Universidade Federal de Mato Grosso
ICET/FAET/FAMEV/IB/ICHS
Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos

ELISÂNGELA NASCIMENTO NOGUEIRA

PESTICIDAS E RECURSOS HÍDRICOS: VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO E AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO EM DOIS PÓLOS AGRÍCOLAS DE MATO GROSSO

Cuiabá
2011

ELISÂNGELA NASCIMENTO NOGUEIRA

PESTICIDAS E RECURSOS HÍDRICOS: VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO E AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO EM DOIS PÓLOS AGRÍCOLAS DE MATO GROSSO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos da Universidade Federal de Mato Grosso para obtenção do Título de Mestre em Recursos Hídricos.

Orientadora: Profª. Drª. Carolina Lourencetti

Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo Santos Silva Amorim

Cuiabá
2011

N778p
Nogueira, Elisângela Nascimento
Pesticidas e Recursos Hídricos: Validação de Método Analítico e Avaliação da Distribuição em Dois Pólos Agrícolas de Mato Grosso./ Elisângela Nascimento Nogueira. Cuiabá: UFMT, 2011.
116 fls.

Dissertação – Mestrado em Recursos Hídricos - UFMT.
Orientadora: Profª. Drª Carolina Lourencetti
Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo Santos Silva Amorim

1.Pesticidas. 2.Recursos Hídricos. 3.Cromatografia. I.Título.

CDU 504.4 : 556.1

FOLHA DE APROVAÇÃO

ELISÂNGELA NASCIMENTO NOGUEIRA

PESTICIDAS E RECURSOS HÍDRICOS: VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO E AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO EM DOIS PÓLOS AGRÍCOLAS DE MATO GROSSO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos da Universidade Federal de Mato Grosso para obtenção do Título de Mestre em Recursos Hídricos

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
Programa de Pós Graduação em Recursos Hídricos

Aprovada: 27 de abril de 2011.

Carolina Lourencetti
Profª. Drª. Carolina Lourencetti (presidente e orientadora)

Oscarlina
Profª. Drª. Oscarlina Lúcia dos Santos Weber (membro interno)

Nilva Ré Poppi
Profª. Drª. Nilva Ré Poppi (membro externo)

Dedico esta dissertação a Deus e aos meus pais,

pela vida abençoada que tenho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter chegado até aqui;

À Profª Drª Carolina Lourencetti por ter aceitado ser minha orientadora, desempenhado isso com paciência e dedicação e contribuído muito para a conclusão desse trabalho;

À Profª Drª Eliana Freire Gaspar de Carvalho Dores por ter despertado em mim a satisfação de estar desenvolvendo este estudo desde a monografia;

Ao Prof Dr. Ricardo Amorim Silva por ter aceitado fazer parte do meu trabalho como co-orientador;

Ao professor Ms. Alicio Alves Pinto por estar sempre presente quando precisei dele, desenvolvendo um trabalho primordial no meu estudo, as coletas das amostras de água;

Aos membros da banca de qualificação, Prof Dr. Ricardo Dalla Villa e Profª Dr. Oscarlina Lúcia dos Santos Weber pelas valiosas contribuições;

À Capes pela concessão da bolsa de mestrado, que muito me ajudou no decorrer deste trabalho, e à Fiocruz pela participação no projeto;

Ao meu amigo e namorado Luis Alberto que esteve presente em todos os momentos me apoiando e muito me ajudando ao longo desta caminhada;

Aos meus pais Rafael Ribeiro Nogueira e Maria Nascimento Nogueira, aos meus irmãos Rafael Ribeiro Nogueira Junior e Rosangela Nascimento Nogueira, pela ajuda nos momentos difíceis, pelo incentivo, amor, compreensão, paciência, e força que me deram para que eu pudesse chegar até aqui;

Enfim, a todas as pessoas que de alguma maneira contribuíram para a minha formação acadêmica e pessoal, deixo aqui meus sinceros agradecimentos.

“A mente que se abre a uma nova idéia

jamais voltará ao seu

tamanho original.”

Albert Einstein

RESUMO

Os municípios de Campo Verde e Lucas do Rio Verde (MT) são grandes produtores agrícolas (algodão, milho e soja) e consumidores de pesticidas. Uma vez aplicados, os pesticidas podem atingir diferentes compartimentos ambientais, como as águas, superficial e subterrânea que podem ser utilizadas para consumo humano. Este estudo teve como objetivo avaliar a distribuição de alguns pesticidas mais utilizados nesses dois municípios em amostras de águas superficial, subterrânea e de chuva coletadas no período de outubro de 2007 a maio de 2008. Dois métodos multirresíduo foram utilizados, destes um foi desenvolvido e validado para a determinação de oito pesticidas e três metabólitos em amostras de água, com base na extração em fase sólida (EFS) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/EM-SIM), e o outro foi um método já descrito na literatura que emprega SPE e cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a um detector de arranjo de diodos (CLAE/DAD). Os limites de detecção do método desenvolvido e validado variaram entre 0,02 e 0,17µg L^{-1}. Os dois métodos foram aplicados para a análise de 41 amostras de água superficial, 62 amostras de água subterrânea e 120 amostras de água de chuva coletadas nas áreas urbanas e rurais de Campo Verde e Lucas do Rio Verde. Potencial de contaminação dos recursos hídricos superficiais, subterrâneos e de chuva foi observado nos dois municípios, pela presença dos pesticidas atrazina, clorpirifós, α- e β-endossulfam, flutriafol, malationa, metolacloro, paration metílica e três metabólitos desetilatrazina-DEA, deiopropylatrazine-DIA, endossulfam sulfato nas matrizes analisadas (0,02 e 75,43µg L^{-1}), inclusive em áreas distantes dos pontos de aplicação. Em algumas amostras de água superficial e subterrânea, as concentrações dos pesticidas atrazina α-, β-endossulfam e o produto de degradação endossulfam sulfato ultrapassaram os valores estabelecidos pela legislação brasileira. A análise de componentes principais e a análise de agrupamento hierárquico forneceram informações sobre a distribuição dos pesticidas nos dois municípios, indicando os compostos e os locais de coleta das amostras que contribuem para explicar a variabilidade dos dados. Quando aplicada a um maior número de variáveis, incluindo além dos fluxos de precipitação, propriedades físicas e químicas e aplicação dos pesticidas, a ACP resultou em 3 fatores que juntos explicam 95,3% da variabilidade. Das 15 variáveis analisadas, somente os valores do tempo de meia-vida dos pesticidas não foi significativa entre os fatores.

Palavras-chave: pesticidas, recursos hídricos, cromatografia.

ABSTRACT

Campo Verde and Lucas do Rio Verde, Mato Grosso state, Brazil, are large farmers (cotton, corn and soybeans) and consumers of pesticides. Once applied, pesticides can achieve different environmental compartments, such as surface and groundwater that may be used for human consumption. This study aimed to evaluate the distribution of some pesticides commonly used in these two regions in surface water, groundwater and rainwater samples collected from October 2007 to May 2008. Two multi-residue methods were employed, one was developed and validated to determine eight pesticides and three metabolites based on solid phase extraction (SPE) and gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS-SIM), and the other was a method already described in the literature, which uses SPE and HPLC/DAD. Limits of detection of the validated method ranged from 0.02 to 0.17 $\mu g\ L^{-1}$. Both methods were employed to analyze 41 surface water samples, 62 groundwater samples and 120 rainwater samples collected in the urban and rural areas of Campo Verde and Lucas do Rio Verde. Potential of contamination of the analyzed matrices was observed in the region, taking into account the presence of atrazine, chlorpyrifos, α- and β-endosulfan, flutriafol, malathion, metolachlor, parathion methyl and three metabolites DEA-deethylatrazine, DIA-deiopropylatrazine and endosulfan sulfate in the analyzed samples (0.02 e 75.43 $\mu g\ L^{-1}$), including sites far from pesticides application. Levels of atrazine α- and β-endosulfan and endosulfan sulfate in some surface and groundwater samples exceeded the values established by Brazilian legislation for these matrices. Principal component analysis and hierarchical cluster analysis provided information about the pesticides distributions in the studied sites, indicating the compounds and the sampling sites which contribute to explain data variance. When applied to a higher number of variables, including besides the pesticides deposition rates, chemical and physical properties and the amount applied, PCA resulted in 3 factor explaining 95.3% of data variance. Considering the 15 variables analyzed, just pesticides half-life values did not contributed to these factors.

Keywords: pesticides, water resources, chromatography.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Dinâmica dos pesticidas no ambiente. 19
Figura 2 - Critérios de avaliação do método de GOSS 37
Figura 3 - Estado de Mato Grosso e os municípios de estudo. 39
Figura 4 - Estruturas químicas dos herbicidas estudados. 43
Figura 5 - Estruturas químicas dos fungicidas estudados. 43
Figura 6 - Estruturas químicas dos inseticidas estudados 44
Figura 7 – Representação esquemática do método analítico para determinação de resíduos de pesticidas em água por CLAE/DAD. 48
Figura 8 - Representação esquemática do método analítico para determinação de resíduos de pesticidas em água por CG/EM-SIM. 50
Figura 9 – Localização dos pontos de coleta das amostras em Campo Verde. 52
Figura 10 – Localização dos pontos de coleta das amostras em Lucas do Rio Verde. 54
Figura 11 - Esquema do coletor de deposição atmosférica total. 56
Figura 12 - Cromatogramas CG/EM: (A) Solução padrão (20µg L^{-1}); (B) Amostra fortificada (18µg L^{-1}); (C) Amostra controle (testemunha). 62
Figura 13 - Precipitação média mensal de Campo Verde e Lucas do Rio Verde no período estudado. 65
Figura 14 - Concentração dos pesticidas em amostras de água superficial em Campo Verde. 66
Figura 15 - Pesticidas em amostras de água subterrânea em Campo Verde. 68
Figura 16 – Concentração dos pesticidas em amostras de água de chuva em Campo Verde. . 71
Figura 17 - Concentração dos pesticidas em amostras de água superficial em Lucas do Rio Verde. 75
Figura 18 - Concentração dos pesticidas em amostras de água subterrânea em Lucas do Rio Verde. 78
Figura 19 - Concentração dos pesticidas em amostras de água de chuva em Lucas do Rio Verde. 80
Figura 20 – Gráfico de pesos das variáveis para os três fatores. 84
Figura 21 - Dendograma do agrupamento das variáveis nos pontos de coleta de Lucas do Rio Verde e Campo Verde. 85
Figura 22 - Gráfico de pesos das variáveis para os três fatores. 88
Figura 23 – Gráfico de pesos das variáveis para os dois primeiros fatores. 89
Figura 24 - Dendograma mostrando o agrupamento dos pontos de coleta de Campo Verde e Lucas do Rio Verde. 90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação toxicológica dos pesticidas em função do DL50. 18
Tabela 2 - Influência da pressão de vapor no transporte de pesticidas. 23
Tabela 3 - Concentrações máximas permitidas para pesticidas em água de acordo com as legislações brasileiras e americana e a Organização Mundial da Saúde. 25
Tabela 4 - Pesticidas estudados em águas superficial e subterrânea no Brasil. 27
Tabela 5 - Pesticidas estudados em água de chuva no mundo. 29
Tabela 6 - Propriedades dos pesticidas consideradas em cada método estudado. 36
Tabela 7 - Classificação do potencial de lixiviação dos pesticidas para os índices de GUS e LIX e critérios de *screening* da EPA e de contaminação de água superficial para o método de GOSS. 38
Tabela 8 - Consumo de pesticidas na agropecuária nos municípios de Campo Verde e Lucas do Rio Verde em 2007 e 2008 (INSTITUTO DE DEFESA AGROPECUÁRIA DE MATO GROSSO, 2009). 40
Tabela 9 - Propriedades físicas e químicas dos pesticidas estudados. 45
Tabela 10 - Limites de detecção e quantificação do método para determinação dos pesticidas por CLAE/DAD (CARBO et al., 2008). 49
Tabela 11 - Pesticidas estudados e seus íons correspondentes monitorados por CG/EM-SIM. 51
Tabela 12 - Identificação dos pontos de coleta das amostras de água em Campo Verde. 53
Tabela 13 - Identificação dos pontos de coleta das amostras de água em Lucas do Rio Verde. 55
Tabela 14 - Intervalo de trabalho, linearidade e limites de detecção e quantificação do equipamento (CG/EM). 60
Tabela 15 - Eficiência, precisão e exatidão, do método proposto. 61
Tabela 16 – Limites de detecção e de quantificação do método proposto. 63
Tabela 17 - Resultado individual da avaliação de risco dos pesticidas estudados. 64
Tabela 18 – Concentração, intervalo de concentração e frequência de detecção dos pesticidas encontrados em água superficial de Campo Verde. 67
Tabela 19 - Concentração média, mediana, intervalo de concentração e frequência de detecção dos pesticidas encontrados em água subterrânea de Campo Verde. 69
Tabela 20 – Fluxo de deposição úmida dos pesticidas encontrados em água de chuva de Campo Verde no período de novembro de 2007 a maio de 2008. 72
Tabela 21 - Intervalo de concentração, porcentagem de detecção e aplicação dos pesticidas estudados em Campo Verde. 74
Tabela 22 - Concentração média, mediana, intervalo de concentração e porcentagem de detecção dos pesticidas encontrados em água superficial de Lucas do Rio Verde. 77
Tabela 23 - Concentração média, mediana, intervalo de concentração e porcentagem de detecção dos pesticidas encontrados em água subterrânea de Lucas do Rio Verde. 77
Tabela 24 - Fluxo de deposição úmida dos pesticidas encontrados em água de chuva de Lucas do Rio Verde no período de novembro de 2007 a maio de 2008. 81
Tabela 25 - Faixa de concentração, porcentagem de detecção e aplicação dos pesticidas estudados em Lucas do Rio Verde. 82

Tabela 26 – Matriz de correlação das substâncias avaliadas. 83
Tabela 27 – Pesos das variáveis analisadas para os três fatores principais mais significantes (autovalores > 1). 83
Tabela 28 - Matriz de correlação das substâncias avaliadas e suas respectivas propriedades físicas e químicas e quantidade aplicada. 86
Tabela 29 - Pesos das variáveis analisadas para os três fatores principais mais significantes (autovalores > 1). 87

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 13

2. OBJETIVO GERAL 15

2.1 Objetivos Específicos 15

3. REVISÃO DA LITERATURA 16

3.1. Pesticidas: Considerações Gerais 16

3.2. Efeito dos Pesticidas à Saúde Humana 17

3.3. Distribuição dos Pesticidas no Ambiente 18

3.3.1. Sorção 20

3.3.2. Lixiviação 21

3.3.3. Escoamento superficial 21

3.3.4. Degradação 22

3.3.5. Volatilização e transporte na atmosfera 22

3.4. Legislação sobre Pesticidas nos Recursos Hídricos 24

3.5. Pesticidas e sua Presença nos Recursos Hídricos 25

3.6 Análise de Resíduos de Pesticidas em Água: Metodologia e Validação 32

3.7 Critérios e Índices de Avaliação do Potencial de Contaminação de Águas Superficial e Subterrânea por Pesticidas 35

4. MATERIAL E MÉTODOS 39

4.1. Área de Estudo 39

4.1.1. Campo Verde 41

4.1.2. Lucas do Rio Verde 41

4.2. Pesticidas de Interesse para o Estudo 42

4.2.1. Herbicidas 42

4.2.2. Fungicidas 43

4.2.3. Inseticidas 43

4.3. Determinação de Resíduos de Pesticidas em Água 45

4.3.1. Reagentes e Equipamentos 46

4.3.2. Lavagem de vidrarias 47

4.3.3. Preparo das soluções padrão 47

4.3.4. Procedimento de extração de pesticidas em água e quantificação por CLAE/DAD 47
4.3.5. Procedimento de extração de pesticidas em água e quantificação por CG/EM 49
4.4. Coleta das Amostras de Água 51
4.4.1. Coleta de deposição atmosférica total 56
4.4.2. Coleta de água superficial 56
4.4.3. Coleta de água subterrânea 56
4.4.4. Tratamento e armazenamento das amostras 57
4.5. Análise dos Dados e Estatística 57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 59
5.1. Validação do Método Proposto para Determinação de Resíduos de Pesticidas por CG/EM 59
5.1.1 Linearidade, limite de detecção e de quantificação do equipamento 59
5.1.2 Exatidão e Precisão 60
5.1.3 Seletividade 61
5.1.4 Limites de detecção e de quantificação do método proposto 62
5.2 Avaliação do Potencial de Contaminação de Águas Superficial e Subterrânea por pesticidas 63
5.3 Distribuição de Pesticidas em Amostras de Água Superficial, Subterrânea e de Chuva de Campo Verde e Lucas do Rio Verde 65
5.3.1 Distribuição de pesticidas em amostras de água em Campo Verde 66
5.3.2 Distribuição de pesticidas em amostras de águas em Lucas do Rio Verde 75
5.4 Análise de Componentes Principais e Análise de Agrupamento 82
6. CONCLUSÕES 91
7. SUGESTÕES 92
8. REFERÊNCIAS 93
ANEXO A – Curvas analíticas e linearidade do equipamento. 108
ANEXO B – Concentração dos pesticidas em água superficial, subterrânea e de chuva por data de coleta em Campo Verde. 110
ANEXO C - Concentração dos pesticidas em água superficial, subterrânea e de chuva por data de coleta em Lucas do Rio Verde. 113

1. INTRODUÇÃO

Os pesticidas são compostos utilizados em grandes quantidades nas atividades agrícolas e o Brasil é um dos países que mais os consomem devido às grandes áreas destinadas a esse tipo de atividade. O uso desses insumos é importante para o desenvolvimento da agricultura, sendo os mesmos um dos principais fatores contribuintes para a elevada produtividade das plantações, juntamente com a modernização e mecanização do setor agrícola.

