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 24144, 2021.

BRÜHL, C. A.; ENGELHARD, N.; BAKANOV, N.; WOLFRAM, J.; HERTOGE, K.; ZALLER, J. G. Widespread contamination of soils and vegetation with current use pesticide residues along altitudinal gradients in a European Alpine valley. **Communications Earth & Environment**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 1–9, 2024.

BRUNETTO, G.; SCHMITT, D. E.; COMIN, J. J.; MIOTTO, A.; MORAES, M. P. de; HEINZEN, J. Frações de cobre e zinco em solos de vinhedos no Meio Oeste de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, [s. l.], v. 18, p. 805–810, 2014.

CALDERON, M. J.; DE LUNA, E.; GOMEZ, J. A.; HERMOSIN, M. C. Herbicide monitoring in soil, runoff waters and sediments in an olive orchard. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 569–570, p. 416–422, 2016.

CAMPANALE, C.; TRIOZZI, M.; RAGONESE, A.; LOSACCO, D.; MASSARELLI, C. Dithiocarbamates: Properties, Methodological Approaches and Challenges to Their Control. **Toxics**, [s. l.], v. 11, n. 10, p. 851, 2023.

CANTARELLA, H.; PROCHNOW, L. I. DETERMINAÇÃO DE SULFATO EM SOLO. In: RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. (org.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. [S. l.]: Instituto Agrônômico, 2001. P. 225-230.

CARDOSO, K. M.; NASCIMENTO, C. W. A. do; LINS, S. A. da S.; NASCIMENTO, C. C.; OLIVEIRA, R. L.; SILVA, D. G. da; MORAIS, P. G. C.; BOECHAT, C. L. Assessing ecological risks and spatial distribution of potentially toxic elements in soils from anthropized environments in a watershed at the caatinga-Atlantic forest ecotone in Brazil. **Environmental Research**, [s. l.], v. 249, p. 118423, 2024.

CAVALCANTE, R. M.; LIMA, D. M. de; CORREIA, L. M.; NASCIMENTO, R. F.; SILVEIRA, E. R.; FREIRE, G. S. S.; VIANA, R. B. Extraction techniques and clean-up procedures for the determination of pahs in sediments of the Ceará coast. **Química Nova**, [s. l.], v. 31, p. 1371–1377, 2008.

CETESB. **Decisão de Diretoria 045/2014/E/C/I, de 20-02-2014**. Companhia ambiental do estado de São Paulo. São Paulo: Diário oficial poder executivo - Seção I 124 (36), 53, 2014.

CHEN, G. Hexachlorocyclohexanes including lindane. *In: Encyclopedia of toxicology*. [S. l.]: Elsevier, 2014. P. 874–876. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123864543001524>. Acesso em: 19 nov. 2024.

CHEN, H.; LI, D.; MAO, Q.; XIAO, K.; WANG, K. Resource limitation of soil microbes in karst ecosystems. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 650, p. 241–248, 2019a.

CHEN, H.; LIU, J.; LI, D.; XIAO, K.; WANG, K. Controls on soil arylsulfatase activity at a regional scale. **European Journal of Soil Biology**, [s. l.], v. 90, p. 9–14, 2019b.

CHEN, J.; YU, Q.; PATTERSON, E.; SAYER, C.; POWLES, S. Dinitroaniline herbicide resistance and mechanisms in weeds. **Frontiers in Plant Science**, [s. l.], v. 12, p. 634018, 2021.

CIUPA, M. K.; CIEPAL, R.; SOCHA, A. N. Assessment of heavy metals contamination and enzymatic activity in pine forest soils under different levels of anthropogenic stress. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 25, p. 1045-105, 2016.

COSTA, L. G.; ASCHNER, M. Toxicology of pesticides. *In: CAPLAN, M. J. (org.). Reference module in biomedical sciences*. [S. l.]: Elsevier, 2014. P.1-9.

COPAM. **Deliberação normativa COPAM no 166, de 29 de junho de 2011 – Altera o anexo I da deliberação normativa conjunta COPAM CERH no 2 de 6 de setembro de 2010, estabelecendo os valores de referência de qualidade dos solos**. Conselho estadual de política ambiental. Minas Gerais: Diário do executivo, 2011.

DAAM, M. A.; CHELINHO, S.; NIEMEYER, J. C.; OWOJORI, O. J.; DE SILVA, P. M. C. S.; SOUSA, J. P.; VAN GESTEL, C. A. M.; RÖMBKE, J. Environmental risk assessment of pesticides in tropical terrestrial ecosystems: Test procedures, current status and future perspectives. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 181, p. 534–547, 2019.

DAS, S. K.; VARMA, A. Role of enzymes in maintaining soil health. *In: SHUKLA, G.; VARMA, A. (org.). Soil enzymology. Soil biology*. [S. l.]: Springer, 2010. P. 25-42.

DEFARGE, N.; SPIROUX DE VENDÔMOIS, J.; SÉRALINI, G. E. Toxicity of formulants and heavy metals in glyphosate-based herbicides and other pesticides. **Toxicology Reports**, [s. l.], v. 5, p. 156–163, 2018.

DHULDHAJ, U. P.; SINGH, R.; SINGH, V. K. Pesticide contamination in agro-ecosystems: toxicity, impacts, and bio-based management strategies. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 30, n. 4, p. 9243–9270, 2023.

DUNG, T. T. T.; CAPPUYNS, V.; SWENNEN, R.; PHUNG, N. K. From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 335–353, 2013.

EPA – U. S. Environmental Protection Agency. **Conventional Pesticide Registration**. [S. l.]: EPA, 2023. Disponível em: <https://www.epa.gov/pesticide-registration/conventional-pesticide-registration>. Acesso em: 2 março 2024.

FAO; WHO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS; WORLD HEALTH ORGANIZATION. **The international code of conduct on pesticide management**. Roma: FAO; WHO, 2014.

FREIRE, F. C. O.; VIANA, F. M. **Podridões em estacas de roseira, mini rosa e mussaendra no estado do Ceará**. Fortaleza: Embrapa, 2007. Disponível em: https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPAT/10226/1/cot_129.pdf. Acesso em: 15 abril 2023

GAMMON, D. W.; MOORE, T. B.; O'MALLEY, M. A. A toxicological assessment of sulfur as a pesticide. *In*: KRIEGER, R. (org.). **Hayes' handbook of pesticide toxicology**. 3. Ed. New York: Academic Press, 2010. P. 1889–1901. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123743671000884>. Acesso em: 28 agosto 2023.

GAMMON, D. W. Permethrin. *In*: **Encyclopedia of toxicology**. [S. l.]: Elsevier, 2014. p. 808–811. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123864543001809>. Acesso em: 19 novembro 2024.

GHOSH, A.; SINGH, A. B.; KUMAR, R. V.; MANNA, M. C.; BHATTACHARYYA, R.; RAHMAN, M. M.; SHARMA, P.; RAJPUT, P. S.; MISRA, S. Soil enzymes and microbial elemental stoichiometry as bio-indicators of soil quality in diverse cropping systems and nutrient management practices of Indian Vertisols. **Applied Soil Ecology**, [s. l.], v. 145, p. 103304, 2020.

GIGLIO, A.; VOMMARO, M. L. Dinitroaniline herbicides: a comprehensive review of toxicity and side effects on animal non-target organisms. **Environmental Science and Pollution Research International**, [s. l.], v. 29, n. 51, p. 76687–76711, 2022.

GUCWA-PRZEPIÓRA, E.; NADGÓRSKA-SOCHA, A.; FOJCIK, B.; CHMURA, D. Enzymatic activities and arbuscular mycorrhizal colonization of *Plantago lanceolata* and *Plantago major* in a soil root zone under heavy metal stress. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 23, n. 5, p. 4742–4755, 2016.

GUIDA, Y. de S.; MEIRE, R. O.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. Air contamination by legacy and current-use pesticides in Brazilian mountains: An overview of national regulations by monitoring pollutant presence in pristine areas. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 242, p. 19–30, 2018.

HAGMANN, D. F.; GOODEY, N. M.; MATHIEU, C.; EVANS, J. *et al.* Effect of metal contamination on microbial enzymatic activity in soil. **Soil Biology & Biochemistry**, [s. l.], v. 91, p.291-297, 2015.

HAKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach. **Water Research**, [s. l.], v. 14, n. 8, p. 975–1001, 1980.

HERI, W.; CARROLL, B.; PARSHLEY, T.; NABORS, J. B. Production, development, and registration of triazine herbicides. *In: The triazine herbicides*. [S. l.]: Elsevier, 2008. P. 31–43. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444511676500064>. Acesso em: 13 nov. 2024.

HILL, B. H.; ELONEN, C. M.; JICHA, T. M.; KOLKA, R. K.; LEHTO, L. L. P.; SEBESTYEN, S. D.; SEIFERT-MONSON, L. R. Ecoenzymatic stoichiometry and microbial processing of organic matter in northern bogs and fens reveals a common P-limitation between peatland types. **Biogeochemistry**, [s. l.], v. 120, n. 1, p. 203–224, 2014.

HOODA, P. S. **Trace elements in soils**. [S. l.]: Wiley, 2010.

HU, H.; ZHOU, H.; ZHOU, S.; LI, Z.; WEI, C.; YU, Y.; HAY, A. G. Fomesafen impacts bacterial communities and enzyme activities in the rhizosphere. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 253, p. 302–311, 2019.

HUSSAIN, S.; SIDDIQUE, T.; SALEEM, M.; ARSHAD, M.; KHALID, A. Impact of pesticides on soil microbial diversity, enzymes, and biochemical reactions. **Academic Press**, [s. l.], v. 102, p. 159–200. 2009.

HVĚZDOVÁ, M.; KOSUBOVÁ, P.; KOŠÍKOVÁ, M.; SCHERR, K. E.; ŠIMEK, Z.; BRODSKÝ, L.; ŠUDOMA, M.; ŠKULCOVÁ, L.; SÁŇKA, M.; SVOBODOVÁ, M.; KRKOŠKOVÁ, L.; VAŠÍČKOVÁ, J.; NEUWIRTHOVÁ, N.; BIELSKÁ, L.; HOFMAN, J. Currently and recently used pesticides in Central European arable soils. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 613–614, p. 361–370, 2018.

IBAMA - INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. [S. l.]: IBAMA, 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: 2 março 2023.

IPECE - INSTITUTO DE PESQUISA E ESTRATÉGIA ECONÔMICA DO CEARÁ. **Perfil municipal de São Benedito, 2017**. [S. l.]: IPECE, 2018. Disponível em: https://www.ipece.ce.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2018/09/Sao_Benedito_2017.pdf. Acesso em: 03 março 2023.

IRAVANI, S.; VARMA, R. S. Bacteria in Heavy Metal Remediation and Nanoparticle Biosynthesis. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 14, p. 5395–5409, 2020.

JAYARAJ, R.; MEGHA, P.; SREEDEV, P. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. **Interdisciplinary Toxicology**, [s. l.], v. 9, n. 3–4, p. 90–100, 2016.

JEYASEELAN, A.; MURUGESAN, K.; THAYANITHI, S.; PALANISAMY, S. B. A review of the impact of herbicides and insecticides on the microbial communities. **Environmental Research**, [s. l.], v. 245, p. 118020, 2024.

JIA, W.; FAN, R.; ZHANG, J.; GENG, Z.; LI, P.; SUN, J.; GAI, S.; ZHU, K.; JIANG, X.; YANG, Y. Portable metal-organic framework alginate beads for high-sensitivity fluorescence detection and effective removal of residual pesticides in fruits and vegetables. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 377, p. 132054, 2022.

JIN, Y.; LIU, J.; WANG, L.; CHEN, R.; ZHOU, C.; YANG, Y.; LIU, W.; FU, Z. Permethrin exposure during puberty has the potential to enantioselectively induce reproductive toxicity in mice. **Environment International**, [s. l.], v. 42, p. 144–151, 2012.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4. Ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.

KANDZIORA-CIUPA, M.; NADGÓRSKA-SOCHA, A.; BARCZYK, G. The influence of heavy metals on biological soil quality assessments in the *Vaccinium myrtillus* L. rhizosphere under different field conditions. **Ecotoxicology**, [s. l.], v. 30, n. 2, p. 292–310, 2021.

KANDELER, E.; TSCHERKO, D.; BRUCE, K. D. *et al.* Structure and function of the soil microbial community in microhabitats of a heavy metal polluted soil. **Biology and Fertility of Soils**, [s. l.], v. 32, p. 390-400, 2000.

KESHAVARZI, A. Ecological risk assessment and source apportionment of heavy metals contamination: an appraisal based on the Tellus soil survey. **Environ Geochem Health**, [s. l.], 2021.

KHUMAN, S. N.; VINOD, P. G.; BHARAT, G.; KUMAR, Y. S. M.; CHAKRABORTY, P. Spatial distribution and compositional profiles of organochlorine pesticides in the surface soil from the agricultural, coastal and backwater transects along the south-west coast of India. **Chemosphere**, [s. l.], v. 254, p. 126699, 2020.

KOIFMAN, S.; HATAGIMA, A. Exposição aos agrotóxicos e câncer ambiental. *In*: FREDERICO, P.; COSTA, M. J.(org.). **É veneno ou é remédio: agrotóxicos, saúde e ambiente**. [S. l.]: Fiocruz, 2003. P.75-99.

KUMAR, M.; YADAV, A. N.; SAXENA, R.; PAUL, D.; TOMAR, R. S. Biodiversity of pesticides degrading microbial communities and their environmental impact. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, [s. l.], 2021.