O uso intensificado desses compostos tem aumentado as pesquisas direcionadas ao entendimento do seu destino no ambiente e dos seus efeitos adversos em organismos não-alvo, como seres humanos e animais. A entrada de pesticidas nos diferentes compartimentos ambientais inclui os meios diretos de aplicação intencional, para o controle de ervas daninhas, pragas e doenças, e os indiretos, como as perdas durante a aplicação. Antes de alcançar os organismos alvo, os pesticidas podem sofrer degradação fotoquímica, serem dispersos pela ação dos ventos por deriva e atingir os recursos hídricos, solo e vegetação por deposição úmida ou seca. No solo, os pesticidas podem ser degradados, sorvidos ou transportados pela água das chuvas para os corpos d'água superficial, por escoamento superficial, e para os aquíferos freáticos por lixiviação.

Os recursos hídricos são de fundamental importância para o funcionamento dos ecossistemas, sendo também fontes de água potável. Entretanto, o intensivo uso de pesticidas pode causar sérios riscos de contaminação das águas superficiais e subterrâneas tornando-as impróprias para o consumo.

O consumo de pesticidas difere entre as várias regiões do país, em função da diversidade de atividades agrícolas intensivas e tradicionais, tendo o consumo, no Centro Oeste, aumentado nas décadas de 70 e 80, devido à ocupação dos Cerrados.

A contaminação dos recursos hídricos por pesticidas em regiões agrícolas é preocupante, devido ao elevado consumo desses compostos em vários períodos durante o ano. Esse fato, juntamente com o transporte de pesticidas pela atmosfera, motivou este estudo que

buscou avaliar se os recursos hídricos dos municípios de Campo Verde e Lucas do Rio Verde, dois pólos agrícolas de Mato Grosso, estão sendo contaminados por pesticidas usados na agricultura e se há dispersão de pesticidas para áreas distantes do local de aplicação – presença de pesticidas em água de chuva.

Este trabalho foi um subprojeto da pesquisa "Avaliação do risco à saúde humana decorrente do uso de agrotóxicos na agricultura e pecuária na região Centro-Oeste" (CNPq nº 555193/2006-3), finalizada em junho de 2010, que buscou caracterizar os pesticidas a que estão expostos à população e o ambiente em Lucas do Rio Verde e Campo Verde - MT analisando água, ar, leite humano, urina e sangue (MOREIRA et al., 2010).

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo foi avaliar a distribuição dos pesticidas mais utilizados nas culturas de soja e algodão em águas superficial, subterrânea e de chuva, em um ano hidrológico, nos municípios de Lucas do Rio Verde e Campo Verde, Mato Grosso.

2.1 Objetivos Específicos

- Validar um método multirresíduo para a determinação de pesticidas em água por extração em fase sólida e identificação e quantificação por CG-EM;
- Avaliar a distribuição de alguns pesticidas em amostras de água de chuva nas áreas urbana e rural dos municípios de Campo Verde e Lucas do Rio Verde;
- Avaliar padrões de contaminações nas matrizes de água pluvial utilizando análise estatística multivariada, análise de componentes principais e agrupamento hierárquico (clusters).

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Pesticidas: Considerações Gerais

Os pesticidas são substâncias destinadas a prevenir, destruir, repelir ou mitigar qualquer praga ou planta daninha (ARIAS-ESTEVES et al., 2008). De acordo com o Decreto 4.074 de 04 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei 7.802, de 11 de julho de 1989, vigente no Brasil, agrotóxicos e produtos afins são os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; e também substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 2002).

Embora a legislação brasileira utilize o termo agrotóxico, o termo pesticida foi adotado neste estudo considerando o seu maior uso pela comunidade científica.

Esses compostos químicos sintéticos são divididos em classes conforme o seu alvo de intervenção. Os maiores grupos são os inseticidas, herbicidas e fungicidas, mas existem também os rodenticidas, moluscocidas, acaricidas, entre outros. Podem ser classificados também devido a sua estrutura química: organoclorados, organofosforados, triazinas, carbamatos, piretróides, organonitrogenados, benzimidazóis, entre outros.

Os pesticidas organoclorados pertencentes à primeira geração apresentam propriedades físicas e químicas que lhes confere alta persistência e bioacumulação em sedimentos e organismos vivos. Devido à essas propriedades, diversos pesticidas organoclorados foram banidos de muitos países e são classificados como poluentes orgânicos persistentes (POPs) (JONES; VOOGT, 1999). No Brasil, a comercialização, o uso e a

distribuição de alguns pesticidas organoclorados destinados à agropecuária foram proibidos pela Portaria nº 329/1985 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento.

Embora os organoclorados ainda sejam consumidos e comercializados para controle da malária em alguns países, como o DDT, essa classe de pesticidas vem sendo substituída por moléculas com menor toxicidade e persistência. No entanto, a maior solubilidade em água e menor persistência tornam essas moléculas mais móveis no ambiente e os produtos de degradação formados podem ser mais tóxicos do que o composto de origem (ALEGRIA; SHAW, 1999). Assim, esses compostos também podem apresentar riscos potenciais para a saúde humana e para o ambiente (SHUKLA et al., 2006).

3.2. Efeito dos Pesticidas à Saúde Humana

Os seres humanos estão expostos aos pesticidas pela ingestão, inalação e absorção dérmica e seus efeitos adversos dependem das suas propriedades físicas e químicas, do tipo e da intensidade da exposição dos indivíduos e da susceptibilidade da população exposta (DELGADO; PAUMGARTTEN, 2004; VEIGA et al., 2006).

Embora a pesquisa brasileira sobre o impacto do uso de pesticidas sobre a saúde humana tenha crescido nos últimos anos, ainda é insuficiente para conhecer a extensão da exposição ocupacional e a dimensão dos danos à saúde decorrentes do uso intensivo desses compostos (FARIA; FASSA; FACCHINI, 2007).

A toxicidade aguda da maioria dos pesticidas é expressa em termos do valor da Dose Média Letal (DL_{50}) por via oral, apresentada em miligramas do produto tóxico por quilo de peso vivo necessários para matar 50% de ratos e outros animais testes. Assim, para fins de prescrição das medidas de segurança contra riscos para a saúde humana, os produtos são enquadrados em função do DL_{50}, inerente a cada um deles (Tabela 1).

Tabela 1 - Classificação toxicológica dos pesticidas em função do DL50.

Classe toxicológica	Descrição	Faixa indicativa de cor
I	Extremamente tóxico (DL_{50} < 50mg kg^{-1} de peso vivo)	Vermelho vivo
II	Muito tóxico (DL_{50} – 50 a 500mg kg^{-1} de peso vivo)	Amarelo intenso
III	Moderadamente tóxico (DL_{50} – 500 a 5000mg kg^{-1} de peso vivo)	Azul intenso
IV	Pouco tóxico (DL_{50} > 5000mg kg^{-1} de peso vivo)	Verde intenso

Fonte: Agência Nacional De Vigilância Sanitária, 1992.

Para as intoxicações crônicas, que ocorrem por exposição humana em circunstâncias ocupacional ou ambiental (água, alimentos e ar contaminado), citam-se os seguintes agravos à saúde relacionados a vários tipos e classes de pesticidas, neurotoxidade, mutagenicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade e desregulação endócrina (KOIFMAN, 2002; COCCO, 2002; GRISÓLIA, 2005).

3.3. Distribuição dos Pesticidas no Ambiente

A avaliação do comportamento dos pesticidas no ambiente é complexa, considerando os diversos fatores que podem interferir na sua dinâmica, tais como, temperatura, precipitação, radiação solar, ventos, tipo de solo, topografia, vegetação existente, práticas de manejo e propriedades físicas e químicas dos pesticidas, como pressão de vapor, solubilidade em água e tempo de meia vida (HAPEMAN et al., 2003). É importante ressaltar que, em alguns casos, menos de 0,1% da quantidade dos pesticidas aplicados alcançam o alvo, enquanto que o restante (99,9%) tem potencial para se mover para outros compartimentos ambientais, como atmosfera, solo e recursos hídricos (YOUNOS, 1988).

A partir do momento em que o pesticida é inserido no ambiente, ele pode sofrer processos de transformação já na atmosfera (degradação fotoquímica) e também pode ser transportado para áreas distantes do local de aplicação devido à deriva. Do ponto de aplicação, eles podem ser mobilizados pelas partículas do solo e transportados para os corpos d'águas superficiais, representando assim uma ameaça para o ambiente aquático (WITTMER, et al., 2010).

Na atmosfera, os pesticidas podem estar presentes na fase gasosa, adsorvido na superfície das partículas sólidas ou dissolvido em gotículas de água (GRYNKIEWICZ et al., 2001). Os mesmos podem retornar ao solo, recursos hídricos superficiais e vegetação pela deposição seca de partículas ou deposição úmida por precipitação. Na água de chuva, eles podem atingir os ambientes aquáticos e terrestres, causando danos ecotoxicológicos e toxicológicos. Assim, a precipitação pode ser responsável tanto pela redução da carga atmosférica de poluentes, bem como pela contaminação dos compartimentos que recebem esse material (solo, água, vegetação) (MALIK; SINGH; SINGH, 2007).

A dinâmica dos pesticidas no solo é governada por processos de retenção, transformação e transporte e pela interação entre eles. Além da variedade de processos envolvidos no comportamento dos pesticidas, muitos fatores podem afetar a cinética desses processos (SPADOTTO; FILIZOLA; GOMES, 2001). Assim, no solo, os pesticidas podem ser degradados pelos microrganismos, podem ser sorvidos às partículas do solo ou com a ação das chuvas, lixiviar pelo perfil do solo até atingir as águas subterrâneas ou atingir as águas superficiais devido ao processo de escoamento superficial (Figura 1). A deposição seca, que apesar de ser em menor quantidade do que a deposição úmida, também contribui para a entrada de pesticidas nos recursos hídricos superficiais (WAITE, 1999).

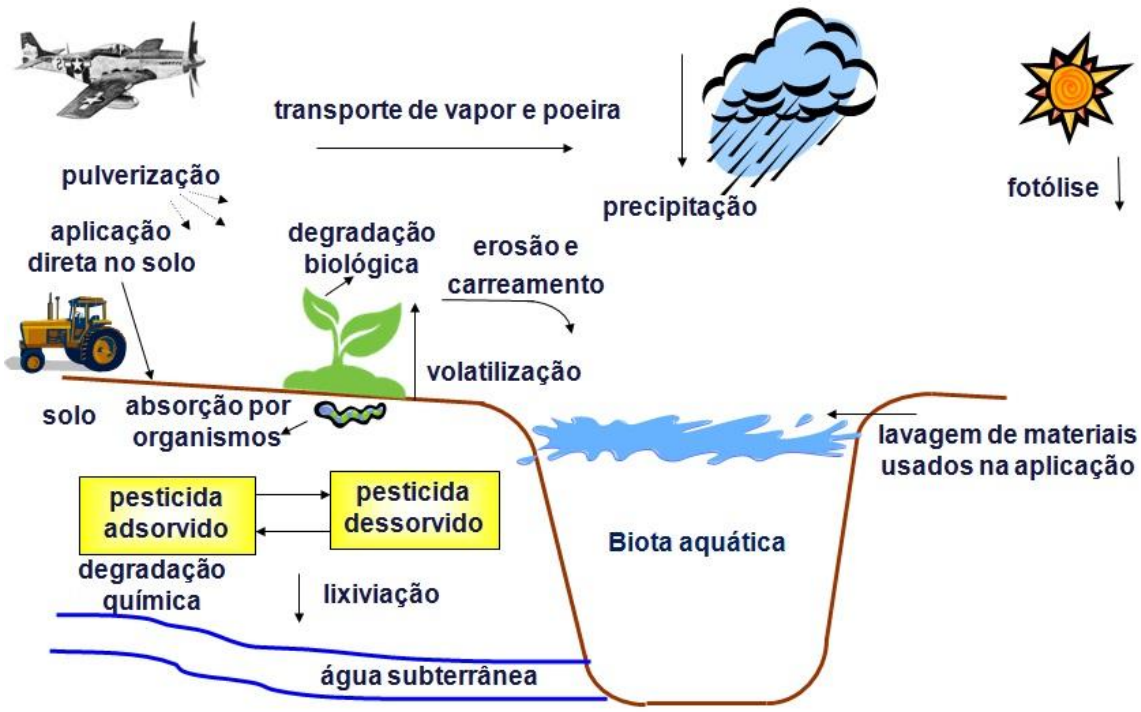


Figura 1 - Dinâmica dos pesticidas no ambiente.
Fonte: Adaptado de Dores e De-Lamonica-Freire, 1999.

Alguns dos principais processos responsáveis pela retenção, transformação e transporte de pesticidas no ambiente são descritos a seguir.

3.3.1. Sorção

O termo sorção é utilizado para descrever o processo de retenção de moléculas orgânicas às partículas sólidas, pelo fato de não saber se está ocorrendo o fenômeno de adsorção, absorção, precipitação ou partição hidrofóbica (BOUCHARD et al., 1989).

A sorção de pesticidas pelos constituintes do solo controla a quantidade dessas moléculas presentes na solução do solo e influencia na sua persistência, mobilidade e biodisponibilidade no meio (SOUZA; BOEIRA; GOMES, 2000).

O processo de sorção é dependente principalmente das características químicas do pesticida, das propriedades do solo como um todo e de seus constituintes individualmente, como conteúdo e tipo de matéria orgânica, argilas, óxidos e pH da solução do solo (TRAGHETTA et al., 1996; WAUCHOPE et al., 2002).

A avaliação da sorção é feita normalmente por meio da estimativa do coeficiente de sorção (K_d) (L kg^{-1}) determinado pela relação entre as concentrações dos pesticidas em solução (C_{sol}) e aquelas sorvidas ao solo (K_s) ($K_d = C_s/C_{sol}$) após o período de equilíbrio. Ás vezes, o K_d não é suficientemente exato para descrever a sorção de um pesticida em uma faixa mais ampla de concentrações, sendo portanto descritas por isotermas após determinação do K_d em diferentes concentrações iniciais do pesticida em solução.

O fato do teor de carbono orgânico ser, aparentemente, o melhor parâmetro isolado para o teor de carbono orgânico do solo, levou à definição do coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico, K_{oc} [$K_{oc} = (K_d/C_{org}).100$] (SILVA; FAY, 2004). Assim, o Koc para um determinado pesticida seria essencialmente independente do tipo de solo (WAGENET; RAO, 1990).

Os valores de K_d são inerentes à combinação das características químicas e físicas do solo e da concentração utilizada para o pesticida em questão. O K_{oc}, por sua vez, permite a comparação da sorção entre diferentes solos e é o coeficiente mais utilizado em métodos de classificação da mobilidade e em modelos de simulação do comportamento de pesticidas no solo (OLIVEIRA, 2001; PRATA; LAVORENTI, 2002).

3.3.2. Lixiviação

A lixiviação refere-se ao movimento de uma substância com a água que se move pelo perfil do solo. Esse processo está intimamente relacionado com o conteúdo de matéria orgânica e argila do solo, solubilidade da substância e a quantidade de água do solo ou aplicada ao solo. Segundo Carter (2000), o transporte de pesticidas por lixiviação pode chegar a 1% da dose aplicada e, em casos excepcionais a 5%.

Devido à possibilidade de infiltração até camadas mais profundas do solo, atingindo assim o lençol freático (SCORZA, 2007), a lixiviação tem sido apontada como a principal causadora da contaminação da água subterrânea (FLURY, 1996). Esse movimento pode ocorrer pela percolação das moléculas no solo ou pelas fraturas de solos e rochas (FILIZOLA et al., 2002).

De uma forma geral, há maior lixiviação quando as substâncias têm maior solubilidade em água (GUIMARÃES, 1987) e menor sorção às partículas do solo.

Além das propriedades físicas e químicas dos pesticidas, as propriedades do solo e do aquífero, tais como, textura, estrutura e quantidade de matéria orgânica, e fatores climáticos, como índice pluviométrico e temperatura da região, exercem influência sobre a lixiviação de pesticidas.

3.3.3. Escoamento superficial

A movimentação dos pesticidas ao longo da superfície do solo, juntamente com o carreamento da água de chuva até a superfície das águas dos rios, lagos e terrenos de menor declividade, é conhecido como escoamento superficial. Esse processo tem sido considerado como um dos principais meios de contaminação de rios e lagos (GAYNOR et al., 1992; LERCH; BLANCHARD, 2003), podendo também contaminar as águas subterrâneas nas áreas de recarga (SILVA; FAY, 2004).

Esse tipo de transporte é influenciado pela taxa de aplicação dos pesticidas, pelas propriedades físicas e químicas das moléculas e do solo (PRATA; LAVORENTI, 2002), sendo a solubilidade em água e o K_{oc} propriedades importantes que influenciam esse processo.