KUVA, M. A.; GRAVENA, R.; PITELLI, R. A.; CHRISTOFFOLETI, P. J.; ALVES, P. L. C. A. Períodos de interferência das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar: II – capim-braquiária (*brachiaria decumbens*). **Planta Daninha**, [s. l.], v. 19, p. 323–330, 2001.

LETHBRIDGE, G.; BURNS, R. G. Inhibition of soil urease by organophosphorus insecticides. **Soil Biology and Biochemistry**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 99-102, 1976.

LEWIS, K. A.; TZILIVAKIS, J.; WARNER, D.; GREEN, A. An international database for pesticide risk assessments and management. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, [s. l.], v. 22, n. 4, p. 1050-1064, 2016.

LI, B.; BAO, Y.; XU, Y.; XIE, S.; HUANG, J. Vertical distribution of microbial communities in soils contaminated by chromium and perfluoroalkyl substances. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 599, p.156-164, 2017.

LIU, X.; DU, Z.; ZHOU, T.; LI, B.; WANG, Jun; WANG, Jinhua; ZHU, L. Evaluation of agricultural soil health after applying atrazine in maize-planted fields based on the response of soil microbes. **Applied Soil Ecology**, [s. l.], v. 193, p. 105157, 2024.

LOPES, A. A. C.; SOUSA, D. M. G.; CHAER, G. M.; REIS JUNIOR, F. B.; GOEDERT, W. J.; MENDES, I. C. Interpretation of microbial soil indicators as a function of crop yield and organic carbon. **Soil Science Society of America Journal**, [s. l.], v. 77, p.461–472, 2013.

LORENZ, N.; B. MCSPADDEN GARDENER, B.; R. LEE, N.; RAMSIER, C.; P. DICK, R. Soil Enzyme Activities Associated with Differential Outcomes of Contrasting Approaches to Soil Fertility Management in Corn and Soybean Fields. **Applied Ecology and Environmental Sciences**, [s. l.], v. 8, n. 6, p. 517–525, 2020.

MADDELA, N. R.; ABIODUN, A. S.; PRASAD, R. **Ecological interplays in microbial enzymology**. Cingapura: Springer Nature, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/978-981-19-0155-3>. Acesso em: 18 agosto 2023.

MAHLUNGULU, A.; KAMBIZI, L.; AKINPELU, E. A.; NCHU, F. Levels of Heavy Metals in Grapevine Soil and Leaf Samples in Response to Seasonal Change and Farming Practice in the Cape Winelands. **Toxics**, [s. l.], v. 11, n. 2, p. 193, 2023.

MALLEY, C.; NAIR, J., HO, G. Impact of heavy metals on enzymatic activity of substrate and on composting worms *Eisenia fetida*. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 97, p. 1498-1502, 2006.

MAPA – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Sistema de agrotóxicos fitossanitários**. Brasil: MAPA, 2023. Disponível em: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso em: 04 junho 2024.

MARGALEF, O.; SARDANS, J.; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, M.; MOLOWNY-HORAS, R.; JANSSENS, I. A.; CIAIS, P.; GOLL, D.; RICHTER, A.; OBERSTEINER, M.; ASENSIO, D.; PEÑUELAS, J. Global patterns of phosphatase activity in natural soils. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 1337, 2017.

MARRUGO-NEGRETE, J.; PINEDO-HERNÁNDEZ, J.; DÍEZ, S. Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia. **Environmental Research**, [s. l.], v. 154, p. 380–388, 2017.

MARTINS, T. S.; GARCIA, K. G. V.; DA SILVA, Y. J. A. B.; DA SILVA, M. G.; SERPA, S. S. E.; BEZERRA, R. A.; FILHO, C. D. T.; CAVALCANTE, R. M.; BOECHAT, C. L.; DE

ARAUJO PEREIRA, A. P.; ESCOBAR, M. E. O. Contamination risk by heavy metals and enzymatic stoichiometry in agricultural soils under intense use of pesticides.

Environmental Monitoring and Assessment, [s. l.], v. 196, n. 9, p. 805, 2024.

MATERU, S. F.; HEISE, S.; URBAN, B. Seasonal and spatial detection of pesticide residues under various weather conditions of agricultural areas of the kilombero valley Ramsar site, Tanzania. **Frontiers in Environmental Science**, [s. l.], v. 9, 2021.

MELO, W. J. de; MELO, G. M. P. de; MELO, V. P. de; ARAUJO, A. S. F.; FERRAUDO, A. S.; BERTIPAGLIA, L. M. A. Soil microbial biomass and enzyme activity in six Brazilian oxisols under cropland and native vegetation. **Bragantia**, [s. l.], v. 79, p. 623–629, 2020.

MENDES, I. C.; SOUSA, D. M. G.; DANTAS, O. D.; LOPES, A. A. C.; REIS JUNIOR, F. B.; OLIVEIRA, M. I.; CHAER, G. M. Soil quality and grain yield: A win–win combination in clayey tropical oxisols. **Geoderma**, [s. l.], v. 388, p. 114880, 2021.

MILOSAVLJEVIC, J. S.; SERBULA, S. M.; COKESA, D. M.; MILANOVIC, D. B.; RADOJEVIC, A. A.; KALINOVIC, T. S.; KALINOVIC, J. V. Soil enzyme activities under the impact of long-term pollution from mining-metallurgical copper production. **European Journal of Soil Biology**, [s. l.], v. 101, p. 103232, 2020.

MINGOTI, R.; SPADOTTO, C. A.; MORAES, D. A. Suscetibilidade à contaminação da água subterrânea em função de propriedades dos solos no Cerrado brasileiro. **Pesquisa agropecuária brasileira**, [s. l.], v. 51, p. 1252-1260, 2016.

MONTANARELLA, L.; PANAGOS, P. Policy relevance of critical zone science. **Land use policy**, [s. l.], v. 49, p. 86-91, 2015.

MOORHEAD, D. L.; LASHERMES, G.; SINSABAUGH, R. L. A theoretical model of C- and N-acquiring exoenzyme activities, which balances microbial demands during decomposition. **Soil Biology and Biochemistry**, [s. l.], v. 53, p. 133–141, 2012.

MOORHEAD, D. L.; SINSABAUGH, R. L.; HILL, B. H.; WEINTRAUB, M. N. Vector analysis of exoenzyme activities reveal constraints on coupled C, N and P dynamics. **Soil Biology and Biochemistry**, [s. l.], v. 93, p. 1–7, 2016.

MORO, M. F.; MACEDO, M. B.; MOURA-FÉ, M. M.; CASTRO, A. S. F.; COSTA, R. C. Vegetação, unidades fitoecológicas e diversidade paisagística do estado do Ceará. **Rodriguésia**, [s. l.], v. 66, n. 3, p. 717–743, 2015.