3.3.4. Degradação

A degradação de um pesticida é um processo que consiste em desdobrar sua estrutura molecular em componentes menores ou mais simples por meio bióticos ou abióticos. Esses subprodutos tendem a diminuir a toxicidade da molécula do pesticida, embora possa, ocasionalmente, resultar em componentes mais tóxicos que o composto original (CORRÊA, 2005). No solo, esse processo pode acontecer por via química, por via microbiológica e por fotodegradação. A primeira ocorre devido às diversas reações como hidrólise, oxidação e redução. A segunda ocorre quando os microrganismos do solo consomem ou quebram as moléculas dos pesticidas, e a terceira, fotodegradação, consiste na quebra da molécula pela ação da radiação (fotólise) (WOLFE, 1990).

A matéria orgânica é um importante fator que interfere na degradação biológica dos pesticidas contidos no solo. A mesma pode favorecer a degradação quando servindo de fonte de energia para microrganismos degradadores de pesticidas ou desfavorecê-la, indisponibilizando os mesmos devido à interação pesticidas – matéria orgânica (KHAN; BEHKI, 1990). A temperatura e a radiação solar estão entre os fatores físicos que propiciam aumento na degradação dos pesticidas no ambiente (MARCONDES, 2001).

A degradação é avaliada de acordo com o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) dos pesticidas, medida do tempo necessário para que a concentração do pesticida seja reduzida à metade de seu valor original (PLESE et al., 2005). Não existe um valor único para a meia-vida de pesticidas e sua determinação é fortemente influenciada pelas condições ambientais (solo, local, clima, atividade biológica, entre outras).

O valor do $t_{1/2}$ é fortemente influenciado pelas condições ambientais como solo, clima, atividade biológica, entre outras. Assim, o tempo de meia vida para um composto não é constante. A maioria dos dados sobre $t_{1/2}$ dos pesticidas, reportados na literatura, foi determinada em países de clima temperado, não sendo, portanto, diretamente aplicável a países de clima tropical (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 1999).

3.3.5. Volatilização e transporte na atmosfera

Durante e após a aplicação dos pesticidas, os mesmos podem volatilizar-se, passar para a forma de vapor, e atingir locais distantes do ponto de aplicação devido ao transporte pela atmosfera (GIL; SINFORT, 2005).

O potencial de volatilização de um pesticida geralmente pode ser estimado pelas suas propriedades químicas, como a estrutura, o peso molecular e, principalmente, a pressão de vapor (Pv). A pressão de vapor é a pressão exercida por um vapor em equilíbrio com um líquido, a uma determinada temperatura. Assim, quanto maior a pressão de vapor, mais provável que um líquido se vaporize.

A pressão de vapor tem forte dependência, normalmente não linear, da temperatura, e em função disso, são encontrados diferentes valores de volatilização para uma mesma molécula. Isso explica as maiores perdas por volatilização em regiões de clima tropical quando comparado aos de clima temperado (SILVA; FAY, 2004). A influência da pressão de vapor no transporte de pesticidas é demonstrada na Tabela 2.

Tabela 2 - Influência da pressão de vapor no transporte de pesticidas.

Compostos com baixa pressão de vapor	Menor transporte	< Mobilidade Atmosférica < Volatilização > Persistência
Compostos com alta pressão de vapor	Maior transporte	> Mobilidade Atmosférica > Volatilização < Persistência

Fonte: SILVA; FAY, 2004.
$Pv < 1 \times 10^{-6}$mPa = não volátil. 1×10^{-4}mPa < Pv > 1×10^{-6}mPa = volatilidade intermediária. $Pv > 1 \times 10^{-4}$mPa = volátil.

Outra propriedade importante que regula a volatilidade dos pesticidas é a constante da Lei de Henry (K_H) (JURY et al., 1984), que controla sua taxa de troca por meio da interface ar-água (SCHREITMULLER; BALLSCHMITER,1995; ALTSCHUH et al., 1999; BRENNAN et al., 1998).

Na atmosfera, o tempo de vida dos pesticidas é apenas influenciado pela sua taxa de remoção por deposição seca e úmida e também por reações fotoquímicas com o O_3 e radicais OH· presentes na mesma. Como resultado de todos esses processos, pesticidas com diferentes propriedades entram na atmosfera em quantidades diversas e são removidos em taxas variadas. Por esse motivo, cada composto tem tempo de residência atmosférica e distâncias de transporte distintas (VAN PUL, 1998).

Quando sofre deposição úmida, a concentração real de um pesticida na água de chuva não depende apenas das propriedades da molécula e das condições meteorológicas do local, mas da distribuição geográfica, da quantidade e forma de aplicação e do tipo de superfície sobre a qual é aplicado (ASMAN, 2005). A avaliação da distribuição de pesticidas na

atmosfera é de fundamental importância, pois esse é um meio de dispersão dos pesticidas para regiões distantes da área de aplicação (SANTOS, 2011).

3.4. Legislação sobre Pesticidas nos Recursos Hídricos

Diversas leis no Brasil tratam de recursos hídricos definindo os usos e proteção em cada região brasileira por meio das Constituições Federal e Estadual, leis federais, estaduais e municipais. Não é por falta de legislação que os recursos hídricos estão cada vez mais sendo degradados, mas sim pelo não cumprimento das medidas de proteção e pouca fiscalização.

Os pesticidas são potenciais contaminantes dos recursos hídricos. Em áreas agrícolas, esses compostos são uma preocupação ainda maior devido à exposição das águas, tanto superficiais quanto subterrâneas, ao elevado uso destes compostos.

As legislações vigentes no Brasil, estipulando valores máximos permissíveis para pesticidas em água (Tabela 3), contemplam algumas moléculas com registro para o uso no país. A Portaria nº. 518 de 2004 do Ministério da Saúde estabelece os procedimentos e as responsabilidades, relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências (BRASIL, 2004). A Resolução nº. 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências (BRASIL, 2005). A Resolução nº. 396 de 2008, também do Conselho Nacional do Meio Ambiente, dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento da águas subterrâneas e dá outras providências (BRASIL, 2008).

Além das legislações brasileiras, na Tabela 3 são apresentados valores recomendados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) e definidos pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos para pesticidas em água de consumo humano.

Tabela 3 - Concentrações máximas permitidas para pesticidas em água de acordo com as legislações brasileiras e americana e a Organização Mundial da Saúde.

Pesticidas	Portaria n° 518/2004[1]	Resolução nº 357/ 2005[2]	Resolução nº 396/2008[3]	EPA 2000[4]	OMS 2008[5]
			$\mu g\ L^{-1}$		
Aldicarbe	n.c.	n.c.	10	n.c.	10
Atrazina	2	2	2	3	2
Carbofurano	n.c.	n.c.	7	40	7
Clorpirifós	n.c.	n.c.	30	n.c.	30
Endossulfam (α + β + sulfato)	20	0,056	20	n.c.	n.c.
Malationa	n.c.	0,1	190	n.c.	n.c.
Metolacloro	10	10	10	n.c.	10
Permetrina	20	n.c.	20	n.c.	300
Trifluralina	20	0,2	20	n.c.	20

[1]Ministério da Saúde. Portaria n° 518, de 25 de março de 2004; [2]Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005; [3]Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 396 de 03 de abril de 2008; [4]EPA - National Primary Drinking Water Regulations; [5]OMS - Guidelines for drinking-water quality: Recomendations; n.c.: não contemplado.

A Comunidade Européia, empregando o princípio da precaução, não restringe o número de pesticidas e outras substâncias tóxicas em água potável (COMUNIDADE EUROPÉIA, 1998) e estipula limites máximos de concentração para substâncias individuais (0,1µg L^{-1}) e soma total (0,5µg L^{-1}). Ressalta-se ainda que a legislação brasileira e regulamentações citadas não contemplam todos os compostos estudados neste trabalho.

3.5. Pesticidas e sua Presença nos Recursos Hídricos

Um elevado número de princípios ativos com natureza química diversificada tem sido utilizado para fins agrícolas em todo o mundo. Devido ao uso generalizado e aos processos que controlam a dinâmica dos pesticidas no ambiente, diversos de seus resíduos têm sido determinados em matrizes ambientais, como solo, água e ar (ALBANIS, et al., 1998; COUPE et al., 2000; SHUKLA et al., 2006).

Os recursos hídricos agem como integradores dos processos biogeoquímicos de qualquer região. Sendo assim, quando os pesticidas são aplicados, particularmente na agricultura, os recursos hídricos, sejam superficiais ou subterrâneos, são seus principais destinos (RIBEIRO et al., 2008).

A dispersão de pesticidas no meio hídrico é demonstrada e discutida em estudos realizados em diversos países como Canadá, Estados Unidos e França (TISSEAU et al., 1996; COUPE et al., 2000; AULAGNIER; POISSANT, 2005; MAST et al., 2007; MILLET et al., 1997, AZIZULLAH et al., 2011).

Embora a legislação brasileira contemple alguns pesticidas entre os parâmetros de qualidade de água que devem ser avaliados, a determinação desses compostos ainda não é sistemática em diversos Estados. Os estudos desenvolvidos por grupos de pesquisa de universidades e instituições de pesquisa são limitados a poucas moléculas, tendo em vista à grande diversidade de princípios ativos com registro atual para uso no país. A periodicidade das coletas e as áreas abrangidas também são limitadas, considerando a quantidade de pesticidas que são comercializados e a grande extensão de área destinada à agricultura. Entretanto, esses estudos são importantes para alertar sobre o risco de contaminação dos recursos hídricos por pesticidas e fornecer subsídios para órgãos gestores competentes.

Uma descrição detalhada dos estudos brasileiros que analisaram pesticidas em água superficial e subterrânea de distintos Estados, como Goiás, São Paulo, Minas Gerais, Mato Grosso, Maranhão, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul e Santa Catarina é apresentada (Tabela 4). Entre os pesticidas estudados, estão alguns organoclorados, cujo uso já foi proibido no país, e outros princípios ativos com registro atual para uso.

Tabela 4 - Pesticidas estudados em águas superficial e subterrânea no Brasil.

Pesticidas e metabólitos	Procedimento Analítico	Matriz	Nº de pesticidas monit./detect.	Níveis (µg L^{-1})	Local	Referência
α- e γ-HCH, p'p-DDE, o'p-DDT, p'p-DDT, p'p-DDD, aldrin, dieldrin, α- e β-endossulfam, endossulfam sulfato	CG/DCE	Sup.	13/1	0,001–0,052	Brasília (GO)	Caldas et al. (1999)
tebutiurom.	CLAE/UV	Sub.	1/1	>0,01–< 0,1	Ribeirão Preto (SP)	Gomes et al., (2001)
aldicarbe, aldicarbe sulfóxido, aldicarbe sulfona, carbofurano, metomil, 3-hidroxicarbofurano, carbaril, metiocarbe, oxamil, propoxur	EFS CLAE/UV	Sup.	10/3	0,070–2,550	Pará de Minas (MG)	Parreira et al. (2001)
clorpirifós, endossulfam, parationa metílica, captana, clorotalonil, dicofol, λ-cialotrina, trifluralina	EFS CG/DCE	Sup.	10/6	0,200–5,660	Guaíra (SP)	Filizola et al. (2002)
atrazina, simazina, trifluralina, desetilatrazina, metolacloro, metribuzim, fenitrotiona, γ-HCH, malationa, acifluorfem, alacloro, ametrina, clorotalonil, clorimuron-etílico, cianazina-ciflutrina-cialotrina, cipermetrina, 2,4-D, DDE, DDT, deltametrina, dimetoato, ditalinfós, diuron, glifosato, heptacloro, metomil, monocrotofós, dicloreto de paraquate, parationa, permetrina, profenofós, quitoseno, tebuconazol, teflubenzurom, terbutilazina, triazofós, carbaril, clorotalonil, clorpirifós, endossulfam, endossulfam sulfato, parationa metílica	EFS CG/EM-SIM	Sup.	32/22	0,002–0,174	São Vicente, Cuiabá, Jaciara, Rondonópolis, Barão de Melgaço (MT)	Laabs et al. (2002)
carbendazim, pirimicarbe, triclorfom, fenvalerato, monocrotofós	ELL CG/DCE /DFC	Sup.	5/2	7,00–34,00	Floriano, Nova Guadalupe, Uruçuí(PI); Nova Iorque, Benedito Leite (MA)	Marques et al. (2002)
alacloro, atrazina, irgarol, simazina	EFS CG/EM	Sup.	4/2	0,030–0,100	Resende e Campos dos Goytacazes (RJ)	Azevedo et al. (2004)
aldrin, BHC, DDT, dieldrin, endossulfam, heptacloro	EFS CG/DCE	Sup.	6/6	0,030–0,810	Bauru (SP)	Rissato et al. (2004)
diazinona, malationa etílica, parationa metílica, pirimifós metílico	EFS CG/DFC-P	Sup.	5/3	6,700–27,400	Alfenas (MG)	Dos Santos; Siqueira (2005)
bentazona, clomazona, propanil, quincloraque, 2,4-D	EFS CLAE/UV	Sup. Sub.	5/5	0,500–2,000	Santa Maria (RS)	Primel et al. (2005)
atrazina, simazina, trifluralina, desetilatrazina, metolacloro, metribuzina, desisopropilatrazine.	EFS CG/DNP	Sup. Sub.	7/7	<0,023–1,732	Primavera do Leste (MT)	Dores et al. (2006)
α- e γ-HCH, p'p-DDE, o'p-DDT, p'p-DDT, p'p-DDD, aldrin, dieldrin, endrin, heptacloro, heptacloro-epóxido, α- e β-endossulfam, endossulfam sulfato, β- e δ-HCH, metolacloro, mirex	ELL CG/EM-SIM	Sup.	18/16	0,005–0,390	Itirapina, Piratininga e Bauru (SP)	Rissato et al. (2006)
atrazina, clorpirifós, clomazona, imidacloprido, simazina.	EFS CLAE/DAD GC/ECD	Sup. Sub.	5/4	0,06–15,69 0,08–10,84	Agudo, Cristal e Arvorezinha (RS)	Bortoluzzi et al. (2007)
aldicarbe, carbofurano, metomil, imidacloprido, acetamiprido, azoxistrobina, tiacloprido, tiametoxam, teflubenzurom, triflumurom, carbendazim, diurom	EFS CLAE/DAD	Sub.	12/8	<LOQ–68,79	Primavera do Leste (MT)	Carbo et al.. (2008)
carbofurano, imazetapir, finopril, clomazona, quincloraque, penoxsulam, imazapic, 3-hydroxy-carbofurano, fipronil e tebuconazol.	CLAE-EM/EM	Sup.	9/9	<LOQ–1,400	Região Sul do Brasil (RS e SC)	Silva et al. (2009)
fenitrotiona, γ-HCH, malationa, aldrin, clorpirifós, diaziona, diclorvós, endossulfam, fentoato, parationa metílica, metolacloro		Sup. Sub.	11/10	0,011–0,393 0,012–0,667	São José de Ubá e Itaperuna (RJ)	Menezes et al. (2009)
bentazona, clomazona, propanil, quincloraque, 2,4-D, carbofurano, imazetapir, finopril	EFS CLAE/DAD; CG/DCE	Sup.	5/5	0,100–7,000	Depressão Central (RS)	Marchesan et al. (2010)

Monit: monitorado. Detect: detectado. GC: cromatografia gasosa. CLAE: cromatografia líquida. DCE: detector de captura de elétrons. UV: detector ultravioleta visível. EM: espectrômetro de massas. SIM: monitoramento do íon selecionado. DFC: detector fotometria de chama. DNP: detector para nitrogênio e fósforo. DAD: detector arranjo de diodos. DFC-P: detector fotomelétrico de chama pulsada. EFS: extração em fase sólida. ELL: extração líquido-líquido. Sup: superficial. Sub: subterrânea.

Além dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos, estudos conduzidos em diversos países vêm demonstrando a presença de pesticidas em água da chuva (Tabela 5). Pesticidas encontrados em amostras de água de chuva coletadas em pontos distantes dos locais de aplicação, como área urbana, têm contribuído, juntamente com estudos que avaliam a presença de pesticidas no ar, para alertar sobre a dispersão atmosférica de pesticidas e o risco da exposição humana a esses compostos. No Brasil, até o momento, apenas um estudo foi apresentado na literatura abordando o tema pesticida em água de chuva (LAABS et al., 2002).

Para abranger diversas moléculas, muitas vezes de classes distintas, e gerar dados confiáveis, metodologias analíticas eficientes e confiáveis são necessárias.

Tabela 5 - Pesticidas estudados em água de chuva no mundo.