MOURA-FÉ, M. M. de. Caracterização geológica-geomorfológica da Ibiapaba Setentrional (Ceará, Brasil). **Revista de Geociências do Nordeste**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 01–21, 2019.

MÜLLER, V. G. Schadstoffe in Sedimenten – Sedimente als Schadstoffe. **Mitteilungen Österreichische Geologische Gesellschaft**, [s. l.], v. 79, p. 107-126, 1986.

NANNIPIERI, P.; GIAGNONI, L.; LANDI, L.; RENELLA, G. Role of phosphatase enzymes in soil. In: BÜNEMANN, E.; OBERSON, A.; FROSSARD, E. (org.). **Phosphorus in Action**. Berlin, Heidelberg: Springer, 2011. (Soil Biology). P. 215–243. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-15271-9_9. Acesso em: 21 ago. 2023.

NEEMISHA; SHARMA, S. Soil enzymes and their role in nutrient cycling. *In*: B. GIRI; R. KAPOOR; Q. S. WU; A. VARMA (org.). **Structure and functions of pedosphere**. [s. l.]: Springer, 2022. P. 173-188.

NÚÑEZ, J. E. V.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; PALMIERI, F.; MESQUITA, A. A. Conseqüências de diferentes sistemas de preparo do solo sobre a contaminação do solo, sedimentos e água por metais pesados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s. l.], v. 23, n. 4, p. 981–990, 1999.

OLANDER, L. P.; VITOUSEK, P. M. Regulation of soil phosphatase and chitinase activity by N and P availability. **Biogeochemistry**, [s. l.], v. 49, n. 2, p. 175–191, 2000.

OLANIRAN, A. O.; BALGOBIND, A.; PILLAY, B. Bioavailability of Heavy Metals in Soil: Impact on Microbial Biodegradation of Organic Compounds and Possible Improvement Strategies. **International Journal of Molecular Sciences**, [s. l.], v. 14, n. 5, p. 10197–10228, 2013.

OLUYEMI, E. A.; FEUYIT, G.; OYEKUNLE, J. a. O.; OGUNFOWOKAN, A. O. Seasonal variations in heavy metal concentrations in soil and some selected crops at a landfill in Nigeria. **African Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 2, n. 5, p. 089–096, 2008.

PANIS, C.; CANDIOTTO, L. Z. P.; GABOARDI, S. C.; TEIXEIRA, G. T.; ALVES, F. M.; DA SILVA, J. C.; SCANDOLARA, T. B.; RECH, D.; GURZENDA, S.; PONMATTAM, J.; OHM, J.; CASTRO, M. C.; LEMOS, B. Exposure to Pesticides and Breast Cancer in an Agricultural Region in Brazil. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], 2024.

PEREIRA, A. D. S.; MARTINS, D. A.; SILVA, D. M. C *et al.*, (2020) Contaminantes emergentes *In*: CAVALCANTE, R. M. (org.). **Contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014. P. 181-214.

PEREIRA, P. C. G.; PARENTE, C. E. T.; CARVALHO, G. O.; TORRES, J. P. M.; MEIRE, R. O.; DORNELES, P. R.; MALM, O. A review on pesticides in flower production: A push to reduce human exposure and environmental contamination. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 289, p. 117817, 2021.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; COSTA, E. T. D. S.; LIMA, J. M. D.; MARQUES, J. J. G. D. S. E. M.; FIGUEIREDO, L. F. P. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s. l.], v. 31, n. 4, p. 819–826, 2007.

PORSERYD, T.; HELLSTRÖM, K. V.; DINNÉTZ, P. Pesticide residues in ornamental plants marketed as bee friendly: Levels in flowers, leaves, roots and soil. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 345, p. 123466, 2024.

PORTILHO, I. I. R.; SCORZA JÚNIOR, R. P.; SALTON, J. C.; MENDES, I. C.; MERCANTE, F. M. Persistência de inseticidas e parâmetros microbiológicos em solo sob sistemas de manejo. **Ciência Rural**, [s. l.], v. 45, p. 22-26, 2015.

POSE-JUAN, E.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J.; ANDRADES, M. S.; RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S.; HERRERO-HERNÁNDEZ, E. Pesticide residues in vineyard soils from Spain: Spatial and temporal distributions. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 514, p. 351–358, 2015.

PRESTON, W.; DA SILVA, Y. J. A. B.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; DA CUNHA, K. P. V.; SILVA, D. J.; FERREIRA, H. A. Soil contamination by heavy metals in vineyard of a semiarid region: An approach using multivariate analysis. **Geoderma Regional**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 357–365, 2016.

QU, C.; ALBANESE, S.; LI, J.; CICCHELLA, D.; ZUZOLO, D.; HOPE, D.; CERINO, P.; PIZZOLANTE, A.; DOHERTY, A. L.; LIMA, A.; DE VIVO, B. Organochlorine pesticides in the soils from Benevento provincial territory, southern Italy: Spatial distribution, air-soil exchange, and implications for environmental health. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 674, p. 159–170, 2019.

RAMASAHAYAM, S. Pendimethalin. *In*: **ENCYCLOPEDIA OF TOXICOLOGY**. [S. l.]: Elsevier, 2014. P. 765–767. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123864543004176>. Acesso em: 05 nov. 2024.

RASHID, A.; SCHUTTE, B. J.; ULERY, A.; DEYHOLOS, M. K.; SANOGO, S.; LEHNHOFF, E. A.; BECK, L. Heavy Metal Contamination in Agricultural Soil: Environmental Pollutants Affecting Crop Health. **Agronomy**, [s. l.], v. 13, n. 6, p. 1521, 2023.

RASOOL, N.; RESHI, Z. A.; SHAH, M. A. Effect of butachlor (G) on soil enzyme activity. **European Journal of Soil Biology**, [s. l.], v. 61, p. 94–100, 2014.

REJŠEK, K. Acid phosphomonoesterase activity of ectomycorrhizal roots in norway spruce pure stands exposed to pollution. **Soil Biology and Biochemistry**, [s. l.], v. 23, n. 7, p. 667–671, 1991.

REN, Y.; WANG, G.; BAI, X.; SU, Y.; ZHANG, Z.; HAN, J. Research progress on remediation of organochlorine pesticide contamination in soil. **Environmental Geochemistry and Health**, [s. l.], v. 46, n. 1, p. 25, 2024.

RESEARCH AND MARKETS. **Flower and ornamental plant global market report 2024**. [S. l.]: RESEARCH AND MARKETS, 2024. Disponível em: <https://www.researchandmarkets.com/reports/5766624/flower-ornamental-plant-global-market-report>. Acesso em: 10 junho 2024.