Pesticidas e metabólitos	Procedimento Analítico		Nº de pesticidas Monit./detect.	Níveis (μg L^{-1})	País	Referência
aldrin, aldicarbe, dieldrin, fenpropatrina, hexaclorobenzeno, isoproturom, mecorprope, parationa metílica, α-, β-, γ-HCH.	EFS	CG/EM	8/5	<0,001–0,038	Croácia	Fingler et al., (1994)
atrazina, cipermetrina, diclorprope, dimetoato, ioxinil, MCPA, propiconazol, simazina, γ-HCH.	-	CG/DCE/DNP	9/4	0,005–0,320	Noruega	Lode et al., (1995)
atrazina, beslogine, butamifós, captana, cloroneb, clórpirifos, clorotalonil, clortaldimetil, clorftalim, diclorvós, dissulfotom, diazinona, eicosano D-42, eclomezol, EPN, fenitrotiona, fenobucarbe, fentiona, fentoato, flutoluanil, hexadecano D-34, iprodiona, isofenfós, isoxationa, ioxinil, isoprotiolonaprocimidona, napropamida, oxadiazinom, pendimentalina, propizamida, piridafentiona, quintozana, simazina, terbucarbe, tetracosano D-50, tolclofosmetil, trifluralina 2-benzoepim, β-benzoepim.	EFS	CG/EM-SIM	38/28	0,001–0,026	Japão	Haraguchi et al., (1995)
alacloro, atrazina, anilazina, betertanol, bifenox, carbetamida,cloridazom, clorotalonil, diflufenicam, desetilatrazina, desetildesisopropilatrazina, desisopropilatrazina desetilterbutilazina, deltametrina, diclobenil, diclofluanide, diazinona, diclorprop-2-etililester, etofumesato, fenmedifom, fenvaleratopropazina, fluazifope-éster, fenpropimorfe, fluoroclofidone, fluoxipir-éster-haloxifop-éster, iprodione, metalaxil, metazacloro, metabenztiazurom, metolacloro, metamitom, mecoprop-2-octilester, metribuzina,MCPA-butoxietilester, mecoprop-1octilester, metfuroxam, MCPA-2-etilexilester, napropamida,oxadinil, pirimicarbe, parationa, permetrina, procloraz, prosulfocarbe, propiconazol, pendimentalina, simazina, vinclozoline, tebutam, tebeconazol, terbutilazina, trifluralina, triadimefom, triadimenol, δ-cialotrina.	EFS	CG/EM	59/12	0,003–1,100	Alemanha	Huskes e Levsen, (1997)
atrazina, aldrin, aldicarbe, dieldrin, fenpropatrina, hexaclorobenzeno, isoproturom, mecoprope, parationa metílica, p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD, γ-HCH.	EFS	CG/DCE/NPD CLAE/UV	13/13	0,03–40,0	França	Millet et al., (1997)
aldrin, dieldrin, DDT, endrin, heptacloro, heptacloro epóxido γ-HCH,.	ELL	CG/DCE	7/6	0,008–3,400	Egito	Ahmed et al. (1998)
alacloro, atrazina, desetilatrazina, desisopropilatrazina, metalaxil, metazacloro, MCPA, metolacloro, propacloro, propazina, simazina, terbutilazina, 2,4 D.	EFS	CG/EM	18/18	0,007–0,903	Zurique	Bucheli et al. (1998)
alacloro, atrazina, azinfós-etílico, azinfós-metílico, carbofuno, carbaril, captana, clorotalonil, cianazina, diclorvós, diazinona, etofumesato, EPTC, endossulfam sulfato, fenpropimorfe, malationa, metidationa, metolacloro, molinato, propanil, prometrina, pirimicarbe, propacloro, pendimentalina, parationa etílica, simazina,trifluralina, α-endossulfam,γ-HCH.	EFS	CG/EM	47/47	0,002–6,82	Grécia	Charizopoulos e Mourkidou, (1999)
alacloro, atrazina, carbaril, carbofuno, clorpirifós, cianazina, diazinona, linuron, malationa, parationa metílica, simazina, trifluralina.	EFS	CG/EM/DCE	15/3	0,0001–0,0323	EUA	Alegria e Shaw, (1999)
acetocloro, alacloro, atrazina, azinfós-metílico, benfluralina, butilate, carbaril, CEAT, CIAT, cipermetrina, clorpirifós, carbofurano, cianazina, DCPA, dimetoato, diazinona, dieldrin, dissulfotom, EPTC,etafluralina, etoprope, fonofós, forate, linurom, malationa, metolacloro, metribuzina, molinato, napromida, parationa, pendimentalina, p,p'-DDE, propacloro, parationa metílica, pebulate, prometrom, propanil,propamida, propargita, simazina, terbutiurom, terbacil, terbufós, tiobencarbe, trilato,trifluralina, α- e γ-HCH, 2,6-dietilanilina.	EFS	CG/EM	47/25	0,006–22,900	EUA	Coupe et al., (2000)
azinfós-metílico, alacloro, diazinona, etiona, fonofós, heptacloro hepóxido, heptacloro, hexaclorobenzeno, malationa, metolacloro, metoxicloro, parationa, pendimentalina, p,p'-DDE, propazina, p,p'-DDT, pirimifós metil, terbutrina trifluralina, α-endossulfam, α-HCH.	MEFS	CG/EM	21/0	-	Itália	Guidotti et al., (2000)
aldrin, cis-heptacloro-epoxido, cis-clordano, dieldrin, endrin, heptacloro, hexaclorobenzeno, metoxicloro, mirex, oxiclordano, o,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDT, pentacloroanisol, pentaclorobenzeno transnonacloro, trifluralina. transclordano, α-, β- e γ-HCH, α-endossulfam, 1,2,3,4-tetraclorobenzeno.		CG/DCE/EM	23/21	$1{,}10^{-12}$–$6{,}54.10^{-10}$	África	Karlsson, (2000)
atrazina, bromofós, clorfenvinfós, fenitrotiona, malationa, propazina, simazina, terbutilazina.	EFS	CG/DCE/DNP	8	0,001–4,530	Polônia	Polkoswska et al., (2000)

Tabela 5 – Pesticidas estudados em água de chuva no mundo. (Continuação)

acetocloro, azinfós metil, alacloro, atrazina, benfluralina, butilato, CEAT, CEAT, CIAT, cipermetrina, carbaril, carbofurano, cianazina, clorpirifós, diazinona, dimetoate, dissulfotom, DCPA, dieldrin, EPTC, etafluralina, etoprope, fonofós, forate, linurom, malationa, molinate, metolacloro, metribuzina, napromida, pendimetalina, pebulate, prometrom, propamida, propargita, propacloro, propanil, paration, paration metílica p,p'-DDE, simazina, trifluralina, terbutiurom, terbacil, terbufós, tiobencarbe, trilate, α- e γ-HCH, 2,6-dietilanilina.	EFS	CG/EM-SIM	49/39	22,9	EUA	Coupe et al., (2000)
Atrazina	ELL	CG/EM	1/1	$1{,}36.10^{-4}$–0,160	EUA	Miller et al., (2000)
aldrim, atrazina, bromofós, clorfenvinfós, fenitrotiona, heptaclorohepoxido, malationa, p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDE, p,p'-DDD, α- e γ-HCH, propazina, simazina, terbutilazina.	EFS	CG/DCE/DNP	17/17	$1{,}10^{-5}$–0,058	Polônia	Grynkiewicz et al. (2001)
aldrin, atrazina,dieldrin, endrin, HCB, heptacloro, heptacloro epóxido A, isodrim, telodrim, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, p,p'-DDD + o,p'-DDT, p,p'-DDT, pentaclorobenzeno, propazina, simazina, α- e β-endossulfam, terbutrim, α-, β-, γ- e δ-HCH.	EFS	CG/EM-SIM	23/13	0,001–0,214	Holanda	Van Maanen et al., (2001)
acifluorfem, ametrina, alacloro, atrazina, carbaril, cipermetrina, clorimuron- etílico, clorotalonil, clorpirifós, cianazina-ciflutrina-cialotrina, desetilatrazina, deltametrina, ditalinfós, diurom, dimetoato, endossulfam, endossulfam sulfato, fenitrotiona, glifosato-HCH, heptacloro, metomil, monocrotofós, malationa, metolacloro, metribuzina, p,p'-DDE, p,p'-DDT, dicloreto de paraquate, profenofós, paration, paration metílica, permetrina, quintosana, simazina, tebeconazol, trifluralina, terbutilazina, triazofós, teflubenzurom, γ-HCH, 2,4-D.	EFS	CG/EM-SIM	32/19	0,003–27,600	Brasil	Laabs et al. (2002)
atrazina, azinfós-etílico, azinfos- metílica, benazolim, bentazone, bromoxinil, cianazina, carbofurano, cloridazona, dinosebe, DNOC, diurom, diclorprope, desetilatrazina, desisopropilatrazina, dimetoato, desetilterbutilazina, fenpropimorfe, flamprop, fluazifop, fenitrotiona, hexazinona, hidroxiatrazina, hidroxisimazina, hidroxiterbutilazina, isoproturom, ioxinil, lenacil, linurom, metoxuron, metamitom, metsulfurom- metílico, metazacloro, metabenztiazurom, metribuzina, MCPA, meclorprop, propiconazole, primicarbe, propacloro, p-nitrofenol, propizamida, procloraz, simazina, triassulfurom, terbutilazina, triadimenol, 2,4-diclorofenol, 3-metil-4-nitrofenol, 2,4-D, clorosulfurom, 2,4-dinitrofenol, 2,4-diclorobenzamida.	EFS	CLAE/EM/EM	53/49	0,001–0,730	Dinamarca	Bossi et al., (2002)
atrazina, dietofencarbe, diclofluanide, desetilatrazina, desisopropilatrazina, desetilterbutilazina, paration metílica, paration etílica, penconazol, pirifenox, procimidona, simazina, terbutilazina, triadimefom, tebuconazol, vinclozoline.	EFS	CG/EM-SIM	16/16	0,005–0,697	Alemanha	De Rossi, (2003)
aldrin, atrazina, bromofós, clorfenvinfós, fenitrotiona, heptacloro epóxido, malationa, o,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD , p,p'-DDT, p,p'-DDE, propazina, simazina, terbutilazina, γ- e α-HCH.	EFS	CG/DNP/DCE	18/9	0,001–0,058	Polônia	Grynkiewicz et al. (2003)
dieldrin, endrin, endossulfam sulfato, HCB, heptacloro epóxido, metoxicloro, oxiclordano, o,p'-DDT, o,p'-DDD, p,p'-DDD, p,p'-DDE, p,p'-DDT, transnonacloro, α-, β- e γ-HCH, γ- e α-clordano, α- e β-endosulfam.	EFS	CG/EM	22/22	0,009–1,176	EUA	Carlson et al., (2004)
acetocloro, alacloro, atrazina, CEAT, CIAT, clorpirifós, clorotalonil, clorpirifós oxon, diazinona, endossulfam sulfato, malationa, metolacloro, pendimetalina, simazina, trifluralina α- e β-endossulfam, α- e γ-HCH.	EFS	CG/EM	19/18	$3{,}10^{-5}$–2,000	EUA	Goel et al., (2005)
atrazina, azinfós- etílico, azinfós-metílica, benazolim, bentazona, bromoxinil, cloridazona, cabofurano, cianazina, dinosebe, DNOC, diclorprop, dimetoato, desetilatrazina, diurom, dinitrofenol, diclorvós, desetilterbutilazina, dieldrin, desisopropilatrazina, disulfotom, etofumesato, fenitrotiona, flamprope, fenpropimorfe, fluazifop, fluroxipir, hidroxiterbutilazina, hidroxisimazina, hidroxiatrazina, hexazinona, isoproturom, ioxinil, linurom, lenacil, metamitom, MCPA, metabenztiazurom, metribuzina, metoxurom, meclorprope, metazacloro, pirimicarbe, propizamida, propiconazole, p-nitrofenol, propacloro, procloraz, simazina, terbutilazina, thifensulfuron-metílica, triadimenol, 2,4-diclorofenol, 3-metil-4-nitrofenol, 2,4-D, 2,4- pendimetalina.	EFS	CLAE/EM/EM CG/EM	59/40		Dinamarca	Asman et al., (2005)

Tabela 5 – Pesticidas estudados em água de chuva no mundo. (Continuação)

HCB, DDE, DDT, mirex, α- e γ-HCH, γ-clordano.	EFS	CG/EM	7/6	$3{,}10^{-12}$– $2{,}79.10^{-9}$	Canadá	Aulagnier e Poissant, (2005)
atrazina, bromobutida, butamifós, butacloro, clornitrofen, cloronebe, clórpirifos, clorotalonil, diclorvós, diazinona, dissulfotom, EPN, EDDP, esprocarbe, fentoato, fenitrotiona, ftalide, fenobucarbe, fentiona, flutoluanil, fenitrotiona oxom, isoxationa, iprobenfós, isoprotiolane, malaoxom, molinato, malationa, metildimrom, mepronil, mefenacete, napropamida, nitrofem, oxadiazinona, pendimentalina, propizamida, piridafentiona, paration a, paration a metílica, pretilacloro, pencicurom, PCNB, protiofós, simazina, swep, simetrina, trifluralina, tiobencarbe, terbucarbe, tolclofosmetil, α- e γ-BHC, α- e β-endossulfam.	EFS	CG/EM/DNP	53/8	0,050–0,740	Japão	Sakai, (2006)
aldrin, endossulfam sulfato, cipermetrina, clorpirifós, deltametrina, dimetoato, fluvalinato, fenvalerato, heptacloro, malationa, monocrotofós, o,p'-DDT, o,p'-DDE, p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD, paration a metílica, quinalfós, triazofós, α-, β-HCH, α- e β-endossulfam, γ- e, δ-HCH.	ELL	CGL/ DNP/DCE	26/13	0,041–7,060	Índia	Kumari et al., (2007)
aldrin, op-DDT, p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD, dieldrin, endossulfam sulfato, endrin, heptacloro, heptacloro epóxido A, heptacloro epóxido B, HCB, metoxicloro, α- e β-HCH, α- e β-endossulfam, α e γ-clordano, γ- e δ-HCH.	ELL	CG/DCE	21/16	<LD–0,447	Índia	Malik et al., (2007)
acetocloro, atrazina, carbaril, clorpirifós, clorotalonil, clorpirifós oxon, dactal, dieldrin, endossulfam sulfato, HCB, metolacloro, trans-nonacloro, trialato, α- e β-endossulfam, γ-HCH.	EFS	CG/EM	8/8	0,003–0,066	EUA	Mast et al., (2007)
atrazina, alacloro, cimoxanil, desetilatrazina, desetilterbutilazina, diflufenicam, fenoxaprope-p-etil, iprodione, isoproturom, metolacloro, terbutilazina.	MEFS	CG/EM	11/11	<LQ–14,78	França	Sauret et al., (2009)
aldrin,azinfós-metil, atrazina, bromoxinil, butilato, bendiocarbe, bentazona, cloroxuron, cipermetrina, carbaril, captafol, cialotrina, captana, clopiralida, clorpirifós, clorotalonil, clorfenvinfós, carbofuno, cianazina, clortal, diclorprope, dicamba, dieldrin, diuron, dimetomofe, deltametrina, dimetanamida, desisopropilatrazina, dimetoato, dissulfoton, dinoseb, desetilatrazina, diclorvós, diazinona, diclofope-metílico, diclobenil, endrin, , endrin aldeído, EPTC, endossulfam sulfato, fenoprope, fenitrotiona, fosmet, fosalona, fonofós, forato, heptacloro, hexaclorobenzeno, heptacloro epóxido, isodrin, linurom, MCPA, MCPB, malationa, mecoprope, miclobutanil, metribuzina, metoxicloro, mirex, metidationa, mevinfós, metolacloro, napropamida, o,p'-DDT, o,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDE, p,p'-DET, p,p'-DDT, permetrina, paration a metílica, pirimicarbe, propoxur, picloram, paration a, simazina, trifluralina, triclopir, terbufós, tebutiurom, γ- e α-clordano, α- e γ-HCH, β-BHC α- e β-endossulfam, 1-naftol, 2,4-DB, 2,4-D, 2,4,5-T.	EFS	CG/EM	91/40	0,0002-0,6440	Canadá	Aulagnier et al., (2008)
ciprodinil, clorotalonil, diclobenil, pendimentalina, trifluralina, α-endossulfam.	ELL	CLAE/UV	6/5	0,200–41,300	França	Trajkovska et al., (2009)
alacloro, atrazina, benalaxil, captafol, carbofenotiona, captana, diazinona, dicofol, dimetoato, diclorvós, etoprofós, etafluralina, endrin, EPTC, etiona, fenamifós, fentiona, fentoato, fenitrotiona, fosfamidona, metidationa, monocrotofós, mevinfós, muclobutanil, metamitrona, molinato, malationa, metolacloro, oxifluorfem, penconazol, propacloro, paration a etílica, paration a metílica, pirimetanil, prometrina, simazina, trifluralina, triadimenol, α- e β-endossulfam.	EFS	CG/EM	40/	<LQ–0,015	Grécia	Rouvalis et al., (2009)
atrazina, aldrin, dieldrin, endrin, endossulfam sulfato, endrin aldeído, heptacloro, heptacloro epóxido, p,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE, α-, β-, γ-, δ-HCH, α-, β-endossulfam.	EFS	CG/DCE	17/9	0,00002-0,00299	China	Huang et al., (2010)

Monit: monitorado. Detect: detectado. GC: cromatografia gasosa. CLAE: cromatografia líquida de alta eficiência. DCE: detector de captura de elétrons. UV: detector ultravioleta visível. EM: espectrômetro de massas. SIM: monitoramento do íon selecionado. CGL: cromatografia gás/líquido. DNP: detector para nitrogênio e fósforo. EFS: extração em fase sólida. ELL: extração líquido-líquido. MEFS: microextraçao em fase sólida.