RIEDO, J.; WETTSTEIN, F. E.; RÖSCH, A.; HERZOG, C.; BANERJEE, S.; BÜCHI, L.; CHARLES, R.; WÄCHTER, D.; MARTIN-LAURENT, F.; BUCHELI, T. D.; WALDER, F.; VAN DER HEIJDEN, M. G. A. Widespread Occurrence of Pesticides in Organically Managed Agricultural Soils—the Ghost of a Conventional Agricultural Past?. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 55, n. 5, p. 2919–2928, 2021.

SAGGAR, S.; BETTANY, J. R.; STEWART, J. W. B. B. Measurement of microbial S in soil. **Soil Biology and Biochemistry**, [s. l.], v. 13, p.493–498, 1981.

SAKAN, S. M.; ĐORĐEVIĆ, D. S.; MANOJLOVIĆ, D. D.; PREDRAG, P. S. Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 90, n. 11, p. 3382–3390, 2009.

SALAM, L. B.; OBAYORI, O. S.; ILORI, M. O.; AMUND, O. O. Effects of cadmium perturbation on the microbial community structure and heavy metal resistome of a tropical agricultural soil. **Bioresources and Bioprocessing**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 25, 2020.

SANDRIN, T. R.; MAIER, R. M. Impact of metals on the biodegradation of organic pollutants. **Environmental Health Perspectives**, [s. l.], v. 111, n. 8, p. 1093–1101, 2003.

SCOLLON, E. J.; STARR, J. M.; CROFTON, K. M.; WOLANSKY, M. J.; DEVITO, M. J.; HUGHES, M. F. Correlation of tissue concentrations of the pyrethroid bifenthrin with neurotoxicity in the rat. **Toxicology**, [s. l.], v. 290, n. 1, p. 1–6, 2011.

SDE – SECRETARIA DO DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO. **Power BI – Exportações cearenses do agronegócio**. [S. l.]: SDE, 2023. Disponível em: <https://www.sde.ce.gov.br/sala-de-negocios/>. Acesso em: 5 março 2024.

SHARMA, S. D.; SINGH, M. Effect of Surfactant on Leaching of Pendimethalin in Florida Candler Fine Sand. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, [s. l.], v. 78, n. 1, p. 91–94, 2007.

SILVA, M. L. D. S.; VITTI, G. C. Fracionamento de metais pesados em solo contaminado antes e após cultivo de arroz. **Química Nova**, [s. l.], v. 31, n. 6, p. 1385–1391, 2008.

SILVA, Y. J. A. B.; CANTALICE, J. R. B.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; SINGH, V. P.; DA SILVA, Ygor Jacques Agra Bezerra; SILVA, C. M. C. A. C.; DE OLIVEIRA SILVA, M.; GUERRA, S. M. S. Bedload as na indicator of heavy metal contamination in a Brazilian anthropized watershed. **Catena**, [s. l.], v. 153, p. 106–113, 2017.

ŠMEJKALOVÁ, M.; MIKANOVÁ, O.; BORŮVKA, L. Effects of heavy metal concentrations on biological activity of soil micro-organisms. **Plant, Soil and Environment**, [s. l.], v. 49, n. 7, p. 321–326, 2003.

SOBRINHO, N. M. B. A.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Química dos metais pesados no solo. *In*: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (org.), **Química e mineralogia do solo, parte II**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2016. p. 250-278.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F. **Agrotóxicos no Brasil**. [S. l.]: Embrapa, 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/agricultura-e-meio-ambiente/qualidade/dinamica/agrotoxicos-no-brasil>. Acesso em: 2 março 2024.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; ANDREA, M. M. **Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004. 29 p. (Documentos, 42).

SUNGUR, A.; KAVDIR, Y.; ÖZCAN, H.; İLAY, R.; SOYLAK, M. Geochemical fractions of trace metals in surface and core sections of aggregates in agricultural soils. **CATENA**, [s. l.], v. 197, p. 104995, 2021.

TABATABAI, M. A. Soil enzymes. *In*: WEAVER, R. W.; ANGLE, J. S.; BOTTOMLEY, P. S. (org.) **Methods of soil analysis: Microbiological and biochemical properties**. [S. l.]: Soil Science Society of America, 1994. P. 775–833.

TABATABAI, M. A.; BREMNER, J. M. Assay of urease activity in soils. **Soil Biology and Biochemistry**, [s. l.], v. 4, p. 479–487, 1972.

TAPIA-TORRES, Y.; ELSER, J. J.; SOUZA, V.; GARCÍA-OLIVA, F. Ecoenzymatic stoichiometry at the extremes: How microbes cope in an ultra-oligotrophic desert soil. **Soil Biology and Biochemistry**, [s. l.], v. 87, p. 34–42, 2015.

TARIQ, S. R.; SHAFIQ, M.; CHOTANA, G. A. Distribution of Heavy Metals in the Soils Associated with the Commonly Used Pesticides in Cotton Fields. **Scientifica**, [s. l.], v. 2016, n. 1, p. 7575239, 2016.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de métodos de análise de solo**. [S.l.]: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2017.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 51, n. 7, p. 844–851, 1979.

TIAN, K.; HUANG, B.; XING, Z.; HU, W. Geochemical baseline establishment and ecological risk evaluation of heavy metals in greenhouse soils from Dongtai, China. **Ecological Indicators**, [s. l.], v. 72, p. 510–520, 2017.

TOMLINSON, D. L.; WILSON, J. G.; HARRIS, C. R.; JEFFREY, D. W. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. **Helgoländer Meeresuntersuchungen**, [s. l.], v. 33, n. 1–4, p. 566–575, 1980.

TÓTH, G.; HERMANN, T.; DA SILVA, M. R.; MONTANARELLA, L. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. **Environment International**, [s. l.], v. 88, p. 299–309, 2016.

TRADEMAP. **Trade statistics for international business development**. [S. l.]: TRADEMAP, 2023. Disponível em: www.trademap.org. Acesso em: 7 julho 2024.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. [S. l.]: USEPA, 2007. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3051a.pdf>. Acesso em: 2 março 2023.

WALIA, A.; MEHTA, P.; GULERIA, S.; CHAUHAN, A.; SHIRKOT, C. K. Impact of Fungicide Mancozeb at Different Application Rates on Soil Microbial Populations, Soil Biological Processes, and Enzyme Activities in Soil. **The Scientific World Journal**, [s. l.], v. 2014, n. 1, p. 702909, 2014.

WANG, F.; GUAN, Q.; TIAN, J.; LIN, J.; YANG, Y.; YANG, L.; PAN, N. Contamination characteristics, source apportionment, and health risk assessment of heavy metals in agricultural soil in the Hexi Corridor. **Catena**, [s. l.], v. 191, p. 104573, 2020.

WANG, X.; CUI, Y.; ZHANG, X.; JU, W.; DUAN, C.; WANG, Y.; FANG, L. A novel extracellular enzyme stoichiometry method to evaluate soil heavy metal contamination: Evidence derived from microbial metabolic limitation. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 738, p. 139709, 2020.

WINDHAM, A.; WINDHAM, M. Rose diseases: Identification and management. **Institute of Agriculture the University of Tennessee**, [s. l.], v. 833, p. 19-0257, 2021.

WYSZKOWSKA, J.; KUCHARSKI, J.; BENEDYCKA, Z. Physicochemical properties and enzymatic activity of sulfur-acidified horticultural Soil. **Polish Journal of Environmental Studies**, [s. l.], v.10, n. 4, p. 293-296, 2001.

XU, M.; CUI, Y.; BEIYUAN, J.; WANG, X.; DUAN, C.; FANG, L. Heavy metal pollution increases soil microbial carbon limitation: Evidence from ecological enzyme stoichiometry. **Soil Ecology Letters**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 230–241, 2021.

YANG, Y.; DONG, M.; CAO, Y.; WANG, J.; TANG, M.; BAN, Y. Comparisons of soil properties, enzyme activities and microbial communities in heavy metal contaminated bulk and rhizosphere soils of *Robinia pseudoacacia* L. in the northern foot of Qinling mountain. **Forests**, [s. l.], v. 8, n. 11, p. 430, 2017.

YANG, Z.; LIU, S.; ZHENG, D.; FENG, S. Effects of cadmium, zinc and lead on soil enzyme activities. **Journal of Environmental Sciences**, [s. l.], v. 18, n. 6, p. 1135–1141, 2006.

YOGUI, G. T.; LEONEL, J.; COMBI, T. Poluentes orgânicos persistentes *In*: CAVALCANTE, R. M. **Contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2020. P. 87-138.

ZALLER, J. G.; KRUSE-PLOSS, M.; SCHLECHTRIEMEN, U.; GRUBER, E.; PEER, M.; NADEEM, I.; FORMAYER, H.; HUTTER, H.-P.; LANDLER, L. Pesticides in ambient air, influenced by surrounding land use and weather, pose a potential threat to biodiversity and humans. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 838, p. 156012, 2022.

ZHANG, C.; ZHOU, T.; ZHU, L.; DU, Z.; LI, B.; WANG, Jun; WANG, Jinhua; SUN, Y. Using enzyme activities and soil microbial diversity to understand the effects of fluoxastrobin on microorganisms in fluvo-aquic soil. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 666, p. 89–93, 2019.

ZHANG, F.; HE, J.; YAO, Y.; HOU, D.; JIANG, C.; ZHANG, X.; DI, C.; OTGONBAYAR, K. Spatial and seasonal variations of pesticide contamination in agricultural soils and crops sample from an intensive horticulture area of Hohhot, North-West China. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 185, n. 8, p. 6893–6908, 2013.

ZHANG, T.; LI, L.; XU, F.; CHEN, X.; DU, L.; WANG, X.; LI, Y. Assessing the remobilization and fraction of cadmium and lead in sediment of the Jialing River by

sequential extraction and diffusive gradients in films (DGT) technique. **Chemosphere**, [*s. l.*], v. 257, p. 127181, 2020.

ZHANG, T.; ZOU, H.; JI, M.; LI, X.; LI, L.; TANG, T. Enhanced electrokinetic remediation of lead-contaminated soil by complexing agents and approaching anodes. **Environmental Science and Pollution Research**, [*s. l.*], v. 21, n. 4, p. 3126–3133, 2014.

ZWIETEN, L. V.; AYRES, M. R.; MORRIS, S. G. Influence of arsenic co-contamination on DDT breakdown and microbial activity. **Environmental Pollution**, [*s. l.*], v. 124, n. 2, p. 331–339, 2003.

APÊNDICE A – TABELAS COMPLEMENTARES

Tabela 1- Propriedades dos agrotóxicos analisados, incluindo seu número de registro, tipo de agrotóxico, classe química, degradação do solo (DT_{50}), logaritmo do coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$), o logaritmo do coeficiente de adsorção ($\log K_{oc}$). Além disso, são listadas informações sobre o status regulatório no Brasil, Reino Unido e Europa.

DT_{50} (dias): < 30 = Não-persistente, $30 - 100$ = Moderadamente persistente, $100 - 365$ = Persistente, > 365 = Muito persistente.

$\log K_{ow}$: < 2.7 = Baixa bioacumulação, $2.7 - 3$ = Moderada bioacumulação, > 3.0 = Alta bioacumulação.

$\log K_{oc}$: < 1.5 = Muito móvel, $1.5 - 2.5$ = Moderadamente móvel, $2.5 - 4.0$ = Pouco móvel, > 4.0 = Não móvel.

Compound	Abbreviation	CAS	Pesticide type	Chemical class	DT_{50} (típico)	$\log K_{ow}$	$\log K_{oc}$	Brazil regulatory status	UK and Europe regulatory status
Pendimethalin		40487-42-1	Herbicide	Dinitroaniline	182.3	5.4	4.1	Approved	Approved
Mancozeb		8018-01-7	Fungicide	Dithiocarbamate	0,05	2.3	3.0	Approved	Banned
Dichloran		99-30-9	Fungicide	Nitroaniline	401	2.8	2.9	Approved	Banned
alpha-1,2,3,4,5,6 hexachlorocyclohexane	a-BHC	319-84-6	Insecticide	Organochlorine	175	3.8	3.3	Banned	Banned
beta-1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane	b-BHC	319-85-7	Insecticide	Organochlorine	120	3.8	3.3	Banned	Banned
gamma-1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane	g-BHC	58-89-9	Insecticide	Organochlorine	980	3.5	2.7	Banned	Banned
delta-1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane	d-BHC	319-86-8	Insecticide	Organochlorine	100	4.1	3.9	Banned	Banned
Heptachlor		76-44-8	Insecticide	Organochlorine	285	5.4	4.4	Banned	Banned
Aldrin		309-00-2	Insecticide	Organochlorine	28	6.5	4.2	Banned	Banned
Heptachlor epoxide		1024-57-3	Metabolite	Unclassified	-	5.0	4.3	-	-
g-Chlordane		5103-74-2	Insecticide	Organochlorine	365	2.8	-	Banned	Banned
Endosulfan		115-29-7	Insecticide	Organochlorine	50	4.7	4.1	Banned	Banned
a-Chlordane		5103-74-2	Insecticide	Organochlorine	365	2.8	-	Banned	Banned
4,4'-dichlorodiphenyldichloroethylene	4,4'-DDE	72-55-9	Metabolite	Organochlorine	5000	6.5	4.7	-	-
Dieldrin		60-57-1	Insecticide	Organochlorine	1400	3.7	4.1	Banned	Banned
Endrin		72-20-8	Insecticide	Organochlorine	4300	3.2	4.0	Banned	Banned