3.6 Análise de Resíduos de Pesticidas em Água: Metodologia e Validação

Devido ao grande número de pesticidas utilizados, as determinações dessas substâncias requerem métodos multirresíduos simples e de baixo custo que contemplem o maior número possível de compostos. Diversas técnicas têm sido desenvolvidas para a extração de pesticidas em água, dentre elas extração líquido-líquido, extração em fase sólida e microextração em fase sólida (LEPOM et al., 2009).

A técnica de extração líquido-líquido (ELL) é uma das técnicas mais utilizadas, porém apresenta algumas desvantagens como, extração não efetiva de pesticidas polares, necessidade de grande quantidade de solventes orgânicos e longo tempo de análise (SABIK; JEANNOT; RONDEAU, 2000).

Outra técnica muito utilizada é a extração em fase sólida (EFS), que apresenta praticidade, maior sensibilidade e utiliza uma menor quantidade de solvente. (BARRIONUEVO; LANÇAS, 2001). Mesmo apresentando limitações, como a necessidade de otimização das etapas de condicionamento do cartucho e eluição dos analitos, a EFS é mais vantajosa do que a ELL tendo em vista o menor gasto com solventes e menor tempo.

Entre os trabalhos apresentados nas Tabelas 4 e 5, essas duas técnicas, ELL e EFS, foram as mais utilizadas para análise multirresíduo de pesticidas. Uma terceira técnica citada foi a microextração em fase sólida, que é uma técnica simples e rápida de análise que utiliza fibras revestidas de sílica fundida para extrair analitos de amostras aquosas ou gasosas, requerendo um pequeno volume de amostra (DUGAY et al., 1998). Entretanto, essa técnica é pouco utilizada uma vez que os pesticidas analisados precisam ser voláteis (LEPOM et al., 2009).

Qualquer técnica analítica deve oferecer resultados confiáveis, precisos e exatos. Para garantir que isso ocorra, dois parâmetros são fundamentais, a qualidade das medidas instrumentais e a confiabilidade estatística dos cálculos envolvidos no procedimento. Esses parâmetros são obtidos pelo processo de avaliação denominado validação (RIBANI et al., 2004).

O objetivo da validação de um sistema é dar ao mesmo, validade, credibilidade e confiança. Em um sistema de análise de substâncias químicas, a validação deve garantir, utilizando estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas,

assegurando a confiabilidade do resultado (LANÇAS, 2004; AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2003).

Os parâmetros normalmente utilizados para validação de métodos analíticos são seletividade, linearidade, intervalo de aplicação, precisão, exatidão e limites de detecção e de quantificação. Esses parâmetros servem como indicadores quantitativos do bom desempenho dos procedimentos analíticos (RIBANI et al., 2004).

A seletividade de um método instrumental de separação é a capacidade de avaliar, de forma inequívoca, as substâncias em exame na presença de componentes que possam interferir na sua determinação em uma amostra complexa. Pode ser obtida comparando a matriz isenta da substância de interesse e a matriz adicionada com essa substância (padrão). Nesse caso, nenhum interferente deve eluir no mesmo tempo de retenção da substância de interesse.

A eficiência de um método analítico é avaliada pela exatidão, que representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro, e a precisão, parâmetro que avalia a proximidade entre várias medidas efetuada em uma mesma amostra. A exatidão e a precisão de um procedimento analítico são usualmente expressas como a estimativa da porcentagem de recuperação e do desvio padrão ou coeficiente de variação de uma série de medidas, respectivamente.

Os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método são: materiais de referência, comparação de métodos, ensaios de recuperação com amostras fortificadas e adição de padrão (RIBANI et al., 2004).

A precisão avalia a proximidade entre várias medidas efetuada na mesma amostra, sendo determinada pelo coeficiente de variação (CV) (BRITO et al., 2003). É avaliada pelo desvio padrão absoluto (σ) que utiliza um número significativo de medições normalmente maior que 20 (RIBANI et al., 2004).

Em análise de resíduos de pesticidas, um método analítico é considerado eficiente quando a recuperação do analito encontra-se na faixa de 70-120% e é considerado preciso quando o coeficiente de variação (CV), entre as amostras replicatas, não ultrapassa 20% (THIER; ZEUMER, 1987). Entretanto, quando baixos porcentuais dos analitos estão presentes na amostra, esses valores podem ser aumentados, podendo o intervalo de recuperação ser de 40 a 120% (ASSOCIATION OF ANALYTICAL CHEMISTRY, 1993) e o coeficiente de variação igual a 45 % (WOOD, 1999).

A linearidade refere-se à capacidade do método de gerar resultados linearmente proporcionais à concentração do analito, enquadrados em faixa analítica especificada.

O limite de detecção é a concentração mínima que o analito em estudo pode ser detectado e o limite de quantificação é definido como a menor concentração do analito, que pode ser quantificada na amostra, com exatidão e precisão aceitável, sob as condições experimentais adotadas (BRITO et al., 2003).

O limite de detecção de um método (LD) é caracterizado pelo menor valor de concentração do analito na amostra para o qual um determinado método analítico produz um sinal, cujo valor difere com 95% de probabilidade daquele da amostra testemunha. Uma substância é considerada detectada quando o valor da concentração encontrado na matriz é maior do que o LD. O limite de quantificação do método (LQ) é definido em análise de resíduos como o menor valor de concentração do analito na amostra estudada, que satisfaça três condições (THIER; ZEUMER, 1987):

(i) o LQ deve ser maior ou igual ao LD;

(ii) a porcentagem de recuperação para o LQ deve ser igual ou maior do que 70%;

(iii) o coeficiente de variação do LQ deve ser igual ou menor do que 20%.

O LD pode ser estimado a partir dos resultados de um estudo de recuperação, utilizando as equações 1 e 2:

$$LD = \frac{2 \times t_{f,95} \times \sigma_{com}}{S} \qquad (1) \qquad\qquad \sigma_{com} = \sqrt{\frac{(m-1)\sigma_A^2 + (n-1)\sigma_B^2}{m+n-2}} \qquad (2)$$

Sendo:

σ_A - desvio padrão estimado a partir do estudo de recuperação com o menor nível de fortificação; σ_B - desvio padrão obtido com a aplicação do método à amostra controle;

m - número de repetições da aplicação do método à amostra com menor nível de fortificação;

n - número de repetições da aplicação do método à amostra controle;

f - número de graus de liberdade, estimado por m + n – 2;

S - sensibilidade do método analítico, estimado pela razão entre as médias das concentrações obtidas no estudo de recuperação no menor nível de fortificação e a concentração do menor nível de fortificação.

3.7 Critérios e Índices de Avaliação do Potencial de Contaminação de Águas Superficial e Subterrânea por Pesticidas

Devido ao elevado custo dos estudos de monitoramento de pesticidas em água e o tempo para as análises, em alguns casos, são utilizados índices e critérios que indicam os compostos com maior tendência de contaminação dos recursos hídricos e que deveriam ser priorizados em estudos mais complexos.

Alguns pesquisadores têm tentado estabelecer valores limites para determinada propriedade física ou conjunto de propriedades que, quando excedidos, indicariam que o pesticida apresenta potencial de lixiviação e escoamento superficial e assim, a possibilidade de contaminar os recursos hídricos superficiais e subterrâneos, respectivamente (LOURENCETTI et al., 2005).

Alguns dos métodos para previsão do potencial de lixiviação de pesticidas descritos na literatura são os critérios de *screening* da EPA (COHEN, 1995), o índice GUS (Groundwater Ubiquity Score) (GUSTAFSON, 1989), e o LIX (Leaching IndeX) (SPADOTTO, 2002). Para avaliar o potencial de contaminação das águas superficiais, o critério de GOSS (GOSS, 1992[1] apud BRITO et al., 2001) é o mais empregado por trabalhos apresentados na literatura.

Esses métodos podem ser utilizados para selecionar quais substâncias deveriam merecer maior atenção durante estudos específicos de estimativa da lixiviação e escoamento superficial de pesticidas. Os mesmos abordam alguns dos fatores que influenciam no transporte da molécula do solo até a água subterrânea e superficial, como a persistência e a mobilidade do pesticida no solo. Propriedades físicas e químicas do pesticida, como solubilidade, pressão de vapor, coeficiente de sorção normalizado ao teor de carbono orgânico do solo e tempo de meia-vida são contempladas (Tabela 6).

[1] GOSS, D. W. Screening procedure for soils and pesticides potential water quality impacts. **Weed Technology**. v. 6, p.701-708, 1992.

Tabela 6 - Propriedades dos pesticidas consideradas em cada método estudado.

	EPA	GOSS	GUS	LIX
K_{oc}	x	x	x	X
$t_{1/2}$ solo	x	x	x	X
$t_{1/2}$ H_2O	x	n.c.	n.c.	n.c.
Solubilidade	x	x	n.c.	n.c.
K_H	x	n.c.	n.c.	n.c.

K_{oc}: coeficiente de sorção normalizado ao teor de carbono orgânico do solo. $t_{1/2}$ solo: tempo de meia vida do pesticida no solo. $t_{1/2}$ H_2O: tempo de meia vida do pesticida na água. K_H: coeficiente de partição ar-água do pesticida. x: propriedade contemplada pelo método. n.c.: propriedade não contemplada no método.

As expressões matemáticas que retratam os índices GUS e LIX estão apresentadas nas equações 3 e 4.

$$GUS = \log (t_{1/2}) \times (4 - \log(K_{oc})) \quad (3)$$

na qual:

$t_{1/2}$ = tempo de meia vida do pesticida no solo;

K_{oc} = coeficiente de sorção normalizado ao teor de carbono orgânico do solo.

$$LIX = \exp (-k \times K_{oc}) \quad (4)$$

na qual:

k = constante de degradação do pesticida no solo.

A Figura 2 evidencia como os critérios de GOSS se relacionam, devendo-se avaliar as características da substância e suas combinações (BRITO et al., 2001). Esse método classifica o potencial de contaminação dos recursos hídricos superficiais em alto, médio e baixo em função do transporte do pesticida adsorvido a colóides de solo ou dissolvido em água (FERRACINI, 2001).

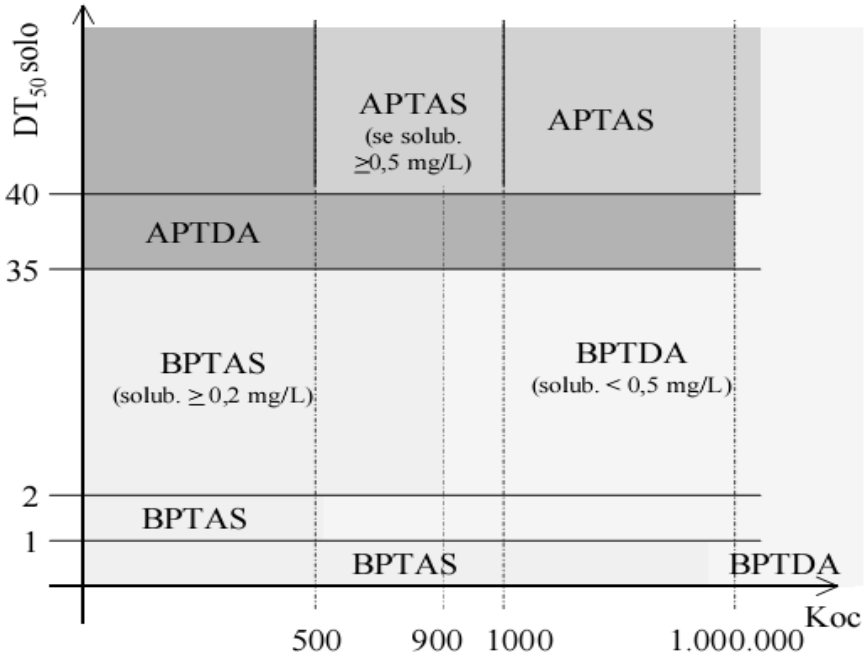


Figura 2 - Critérios de avaliação do método de GOSS.
Fonte: BRITO et al., 2001.

As diferentes classificações para avaliação dos resultados da aplicação dos métodos, descritos previamente, são apresentados na Tabela 7. Nos critérios de "screening" da EPA, também devem ser consideradas as condições de campo que favorecem a percolação no solo, ou seja, pluviosidade anual > 250 mm, presença de solo poroso e presença de aquífero não-confinado (FERRACINI, 2001). Os compostos não enquadrados em nenhum dos critérios do método GOSS são considerados como tendo potencial médio para contaminarem águas superficiais.

Tabela 7 - Classificação do potencial de lixiviação dos pesticidas para os índices de GUS e LIX e critérios de *screening* da EPA e de contaminação de água superficial para o método de GOSS.

Método	Classificação
GUS[1]	**Potencial de Lixiviação**
< 1,8	N - Não sofre lixiviação
1,8 a 2,8	ZT - Zona de Transição
≥ 2,8	PL - Potencial para ser lixiviado
LIX[2]	**Potencial de Lixiviação**
0	N - Não sofre lixiviação
0,0 a 0,1	ZT - Zona de Transição
≥ 0,1	PL - Potencial para ser lixiviado
Critérios EPA[3]	**Potencial de Lixiviação**
Solubilidade em água	> 30mg L^{-1}
K_{oc}	< 300-500mL g^{-1}
K_H	< 10^{-2}Pa m^3 mol^{-1}
$t_{1/2}$ solo	> 14 a 21 dias
$t_{1/2}$ H_2O	> 175 dias
GOSS[4]	**Potencial de Contaminação de Água superficial**
$t_{1/2}$ solo ≥ 40 dias e K_{oc} = 1000cm^3g^{-1} ou $t_{1/2}$ solo ≥ 40 dias, K_{oc} ≥ 500cm^3 g^{-1} e solubilidade em água ≤ 0,5mg L^{-1}.	APTAS – Alto potencial de transporte associado ao sedimento em suspensão.
$t_{1/2}$ solo < 1 dia ou $t_{1/2}$ solo ≤ 40 dias, K_{oc} ≤ 500cm^3 g^{-1} e solubilidade em água ≥ 0,5mg L^{-1} ou $t_{1/2}$ solo ≤ 2 dias, K_{oc} ≤ 500cm^3 g^{-1} ou $t_{1/2}$ solo ≤ 4 dias, K_{oc} ≤ 900cm^3 g^{-1} e solubilidade em água ≥ 0,5mg L^{-1} ou ≤ 40 dias, K_{oc} ≤ 900cm^3 g^{-1} e solubilidade em água ≥ 2mg L^{-1}.	BPTAS - Baixo potencial de transporte associado ao sedimento em suspensão.
$t_{1/2}$ solo > 35 dias, K_{oc} ≤ 1.000.000cm^3 g^{-1} e solubilidade em água > 1mg L^{-1} ou $t_{1/2}$ solo > 35 dias, K_{oc} < 700cm^3 g^{-1} e solubilidade entre 10 e 100mg L^{-1}.	APTDA - Alto potencial de transporte dissolvidos na água.
Koc > 1.000.000cm^3 g^{-1}, ou $t_{1/2}$ solo < 1 dia, K_{oc} < 100cm^3 g^{-1} ou $t_{1/2}$ solo < 35 dias, solubilidade < 0,5mg L^{-1}.	BPTDA - Baixo potencial de transporte dissolvidos na água.
Os compostos que não se enquadram em nenhum destes grupos são considerados com potencial médio.	MPTA - Médio potencial de transporte em água.

[1]GUSTAFSON, 1989. [2]SPADOTTO, 2002. [3]COHEN et al., 1995. [4]BRITO et al., 2001.

É importante ressaltar que as incertezas de cada modelo não devem ser esquecidas, pois eles não levam em consideração as questões ambientais como clima, radiação solar, precipitação, variações no tipo de solo, manejo, entre outros fatores (COHEN et al., 1995).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Área de Estudo

As cabeceiras dos principais rios de três importantes bacias hidrográficas brasileiras, Paraguai, Amazônia e Tocantins/Araguaia, nascem no Estado de Mato Grosso, região centro-oeste brasileira (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2011). Assim, o monitoramento da qualidade dos recursos hídricos dessa região é de extrema importância.

Os municípios de Campo Verde e Lucas do Rio Verde (Figura 3) foram selecionados para este estudo por se tratarem de regiões do Estado de Mato Grosso com grande parte de suas áreas destinadas à produção agrícola e dependentes de intensivas aplicações de pesticidas.