4,4'-dichlorodiphenyldichloroethane	4,4'-DDD	72-54-8	Insecticide	Organochlorine	1000	6.0	-	Banned	Banned
trans-Nonachlor		39765-80-5	Metabolite	Organochlorine	-	6.2	-	-	-
Endrin aldehyde		7421-93-4	Metabolite	Organochlorine	-	4.8	-	-	-
Endosulfan sulfate		1031-07-8	Metabolite	Unclassified	-	3.7	3.7	-	-
4,4'-dichlorodiphenyltrichloroethane	4,4'-DDT	50-29-3	Insecticide	Organochlorine	6200	6.9	5.2	Banned	Banned
Endrin ketone		53494-70-5	Metabolite	Organochlorine	-	-	-	-	-
Methoxychlor		72-43-5	Insecticide	Organochlorine	120	5.8	4.9	Banned	Banned
Methyl paration		298-00-0	Insecticide	Organophosphate	12	3.0	2.4	Banned	Banned
Malation		121-75-5	Insecticide	Organophosphate	0.17	2.7	3.3	Approved	Approved
Chlorpyrifos		2921-88-2	Insecticide	Organophosphate	386	4.7	3.7	Approved	Banned
Tefluthrin		79538-32-2	Insecticide	Pyrethroid	37	6.4	5.0	Approved	Approved
Bifenthrin		82657-04-3	Insecticide	Pyrethroid	26	6.6	5.4	Approved	Banned
L-Cyhalothrin		91465-08-6	Insecticide	Pyrethroid	175	5.5	5.4	Approved	Approved
Permethrin		52645-53-1	Insecticide	Pyrethroid	13	6.1	5.0	Approved	Banned
Cyfluthrin		68359-37-5	Insecticide	Pyrethroid	33	6.0	5.1	Approved	Banned
Cypermethrin		52315-07-8	Insecticide	Pyrethroid	22	5.5	5.5	Approved	Approved
Fenvalerate		51630-58-1	Insecticide	Pyrethroid	40	5.0	3.7	Approved	Banned
Deltamethrin		52918-63-5	Insecticide	Pyrethroid	58.2	4.6	7.0	Approved	Approved
Atraton		1610-17-9	Herbicide	Triazine	30	2.7	-	Banned	Banned
Prometon		1610-18-0	Herbicide	Triazine	500	2.9	1.6	Banned	Banned
Simazine		122-34-9	Herbicide	Triazine	60	2.3	2.1	Approved	Banned
Atrazine		1912-24-9	Herbicide	Triazine	75	2.7	2.0	Approved	Banned
Propazine		139-40-2	Herbicide	Triazine	131	3.9	2.2	Banned	Banned
Terbuthylazine		5915-41-3	Herbicide	Triazine	72	3.4	-	Approved	Approved
Secbumeton		26259-45-0	Herbicide	Triazine	60	3.6	2.2	Banned	Banned
Simectryn		1014-70-6	Herbicide	Triazine	60	2.8	2.3	Approved	Banned
Ametryn		834-12-8	Herbicide	Triazine	37	2.6	2.5	Approved	Banned
Prometryne		7287-19-6	Herbicide	Triazine	41	3.3	2.6	Approved	Banned
Terbutryn		886-50-0	Herbicide	Triazine	74	3.7	3.4	Banned	Banned

Fonte: Elabora pela autora a partir de dados extraídos de Lewis *et al.*, 2016 e MAPA, 2024.

Tabela 2 - Condições cromatográficas CG

Parameter	ECD	NPD
Column	DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)	DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
Over Ramp	60 °C for 5 minutes Temperature was increased 40 °C min ⁻¹ to 200 °C Temperature was increased 2 °C min ⁻¹ to 265 °C Temperature was increased 5 °C min ⁻¹ to 300 °C 300 °C for 7 minutes	50 °C for 2 minutes Temperature was increased 15 °C min ⁻¹ to 200 °C Temperature was increased 10 °C min ⁻¹ to 250 °C Temperature was increased 25 °C min ⁻¹ to 300 °C 300 °C for 3 minutes
Detector temperature	350 °C	280 °C
Injection system	Splitless; 1.0 min	Splitless; 1.0 min
Injection temperature	60 °C. 1 min; 280 °C	60 °C. 1 min; 280 °C
Injection volume	1.0 μL	1.0 μL
Carrier gas	Nitrogen	Nitrogen
Rate of carrier gas	1.0 mL min ⁻¹	2.0 mL min ⁻¹
Attenuation	-6	-6
Race time	55 min	25 min

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 3 - Parâmetros analíticos do método cromatográfico

Compound	a	b	R-squared	Calibration range
Dinitroaniline				
Pendimethalin	0.0207	0.0207	0.9946	1-100
Dithiocarbamate				
Mancozeb	0.0058	-0.4767	0.9941	100-1000
Nitroaniline				
Dichloran	0.0852	-0.2017	0.9946	1-100
Organochlorine				
a-BHC	0.0317	-0.0654	0.9987	5-100
b-BHC	0.0274	0.1589	0.9949	5-100
g-BHC	0.0367	-0.0212	0.9986	5-100
d-BHC	0.0570	-0.0464	0.9968	5-100
Heptachlor	0.0284	-0.0816	0.9962	5-100
Aldrin	0.0496	-0.1047	0.9963	5-100
Heptachlor epoxide	0.0605	0.2520	0.9957	5-100
g-Chlordane	0.0764	0.3280	0.9954	5-100
Endosulfan	0.1152	0.7665	0.9925	5-100
a-Chlordane	0.0826	0.2842	0.9948	5-100
4,4'-DDE	0.1003	0.3010	0.9973	5-80
Dieldrin	0.0627	0.3851	0.9910	5-100
Endrin	0.0592	0.1910	0.9949	5-80
4,4'-DDD	0.0846	-0.0191	0.9924	5-50
trans-Nonachlor	0.1067	0.1983	0.9980	5-80
Endrin aldehyde	0.0844	-0.0997	0.9994	5-50
Endosulfan sulfate	0.0740	-0.3832	0.9948	5-50
4,4'-DDT	0.0553	-0.0874	0.9970	5-80
Endrin ketone	0.0798	-0.2628	0.9968	5-50
Methoxychlor	0.0229	-0.0626	0.9915	5-80
Organophosphate				
Methyl paration	0.658	-1.7128	0.9932	0.5-100
Malation	0.4113	-0.7184	0.9948	0.5-100
Chlorpyrifos	0.8061	-1.5839	0.9944	0.5-100
Pyrethroids				
Tefluthrin	0.0612	0.0028	0.9987	0.5-100
Bifenthrin	0.0116	0.0132	0.9984	0.5-80
L-Cyhalothrin	0.1269	0.1098	0.9963	0.5-100
Permethrin	0.0098	-0.0175	0.9974	0.5-100
Cyfluthrin	0.0424	-0.126	0.9935	0.5-100
Cypermethrin	0.0265	-0.0756	0.9946	0.5-100
Fenvalerate	0.0931	-0.1884	0.9966	0.5-100
Deltamethrin	0.0877	-0.0815	0.999	0.5-40
Triazines				
Atraton	0.0756	-0.1747	0.9958	0.5-100
Prometon	0.1186	-0.1205	0.9982	0.5-100
Simazine	0.0656	-0.1431	0.9966	0.5-100
Atrazine	0.1215	-0.1034	0.9984	0.5-100
Propazine	0.1092	-0.0635	0.9987	0.5-100
Terbutylazine	0.0997	-0.0675	0.9975	1.0-100
Secbumeton	0.0768	-0.2352	0.9958	1.0-100
Simetryn	0.1618	-0.5302	0.9939	0.5-100
Ametryn	0.1384	-0.3677	0.9937	0.5-100
Prometryne	0.1215	-0.3693	0.9959	1.0-100
Terbutryn	0.0899	-0.2995	0.9949	1.0-100