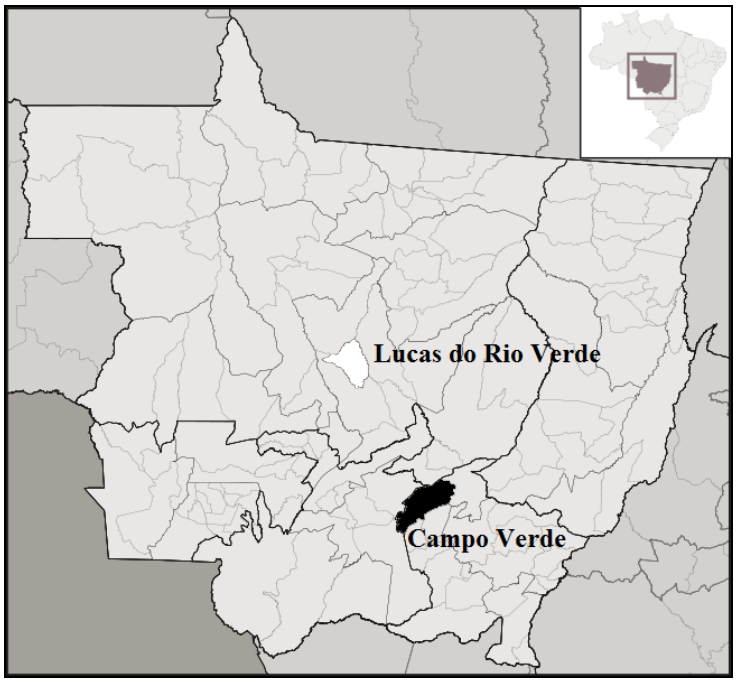


Figura 3 - Estado de Mato Grosso e os municípios de estudo.

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2007), Campo Verde e Lucas do Rio Verde utilizaram para produção de algodão, milho, soja e outras culturas,

262.690ha e 405.623ha, respectivamente no ano de 2007. O consumo aproximado de pesticidas para esse mesmo ano foi de 4,5 milhões para Campo Verde e de 4,1 milhões para Lucas do Rio Verde por litros de produto formulado (INSTITUTO DE DEFESA AGROPECUÁRIA DO ESTADO DE MATO GROSSO, 2010). Esses fatos resultam na exposição constante da população dessas áreas aos pesticidas.

O uso de pesticidas é intenso e crescente em Mato Grosso. Segundo dados do Instituto de Defesa Agropecuária de Mato Grosso (2009), o consumo de pesticidas passou de 33 milhões de litros em 1998 para 105 milhões em 2009. A Tabela 8 apresenta dados de aplicação dos pesticidas estudados para os anos de 2007 e 2008 em Campo Verde e Lucas do Rio Verde. Entre os de maior quantidade aplicada, destacam-se metolacloro, metomil, carbendazim e atrazina.

Tabela 8 - Consumo de pesticidas na agropecuária nos municípios de Campo Verde e Lucas do Rio Verde em 2007 e 2008 (INSTITUTO DE DEFESA AGROPECUÁRIA DE MATO GROSSO, 2009).

Pesticidas	Aplicação (kg) Campo Verde		Aplicação (kg) Lucas do Rio Verde	
	2007	2008	2007	2008
DIA	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
DEA	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Atrazina	3.926,35	3.747,54	16.547,34	73.805,98
Parationa metílica	93,75	110,47	54,79	73,06
Malationa	43,81	42,58	7,87	39,42
Metolacloro	84.170,02	93.112,13	7.449,6	47.212,80
Clorpirifós	22,42	3.318,24	48,20	31,10
α-endossulfam	66,99	90,98	30,52	63,59
Flutriafol	0,65	7,00	0,22	0,24
β-endossulfam	32,22	43,76	14,68	30,58
Endossulfam sulfato	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Diurom	24.361,88	2.840,43	8.340,70	13.123,07
Metomil	67.803,12	52.942,68	67.232,08	57.131,52
Tiametoxam	6.657,19	22.527,78	745,90	7.179,32
Carbendazim	41.414,50	22.885,50	30.917,50	94.748,00
Imidacloprido	5.259,78	5.443,29	5.675,08	11.179,80
Acetamiprido	17.241,50	6.566,50	494,60	1.308,80
Tiacloprido	115,20	51,84	241,92	n.a.
Aldicarbe	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Carbofurano	4.579,15	4.984,60	819,25	1.065,05
Azoxistrobina	14.832,50	40.216,35	4.039,40	18.498,05
Triflumurom	625,92	2.196,72	97,92	7.776,00
Teflubenzurom	n.a.	607,05	n.a.	4.810,20

Fonte: Instituto De Defesa Agropecuária De Mato Grosso, 2009.
n.a.: não aplicado

Esses municípios apresentam sazonalidade caracterizada por dois períodos distintos, seca e chuva. O início da estação chuvosa ocorre no final de outubro, início de dezembro e seu término entre abril e maio. O período de maior intensidade de precipitação ocorre entre dezembro e fevereiro, juntamente com o início da estação chuvosa e da plantação de diversas culturas no Estado.

4.1.1. Campo Verde

O município de Campo Verde, com 30.762 habitantes, conforme o censo do ano 2010, e uma área de 4.782km^2 é o maior produtor de algodão em pluma do país. O município é grande produtor de carne suína, sementes fiscalizadas e grãos como a soja, milho e arroz com uma área cultivada de mais de 300 mil hectares por ano (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2007). A precipitação pluviométrica desse município varia entre 9 e 225mm ao mês (PREFEITURA DE CAMPO VERDE, 2010).

O município está localizado na bacia hidrográfica Tocantins/ Araguaia, entre as bacias do Paraná e Amazonas. Pertence a formação Furnas e Ponta Grossa, sendo que geomorfológicamente situa-se no Planalto dos Guimarães, subunidade Chapada dos Guimarães, porção mais elevada do Planalto e contornada por relevo escarpado, sendo que na parte sudoeste as escarpas têm vertentes abruptas mantidas por arenitos devonianos da Formação Furnas e Ponta Grossa (RADAMBRASIL, 1982). A vulnerabilidade do lençol freático em Primavera do Leste, município próximo à Campo Verde, à contaminação por pesticidas foi verificada por Carbo et al. (2008).

4.1.2. Lucas do Rio Verde

O município de Lucas do Rio Verde, com 45.134 habitantes, conforme o censo do ano de 2010, e uma área de 3.664km^2, é o maior produtor de milho e oitavo produtor de soja do país. Esses dados o tornam o segundo maior produtor de grãos do país (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2007). A média da precipitação anual desse município é de 2.333mm (LUCAS DO RIO VERDE, 2010).

O município localiza-se na bacia dos Parecis, uma das maiores bacias intracratônicas brasileiras, nas regiões Amazônica e Centro Oeste do Brasil, entre as bacias do Solimões, Alto

Tapajós e Paraná, na região de antepaís da Cordilheira dos Andes. Pertence a formação Salto das Nuvens (BAHIA et al., 2007) e Utiariti (CUTRIM et al., 2007). Na área, o Aquifero Utiariti constitui o principal reservatorio de água subterrânea, sendo o mesmo um aquífero livre, com profundidade média em torno de 13m e espessura variando de 75m a 106m em toda area de Lucas do Rio Verde (Cutrim et al. (2007). Na formação Salto das Núvens a profundidade média do aquífero é de 103m e a espessura maior do que 550m.

4.2. Pesticidas de Interesse para o Estudo

A seleção dos pesticidas estudados foi baseada em trabalhos anteriores realizados no Estado de Mato Grosso sobre a contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas em Primavera do Leste (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001; DORES et al., 2006; CARBO et al., 2008) e dados do Instituto de Defesa Agropecuária de 2005 a 2007 sobre o uso desses pesticidas nos municípios de Campo Verde e Lucas do Rio Verde.

Levou-se em consideração ainda a escolha dos princípios ativos para os quais existia método analítico validado no Laboratório de Análise de Resíduos de Biocidas do Departamento de Química da UFMT (LARB) e para os quais seria possível validar um novo método de análise.

Dos vinte e seis pesticidas estudados, apenas para onze há valores máximos permissíveis em água pelas legislações brasileira e americana (aldicarbe, atrazina, carbofurano clorpirifós, α-endossulfam, β-endossulfam, endossulfam sulfato, malationa, metolacloro, permetrina e trifluralina).

Os pesticidas investigados nesse estudo pertencem a três grupos de compostos, herbicidas, fungicidas e inseticidas.

4.2.1. Herbicidas

Os herbicidas são compostos químicos que inibem o crescimento ou causam a morte de plantas. Frequentemente são empregados para matar ervas daninha, sem causar prejuízos à vegetação desejável (BAIRD, 2002).

Os herbicidas contemplados neste estudo abrangeram quatro classes químicas: as triazinas (atrazina, e seus metabólitos desetilatrazina (DEA) e desisopropilatrazina (DIA)), dinitroanilida (trifluralina), cloroacetoanilida (metolacloro) e uréia (diurom) (Figura 4).

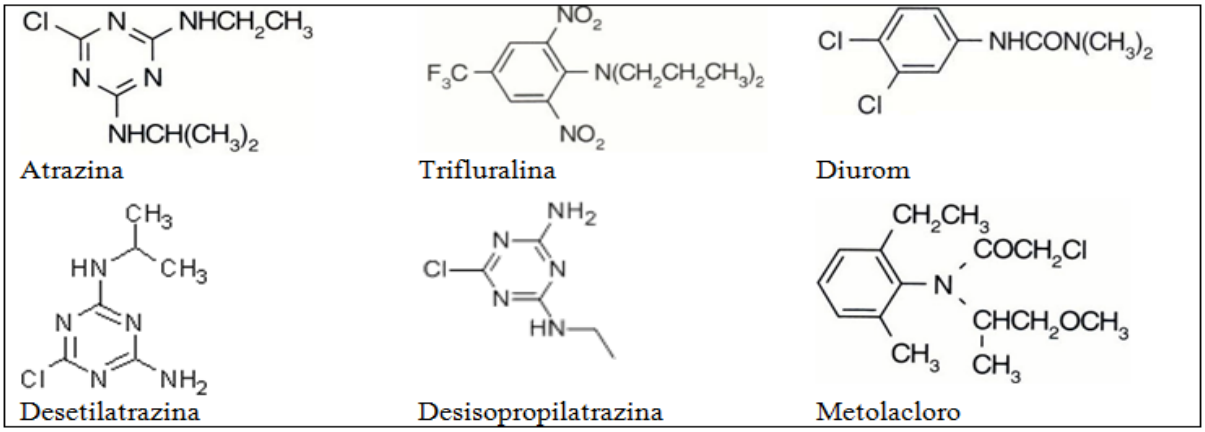


Figura 4 - Estruturas químicas dos herbicidas estudados.

4.2.2. Fungicidas

Os fungicidas são utilizados para impedir a ação maléfica de fungos na agricultura. De acordo com Silva e Fay (2004), as doenças fúngicas são mais difíceis de serem tratadas por meio de controle químico, considerando que os fungos parasitas têm íntima relação com a planta hospedeira e sua erradicação pode prejudicar as associações benéficas.

Três classes químicas de fungicidas foram selecionadas para este estudo: benzimidazol (carbendazim), estrobilurina (azoxistrobina) e triazol (flutriafol) (Figura 5).

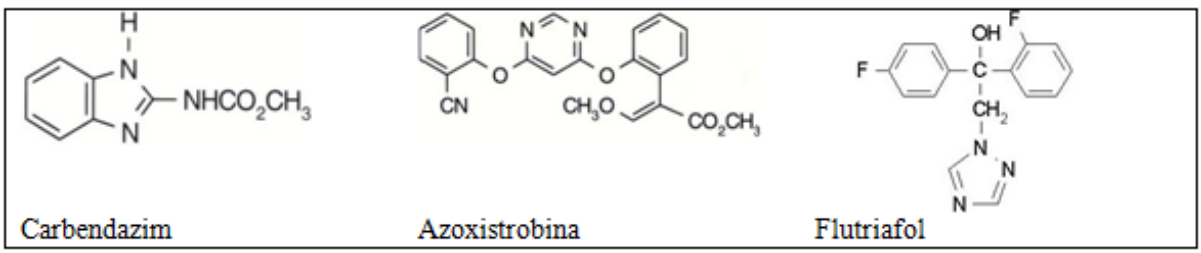


Figura 5 - Estruturas químicas dos fungicidas estudados.

4.2.3. Inseticidas

Os inseticidas são utilizados para impedir que insetos ataquem as lavouras destruindo principalmente ovos e larvas.

Os inseticidas estudados abrangeram sete classes químicas: piretróides (cipermetrina, deltametrina e permetrina), organofosforados (clorpirifós, paration metílica e malationa), benzoiluréia (clorfluazurom, lufenurom, triflumurom e teflubenzurom), neonicotinóide

(acetamiprido e tiametoxam), clorociclodieno (endossulfam sulfato, α-endossulfam e β-endossulfam), metilcarbamato de oxima (aldicarbe e metomil) e metilcarbamato de benzofuralina (carbofurano) (Figura 6).

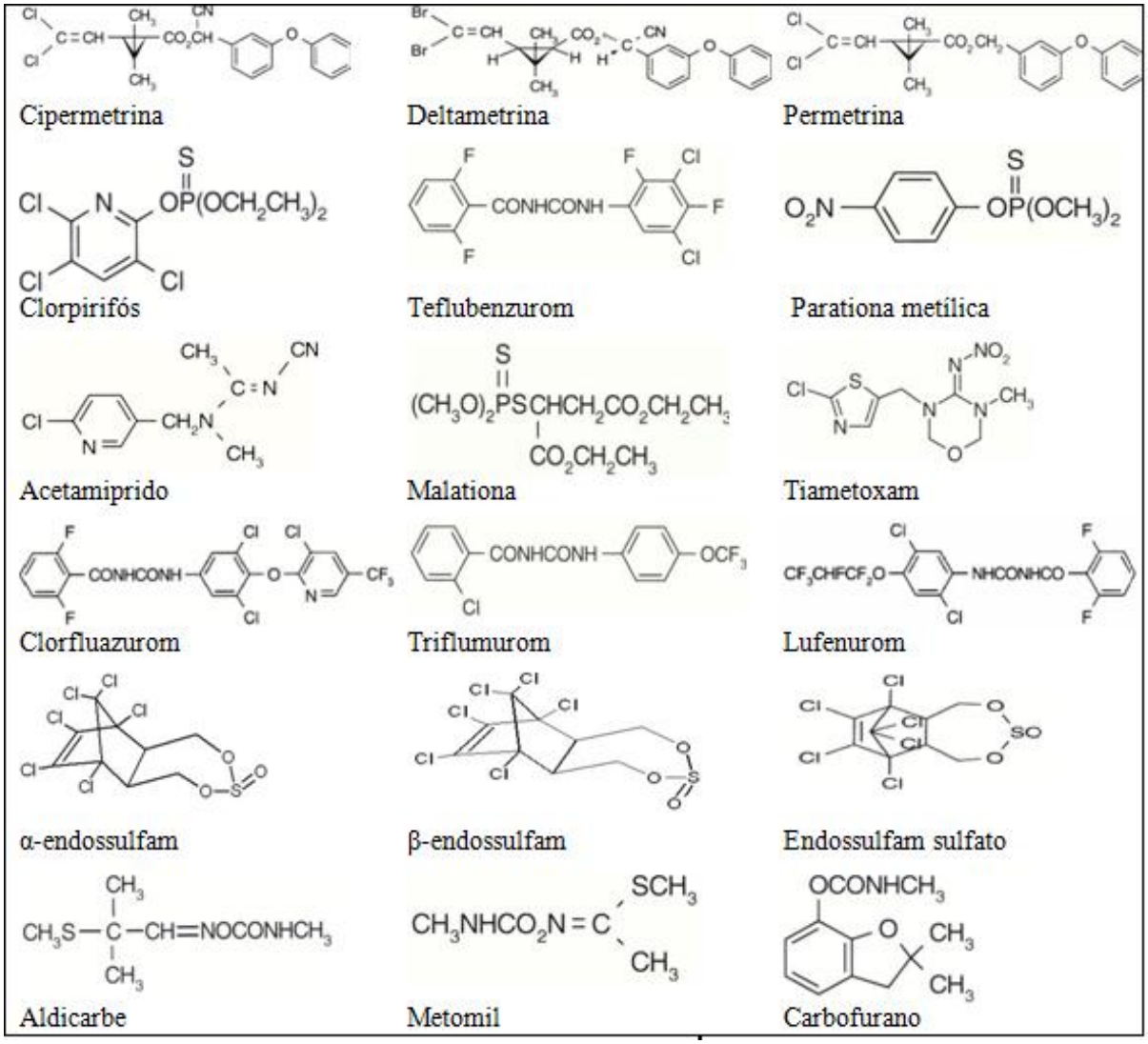


Figura 6 - Estruturas químicas dos inseticidas estudados.

As propriedades físicas e químicas dos pesticidas estudados, obtidos na literatura (THE PESTICIDE PROPERTIES DATABASE, 2011; DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001; MILHOME et al., 2009), são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Propriedades físicas e químicas dos pesticidas estudados.

	Pesticidas	K_{oc} (mL g^{-1})	S_w à 20°C (mg L^{-1})	Log K_{ow}	$t_{1/2}$ no solo (dias)	$t_{1/2}$ à hidrólise (dias)	Pressão de Vapor à 25°C (Pa)	K_H à 25°C (Pa m^3 mol^{-1})
Herbicidas	Atrazina	100	35	2,70	75,0	86,0	$3{,}9.\ 10^{-5}$	$1{,}50.10^{-04}$
	DIA	142	670	1,15	d.n.e.	d.n.e.	d.n.e.	$1{,}52.10^{-05}$
	DEA	72	3.200	1,51	45,0	d.n.e.	$1{,}24.10^{-2}$	$1{,}55.10^{-04}$
	Metolacloro	200	530	3,40	90,0	>200[1]	$1{,}7.\ 10^{-3}$	$2{,}40.10^{-03}$
	Trifluralina	8.765	0,221	5,27	181,0	Estável	$9{,}5.\ 10^{-3}$	$1{,}02.10^{-02}$
	Diurom	1.067	35,6	2,87	75,5	Estável	$1{,}15.\ 10^{-6}$	$2{,}00.10^{-06}$
Inseticidas	Cipermetrina	85.572	0,009	5,30	60,0	179,0	$2{,}3.\ 10^{-7}$	$2{,}00.10^{-02}$
	Clorpirifós	8.151	1,05	4,70	50,0	25,5	$1{,}43.\ 10^{-3}$	$4{,}78.10^{-01}$
	Deltametrina	10.240.000	0,0002	4,60	13,0	2,5[1]	$1{,}24.\ 10^{-8}$	$3{,}10.10^{-02}$
	α-endossulfam	11.500	0,32	4,75	50,0	20,0	$8{,}3.\ 10^{-4}$	$1{,}48.10^{-00}$
	β-endossulfam	11.500	0,32	4,75	50,0	20,0	$8{,}3.\ 10^{-4}$	$1{,}48.10^{-00}$
	Endossulfam sulfato	5.194	0,48	3,66	d.n.e.	d.n.e.	d.n.e.	d.n.e.
	Parationa Metílica	240	55	3,00	12,0	21,0	$2{,}0.\ 10^{-4}$	$8{,}57.10^{-03}$
	Permetrina	100.000	0,2	6,10	13,0	31,0	$2{,}0.\ 10^{-6}$	$1{,}89.10^{-01}$
	Malationa	217	148	2,75	0,17	6,2	$3{,}10.\ 10^{-3}$	$1{,}00.10^{-03}$
	Metomil	25	55.000	1,24	7,0	<2[1]	$7{,}2.\ 10^{-4}$	$2{,}13.10^{-06}$
	Acetamiprido	107	2.950	0,80	3,0	Estável	$1{,}73.\ 10^{-7}$	$5{,}30.10^{-08}$
	Lufenurom	41.182	0,046	5,12	16,3	Estável	$4{,}00.10^{6}$	$3{,}41.10^{-02}$
	Aldicarbe	30	4.930	1,15	10,0	189,0	$3{,}87.\ 10^{-3}$	$1{,}25.10^{-05}$
	Carbofurano	23	322	1,80	29,0	37,0	$8{,}0.\ 10^{-5}$	$5{,}00.10^{-05}$
	Triflumurom	11.981	0,04	4,90	22,0	Estável	$2{,}0.\ 10^{-7}$	$1{,}79.10^{-03}$
	Teflubenzurom	26.062	0,01	4,30	92,0	240[2]	$9{,}16.\ 10^{-4}$	$6{,}98.10^{-03}$
	Tiametoxam	70	4.100	-0,13	50,0	Estável	$6{,}60.\ 10^{-9}$	$4{,}70.10^{-10}$
Fungicidas	Flutriafol	205	95	2,30	1.358,0	Estável	$4{,}4.\ 10^{-4}$	$1{,}27.10^{-06}$
	Carbendazim	225	8	1,48	40,0	350,0	$9{,}0.\ 10^{-5}$	$3{,}60.10^{-03}$
	Azoxistrobina	482	6,7	2,50	70,0	Estável	$1{,}0.\ 10^{-10}$	$7{,}40.10^{-09}$

Fonte: (The Pesticide Properties Database, 2011). [1]Dores; De-Lamonica-Freire, 2001; [2]Milhome et al., 2009.

K_{oc}: coeficiente de sorção normalizado pelo carbono orgânico. S_w: solubilidade em água. K_{ow}: coeficiente de partição octanol-água. $t_{1/2}$: tempo de meia-vida no solo e em água. K_H: constante da lei de Henry. d.n.e.: dados não encontrados.

4.3. Determinação de Resíduos de Pesticidas em Água

Devido às diferentes características das moléculas estudadas, as análises foram feitas utilizando-se dois procedimentos distintos que empregam a extração em fase sólida (EFS). A identificação e a quantificação foram feitas por cromatografia gasosa (CG/EM) ou cromatografia líquida (CLAE/DAD). O método que utiliza o CG/EM foi adaptado de Laabs et al. (2000) e o método com o CLAE/DAD foi desenvolvido e validado no Laboratório de

Análise de Resíduo de Biocidas – LARB, da UFMT (CARBO et al., 2008). Todas as análises foram feitas em duplicatas.

4.3.1. Reagentes e Equipamentos

Para serem feitas as análises, utilizou-se dos seguintes reagentes e solventes: acetona, (PA, QUEMIS), acetato de etila, (Tedia, para análise de resíduos), água ultra-purificada (Milli-Q a 18,0MΩ/cm), metanol, (Tedia, grau HPLC/SPECTRO, para análise de resíduos), n-hexano (95% Mallinckrodt Chemicals, para análise de resíduos), acetonitrila (J.T. BAKER, grau HPLC/SPECTRO, para análise de resíduos), fase sólida sílica gel (Bakerbond^{TM} Octadecyl) (C18) (40μm Prep LC Packing, J.T. Baker), fase sólida Supelclean ENVI-Chrom P (SDVB) (80-160μm SPE Bulk Packing, Supelco), sulfato de sódio anidro, (PA ACS, Chemis), tolueno (Mallinckrodt UltiMAR, para análise de resíduos).

Os padrões analíticos de alta pureza (aproximadamente 98%) dos pesticidas estudados, acetamiprido, aldicarbe, atrazina e seus metabólitos DIA e DEA, azoxistrobina, carbendazim, carbofurano, cipermetrina, clorpirifós, deltametrina, diurom, α- e β-endossulfam, endossulfam sulfato, flutriafol, lufenurom, malationa, metomil, paration metílica, metolacloro, permetrina, teflubenzurom, tiametoxam, triflumurom e trifluralina, e os padrões interno fenantreno deuterado e terbutilazina foram adquiridos das marcas Dr. Ehrenstorfer e Sigma Aldrich.

Para as análises, foram utilizados ultra-som modelo 3510R-MTH (Bransonic), estufa (Nevoni NV 1.4), balança analítica, com resolução de 0,0001g (Bel Marck 210A), bomba de vácuo (Vacuubrand MZ 2C), evaporador rotatório (Büchi R-134), sistema de filtração e secagem a vácuo (Millipore), sistema de extração/eluição a vácuo para cartuchos (SPE J. T. BACKER), deionizador (Millipore), pHmetro modelo MPA-210P (TECNOPON), centrífuga Excelsa Baby II modelo 206-R (FANEM®) e mufla UL 1400 (FORNITEC).

Para a identificação e quantificação dos pesticidas estudados, foram utilizados um cromatógrafo a gás HP 6890, com injetor automático (modelo 7683B series) e acoplado a um espectrometro de massas HP 5973 (CG/EM) e um cromatógrafo a líquido de alta eficiência (modelo 240) com injetor automático (modelo 410) e detector de arranjo de diodos (modelo 330) Varian Pro Star (CLAE/DAD).

Frascos âmbar de 1 e 4L e funil foram utilizados para a coleta das amostras.

4.3.2. Lavagem de vidrarias

As vidrarias utilizadas nas análises foram lavadas com água em abundância e deixadas submersas num período de aproximadamente 24 horas em solução aquosa a 2% de detergente Extran Alcalino MA-01 (Merck). Após esse período, as mesmas foram enxaguadas com água da torneira, água deionizada e acetona. Em seguida, as mesmas foram levadas a estufa (150 ºC) para secagem. As vidrarias de precisão foram secas à temperatura ambiente.

4.3.3. Preparo das soluções padrão

As soluções estoque dos padrões foram preparadas a partir dos padrões primários dos pesticidas em estudo com concentração aproximada de 100mg L^{-1}. Da solução estoque de cada pesticida, foi preparada uma solução intermediária mista de aproximadamente 10mg L^{-1}. As soluções estoque e a solução intermediária foram conservadas sob refrigeração (-4°C).
As soluções de trabalho foram preparadas a partir da solução intermediária mista de 10mg L^{-1}, nas concentrações aproximadas de 10,0; 5,0; 1,0; 0,5; 0,1mg L^{-1}. Como padrão interno, foram utilizadas soluções de fenantreno deuterado (aproximadamente 1,5mg L^{-1}) (análise por CG/EM) e uma solução de terbutilazina (aproximadamente 105mg L^{-1}) (análise por CLAE/DAD).

4.3.4. Procedimento de extração de pesticidas em água e quantificação por CLAE/DAD

Os pesticidas acetamiprido, aldicarbe, azoxistrobina, carbendazim, carbofurano, clorfluazurom, diurom, lufenurom, metomil, tiametoxam, triflumurom e teflubenzurom foram determinados por EFS-CLAE/DAD (CARBO et al., 2008).

O método de extração (Figura 6) consistiu inicialmente na filtração prévia de 500mL das amostras de água (filtro de fibra de vidro, 0,47µm), e ajuste do pH das mesmas entre 7,0 a 7,5 com solução de 0,01mol L^{-1} de NaOH ou HCl. A pré-concentração dos analitos foi feita em sistema de extração a vácuo por extração em fase sólida com cartuchos contendo 0,2g de SDVB (estireno divinil benzeno), condicionados previamente com 5mL de metanol e 5mL de água deionizada. Após a percolação da amostra, os cartuchos foram centrifugados por 5min para máxima retirada de água e, posteriormente, os analitos foram eluídos com 3 porções de

5mL da mistura de solventes metanol:acetonitrila (7:3, v/v) e recolhidos em balões com formato de pêra. O eluato recolhido no balão foi concentrado em evaporador rotatório a 40°C sob uma pressão de 270mbar e rotação de 90rpm, até quase a secura. O concentrado foi retomado em acetonitrila e transferido para frasco amostrador (sendo o volume final de aproximadamente 1,5mL) contendo 50µL de uma solução do padrão interno (terbutilazina, aproximadamente 105mg L^{-1}). Os extratos foram armazenados sob refrigeração (- 4ºC) até determinação por CLAE/DAD (Figura 7).

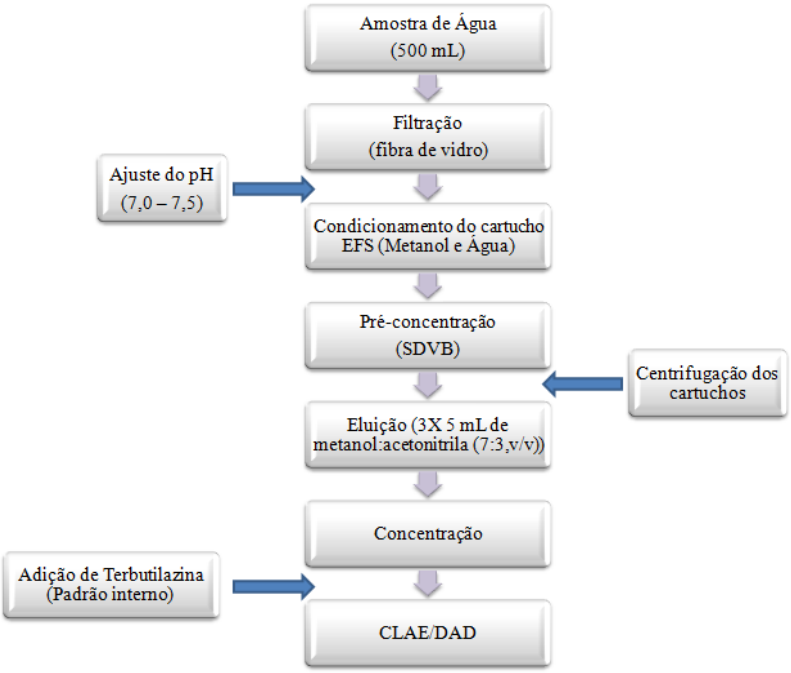


Figura 7 – Representação esquemática do método analítico para determinação de resíduos de pesticidas em água por CLAE/DAD.

As condições cromatográficas utilizadas para a cromatografia líquida foram coluna cromatográfica OmniSpher C-18 (25,0cm de comprimento, 4,6mm de diâmetro interno e tamanho de partícula de 5,0µm), volume de injeção de 20,0µL, fluxo de 1,0mL min^{-1}, modo de eluição gradiente, sendo inicialmente água:metanol (70:30), modificada para água:metanol (50:50) em 10min, para água:metanol (30:70) em 5min, para água:metanol (5:95) dos 15 aos 24min e para água:metanol (0:100) dos 24 aos 29 min. Essa última condição foi mantida por 5min e a condição inicial foi restabelecida em 2min. O intervalo de comprimento de onda para aquisição dos cromatogramas variou de 220 nm a 400 nm. O método do padrão interno foi utilizado para a quantificação com λ igual a 230nm.

Os limites de detecção e de quantificação do método utilizado para análise dos pesticidas por EFS-CLAE/DAD são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Limites de detecção e quantificação do método para determinação dos pesticidas por CLAE/DAD (CARBO et al., 2008).

Pesticidas	LD	LQ	Pesticidas	LD	LQ
	μg L^{-1}			μg L^{-1}	
Metomil	0,10	0,45	Aldicarbe	1,01	1,01
Tiametoxam	0,08	0,40	Carbofurano	0,10	0,44
Carbendazim	0,11	0,41	Diurom	0,07	0,42
Imidacloprido	0,57	1,98	Azoxistrobina	0,08	0,42
Acetamiprido	0,06	0,40	Triflumurom	0,11	0,41
Tiacloprido	1,26	1,96	Teflubenzurom	0,06	0,41

Fonte: CARBO et al., 2008.

4.3.5. Procedimento de extração de pesticidas em água e quantificação por CG/EM

A eficiência da metodologia de extração proposta foi avaliada a partir dos resultados de estudos de recuperação, em triplicata, com amostras de água deionizada fortificadas com a mistura dos pesticidas estudados. Amostras testemunhas, amostras sem adição dos pesticidas, também foram analisadas. Os parâmetros exatidão, precisão, linearidade, limite de detecção e de quantificação do equipamento e do método foram avaliados.

Pelo menos três níveis de fortificação foram utilizados para cada pesticida (atrazina: 0,56; 1,56; 2,58; 6,26; 21,24μg L^{-1}; DEA: 0,82; 0,94; 2,30; 8,10; 28,88μg L^{-1}; DIA: 0,84; 2,06; 7,34; 36,94μg L^{-1}; cipermetrina: 0,67; 1,03; 6,33; 25,94μg L^{-1}; clórpirifos: 0,38; 1,28; 2,18; 5,22; 18,48μg L^{-1}; deltametrina: 0,94; 12,06; 54,60μg L^{-1}; malationa: 0,20; 1,00; 1,52; 4,18; 28,50μg L^{-1}; metolacloro: 0,02; 0,68; 1,76; 3,38; 6,92; 24,28μg L^{-1}; α-endossulfam: 0,52; 1,60; 3,20; 5,72; 17,44μg L^{-1}; β-endossulfam: 0,10; 0,34; 1,50; 2,80; 4,30; 14,46μg L^{-1}; endossulfam sulfato: 0,26; 1,06; 1,80; 5,24; 24,42μg L^{-1}; flutriafol: 0,22; 0,96; 1,72; 5,16; 20,58μg L^{-1}; parationa metílica: 1,58; 3,88; 24,50μg L^{-1}; permetrina: 0,41; 0,93; 1,69; 4,55; 15,24μg L^{-1}; trifluralina: 0,56; 1,56; 2,88; 5,78; 21,22μg L^{-1}).

O método de extração proposto (Figura 9) consiste inicialmente na filtração de 500mL das amostras de água (filtro de fibra de vidro, 0,47μm), e ajuste do pH entre 6,5 e 7,0 com solução de 0,01mol L^{-1} de NaOH ou HCl. A pré-concentração dos analitos foi feita em sistema de extração a vácuo por extração em fase sólida com cartuchos contendo 1g de C-18 (octadecil), condicionados previamente com 10mL de metanol e 10mL de água deionizada. Após a pré-concentração dos pesticidas, os cartuchos foram centrifugados por 5min para máxima retirada de água e, posteriormente os analitos foram eluídos com porções de 10mL de acetato de etila, 10mL hexano:acetato de etila (7:3, v/v) e 5mL de hexano, recolhidos em balões formato de pêra sobre um funil de vidro contendo lã de vidro com 2g de sulfato de

sódio anidro. Após lavagem do funil com 5mL de hexano, o eluato recolhido no balão foi concentrado em evaporador rotatório a 45°C sob uma pressão de 270mbar e rotação de 80rpm, até quase a secura. O concentrado foi retomado em tolueno e transferido para frasco amostrador (sendo o volume final de aproximadamente 1,5mL) contendo 100µL de uma solução do padrão interno (fenantreno deuterado, aproximadamente 1,5mg L^{-1}). Os extratos foram armazenados sob refrigeração (- 4ºC) até determinação cromatográfica (Figura 8).