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 4 - Variáveis preditoras que melhor explicaram a ocorrência de metais pesados em solos contaminados com agrotóxicos por meio de regressão linear múltipla.

Metais pesados	Variáveis preditoras	ρ -valor	R ² -adj
Cd	OPP(0.01) ^{***} +OCP(-4.8e ⁻⁰⁴) ^{***} +DIT(-1.6e ⁻⁰³) ^{**}	≤ 0.001	0.85
Cu	OPP(1.28) ^{***} + OCP(-0.082) [*]	0.047	0.65
Mn	OPP(2.58) ^{***} +OCP(-0.231) ^{***}	≤ 0.001	0.82
Zn	DIT(0.74) [*]	0.010	0.35

Fonte: Elaborada pela autora. OPP = Σ de agrotóxicos organofosforados; OCP = Σ de agrotóxicos organoclorados; DIT = Σ de agrotóxicos ditiocarbamatos. Os valores entre parênteses representam as estimativas para cada variável preditora no modelo. Significância para cada preditora: $\rho < 0,001$ ***; $\rho < 0,01$ **; $\rho < 0,05$ *

Tabela 5 - Variáveis preditoras que melhor explicaram as atividades enzimáticas em solos contaminados com agrotóxicos e metais por meio de regressão linear múltipla.

Atividades Enzimáticas	Variáveis preditoras	ρ -valor	R ² -adj
Arilsulfatase	Zn(-66.16) ^{***}	≤ 0.001	0.59
β -glicosidase	OPP(20.97) ^{***} + DIN(-0.41) ^{**} +TRI(-0.96) [*]	≤ 0.001	0.62
Fosfatase ácida	OPP(103.34) ^{***} +S(-39.37) ^{***} +pH(-563.98) ^{**} +TRI(-5.14) [*] +DIN(-1.25) [*]	≤ 0.001	0.89
Urease	OPP(-3.67) ^{***} + Zn(-1.49) [*] + DIN(0.07) ^{**} + DIT(1.83) [*]	≤ 0.001	0.63

Fonte: Elaborada pela autora. OPP = Σ de agrotóxicos organofosforados; DIN = Σ de agrotóxicos dinitroanilinas; DIT = Σ de agrotóxicos ditiocarbamatos; TRI = Σ de agrotóxicos triazinas. Os valores entre parênteses representam as estimativas para cada variável preditora no modelo. Significância para cada preditora: $\rho < 0,001$ ***; $\rho < 0,01$ **; $\rho < 0,05$ *

APÊNDICE B – ARTIGO CORRESPONDENTE AO CAPÍTULO 1

Environ Monit Assess (2024) 196:805
<https://doi.org/10.1007/s10661-024-12965-9>

RESEARCH



Contamination risk by heavy metals and enzymatic stoichiometry in agricultural soils under intense use of pesticides

Thais da Silva Martins¹ · Kaio Gráculo Vieira Garcia¹ · Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva¹ · Mateus Guimarães da Silva¹ · Sheilla Silva e Serpa¹ · Rodrigo Alves Bezerra¹ · Crisanto Dias Teixeira Filho¹ · Rivelino Martins Cavalcante¹ · Cácio Luiz Boechat² · Arthur Prudêncio de Araujo Pereira¹ · Maria Eugenia Ortiz Escobar³

Received: 11 June 2024 / Accepted: 1 August 2024
 © The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Switzerland AG 2024

Abstract Soil contamination by heavy metals (HM) from pesticides poses a serious environmental threat, affecting sustainability and agricultural productivity. Soil enzymes are essential for biochemical reactions such as organic matter decomposition and nutrient cycling and are vital for maintaining soil health. However, the effects of HM on soil enzyme activity are not yet well understood. This study examined the impact of HM contamination on enzymatic

stoichiometry in regions with intensive pesticide use. We selected flower cultivation areas with 5 years (CA1) and 10 years (CA2) of pesticide exposure and a native forest area (NFA) as a reference during the dry and rainy seasons. We measured Cd, Cu, Mn, Pb, and Zn levels and employed ecological risk indices to assess contamination levels. We also analyzed enzyme activities (arylsulfatase, β -glucosidase, acid phosphatase, urease) and enzymatic stoichiometry. CA2 exhibited the highest concentrations of Cd, Cu, and Mn in both periods, while Zn was highest in both CA1 and CA2. CA2 had higher values for all indices, indicating significant contamination. Compared with NFA, arylsulfatase activity was lower in cultivated

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s10661-024-12965-9>.

T. da Silva Martins · K. G. V. Garcia · M. G. da Silva · R. A. Bezerra · C. D. T. Filho · A. P. de Araujo Pereira · M. E. O. Escobar (✉)
 Department of Soil Science, Federal University of Ceará, Fortaleza, CE 60440-554, Brazil
 e-mail: mariaeugenia@ufc.br

T. da Silva Martins
 e-mail: thais.martins@hotmail.com

K. G. V. Garcia
 e-mail: kaiovieira@ufc.br

M. G. da Silva
 e-mail: mateusgui14@gmail.com

R. A. Bezerra
 e-mail: rodrigooallbe@gmail.com

C. D. T. Filho
 e-mail: crisanto@ufc.br

A. P. de Araujo Pereira
 e-mail: arthurprudencio@ufc.br

Y. J. A. B. da Silva · C. L. Boechat
 Department of Agronomy, Federal University of Piauí, Bom Jesus, PI 64900-000, Brazil
 e-mail: yurijacques@ufpi.edu.br

C. L. Boechat
 e-mail: cacioboechat@ufpi.edu.br

S. S. e. Serpa
 Department of Biology, Federal University of Ceará, Fortaleza, CE 60440-900, Brazil
 e-mail: sheillasserpa@hotmail.com

R. M. Cavalcante
 Institute of Marine Sciences, Federal University of Ceará, Fortaleza, CE 60165-081, Brazil
 e-mail: rivelino@ufc.br

Published online: 10 August 2024

Springer