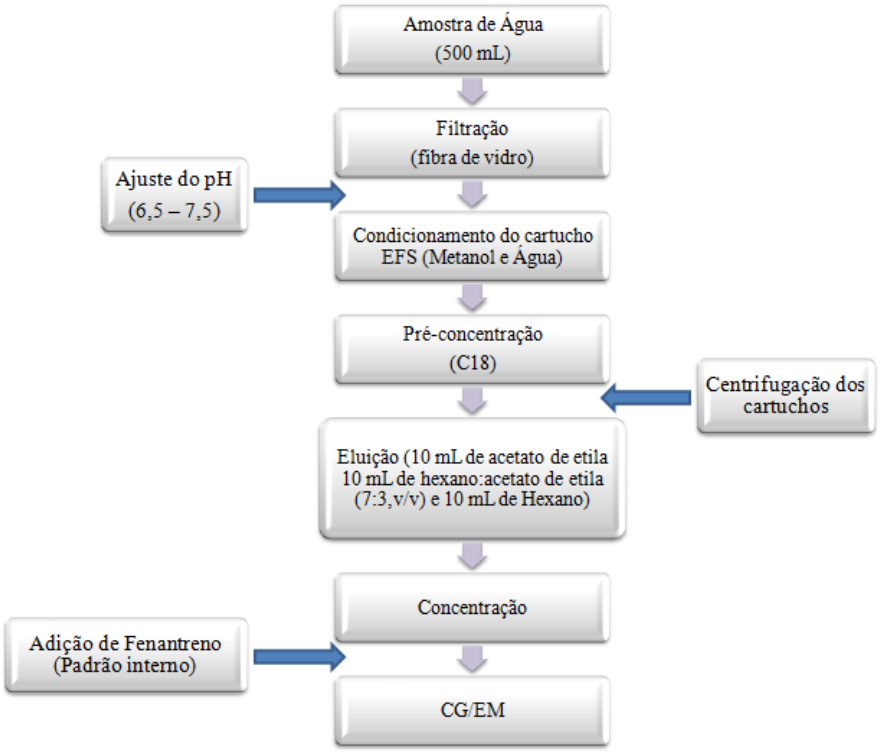


Figura 8 - Representação esquemática do método analítico para determinação de resíduos de pesticidas em água por CG/EM-SIM.

As condições cromatográficas para a cromatografia gasosa foram coluna cromatográfica HP-5MS (5% difenil metil siloxano, 30,0m x 250µm d.i. x 0,25µm de espessura do filme), volume de injeção de 1,0µL, fluxo do gás de arraste (hélio) igual a 1,0mL min^{-1}, programação da temperatura do forno: $T_{inicial}$ = 92°C por 2,5min, rampa de 15°C min^{-1} até 175°C ao qual permaneceu por 13min e rampa de 20°C min^{-1} até 280°C permanecendo por 15min, ionização por impacto eletrônico (70eV), $T_{fonte\ de\ ionização}$ = 230°C, $T_{quadrupolo}$ = 150°C, $T_{linha\ de\ tranferência}$ = 280°C e $T_{injetor}$ = 250ºC. O método do padrão interno foi utilizado para a quantificação em modo SIM (monitoramento de íon selecionado), sendo o íon principal utilizado para a quantificação e os íons secundários para a identificação (Tabela 11).

Tabela 11 - Pesticidas estudados e seus íons correspondentes monitorados por CG/EM-SIM.

Pesticidas	Íon principal	Secundário 1	Secundário 2
Atrazina	200,0	215,0	202,0
DIA	173,0	158,0	144,9
DEA	172,0	187,0	174,0
Clorpirifós	196,9	198,9	313,9
α-endossulfam	240,8	194,9	236,8
β-endossulfam	194,9	236,8	240,8
Endossulfam sulfato	271,6	273,8	228,8
Flutriafol	123,0	164,0	219,0
Malationa	173,0	124,9	157,9
Paration Metílica	262,9	108,9	124,9
Metolacloro	162,1	238,0	146,0
Fenantreno*	188,1	189,0	184,0

*Padrão interno

Os limites de detecção e quantificação do equipamento foi determinando pelo método visual. Operacionalmente, o limite de detecção foi obtido como a menor concentração que resultou na distinção do sinal cromatográfico da linha de base e o limite de quantificação foi definido como a menor concentração que apresentou repetitividade do sinal cromatográfico e, portanto, menor ponto pertencente à curva analítica.

Os limites de detecção e quantificação do método foram calculados seguindo recomendações de Thier e Zeumer (1987) para análise de resíduos de pesticidas, conforme descrito no item 3.6 Análise de resíduos de pesticidas em água: metodologia e validação.

4.4. Coleta das Amostras de Água

As coletas das amostras de água superficial, subterrânea e de chuva corresponderam a um ano hidrológico, com início em outubro de 2007 e término em maio de 2008. A periodicidade de coleta das amostras de água superficial e subterrânea foi mensal e as coletas de água de chuva corresponderam aos eventos de chuva.

No município de Campo Verde foram selecionados três pontos de coleta de água superficial, sete pontos de coleta para água subterrânea, sendo três pontos localizados na área urbana e 4 pontos na área rural, e 4 pontos de coleta para água de chuva, 1 ponto na área urbana, 1 ponto na periferia da cidade e 2 pontos na área rural (Figura 9, Tabela 12).

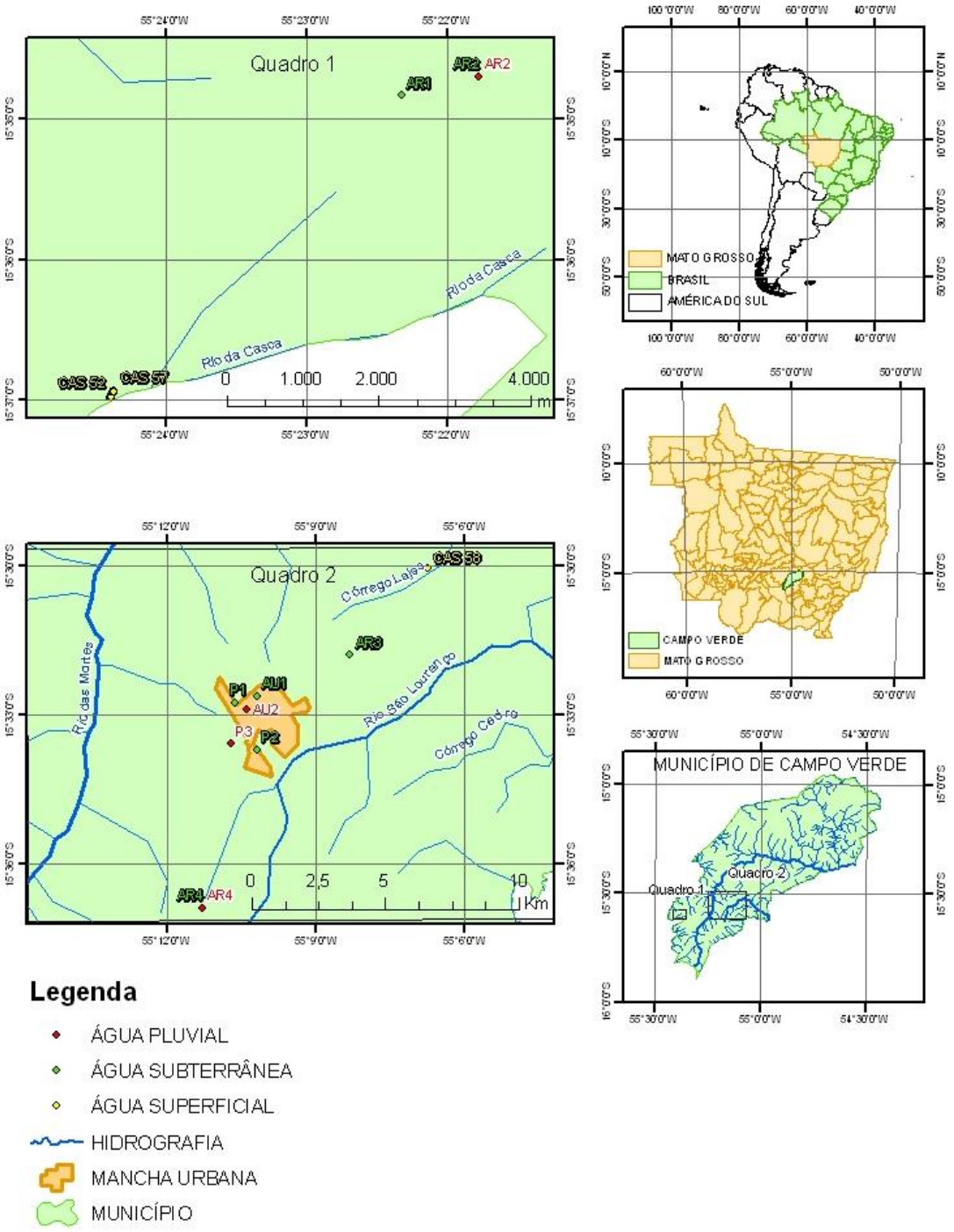


Figura 9 – Localização dos pontos de coleta das amostras em Campo Verde.

Tabela 12 - Identificação dos pontos de coleta das amostras de água em Campo Verde.

	Pontos de Coleta	Coordenadas geográficas	Descrição
Água Superficial	CAS 52	15°36'58,3"S 55°24'23,6"W	Distante 27km da cidade e rodeado por área agrícola Rio da Casca
	CAS 57	15°36'56,2"S 55°24'22,2"W	Distante 8km da cidade e rodeado por área agrícola Uma das nascentes do Rio São Lourenço
	CAS 58	15°30'02,1"S 55°06'42,8"W	Distante 8km da cidade e rodeado por área agrícola Córrego Lajes
Água Subterrânea	AR1	15°34'50,1"S 55°22'19,3"W	Localizado na área rural – 100m
	AR2	15°34'41,9"S 55°21'46,2"W	Localizado na área rural – 100m
	P1	15°32'45,68"S 55°10'37,68"W	Localizado na área periférica – n.i.
	AU1	15°32'36,9"S 55°10'10,6"W	Localizado na área urbana – 30m
	P2	15°33'41,90"S 55°10'24,0"W	Localizado na área periférica – n.i.
	AR3	15°31'47,6"S 55°08'18,0"W	Localizado na área rural – 40m
	AR4	15°36'54,1"S 55°11'18,0"W	Localizado na área rural – 5m
Água de chuva	AR2	15°34'41,9"S 55°21'46,2"W	Localizado na área rural
	AR4	15°36'54,1"S 55°11'18,0"W	Localizado na área rural
	AU2	15°32'53,03"S 55°10'23,0"W	Localizado na área urbana
	P3	15°33'35,2"S 55°10'42,8"W	Localizado na área periférica

AR: area rural. P: periferia. AU: area urbana. n.i: não informado.

No município de Lucas do Rio Verde foram selecionados oito pontos de coleta de água superficial, dez pontos de coleta para água subterrânea, sendo cinco pontos na área urbana e cinco na área rural, e quatro pontos de coleta para água de chuva, sendo um ponto na área urbana, um na periferia da cidade e dois pontos na área rural (Figura 10, Tabela 13).

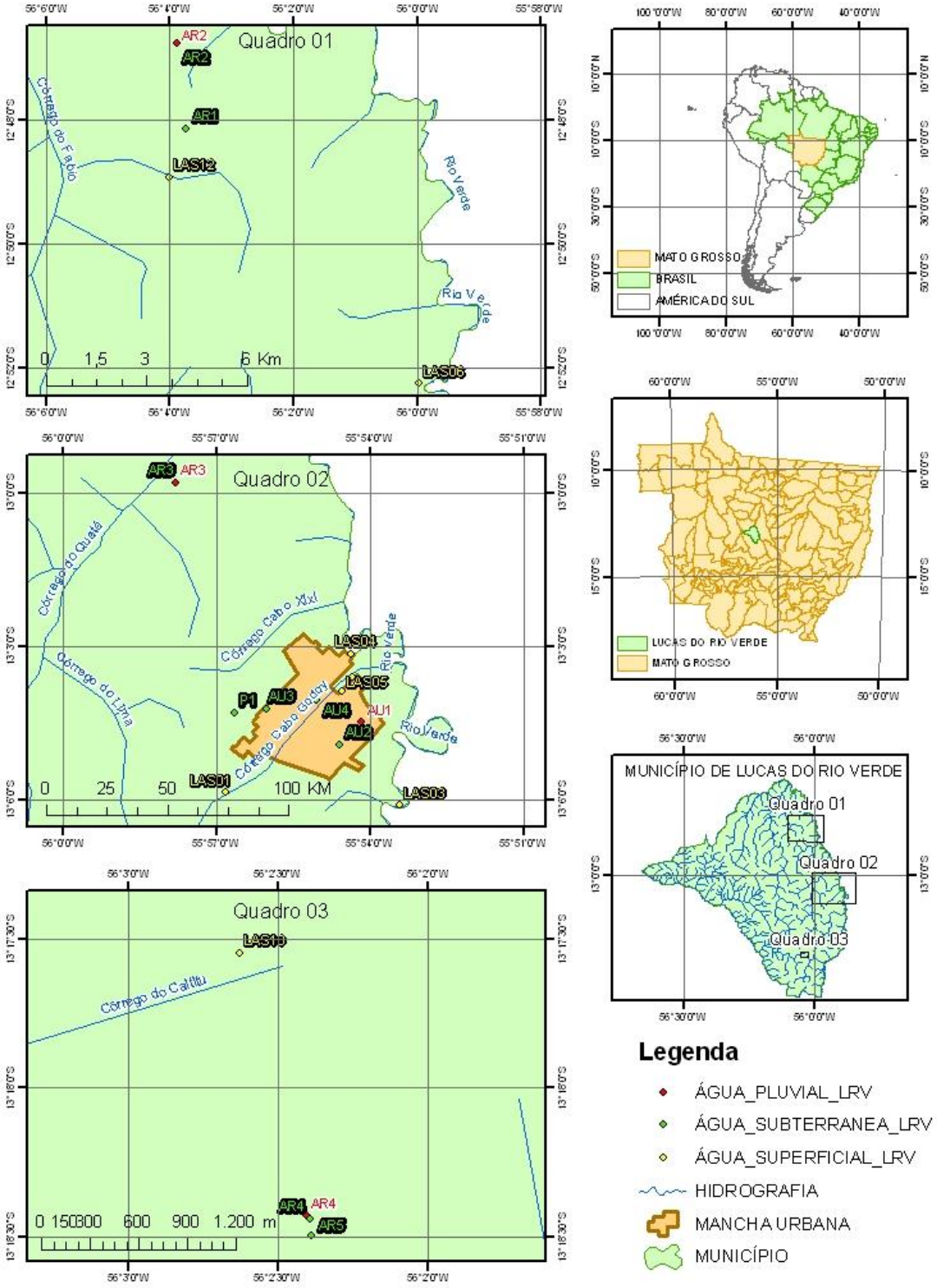


Figura 10 – Localização dos pontos de coleta das amostras em Lucas do Rio Verde.

Tabela 13 - Identificação dos pontos de coleta das amostras de água em Lucas do Rio Verde.

	Pontos de Coleta	Coordenadas geográficas	Descrição
Água Superficial	LAS01	13°05'51,8"S 55°56'50,4"W	Distante 5km da cidade e rodeado por área agrícola Rio Lucas
	LAS02	13°03'36,3"S 55°54'21,3"W	Distante 2km da cidade e próximo da agricultura Rio Lucas
	LAS03	13°06'06,8"S 55°53'26,4"W	Distante 5km da cidade e rodeado por área agrícola Rio Verde
	LAS04	13°03'09,0"S 55°54'22,6"W	Distante 2km da cidade e próximo da agricultura Rio Verde
	LAS05	13°02'52,6"S 55°54'33,6"W	Distante 2km da cidade e próximo da agricultura Rio Verde
	LAS06	12°52'16,3"S 55°59'58,2"W	Distante 23km da cidade e rodeado por área agrícola Rio Verde
	LAS12	12°48'55,6"S 56°04'01,1"W	Distante 32km da cidade e rodeado por área agrícola Rio Itambiquara
	LAS18	13°17'32,9"S 56°02'37,8"W	Distante 29km da cidade e rodeado por área agrícola Rio Cedro
Água Subterrânea	AU1	13°04'29,4"S 55°54'10,8"W	Localizado na área urbana – n.i.
	AU2	13°04'56,0"S 55°54'37,3"W	Localizado na área urbana – 40m
	P1	13°04'18,0"S 55°56'39,0"W	Localizado na periferia – 35m
	AU3	13°04'13,8"S 55°56'01,7"W	Localizado na área urbana – 40m
	AU4	13°04'02,9"S 55°55'03,9"W	Localizado na área urbana – 120m
	AR1	12°48'07,7"S 56°03'44,5W	Localizado na área rural – 35m
	AR2	12°46'44,8"S 56°03'53,8"W	Localizado na área rural – 30m
	AR3	12°59'48,4"S 55°57'48,9"W	Localizado na área rural – n.i.
	AR4	13°18'26,5"S 56°02'23,5"W	Localizado na área rural – n.i.
	AR5	13°18'29,8"S 56°02'23,4W	Localizado na área rural – n.i.
Água de chuva	AU1	13°04'29,3"S 55°54'10,8"W	Localizado na área urbana
	AR2	12°46'44,8"S 56°03'53,8"W	Localizado na área rural
	AR3	12°59'48,4"S 55°57'48,9"W	Localizado na área rural
	AR4	13°18'25,8"S 56°02'24,5"W	Localizado na área rural

AR: area rural. P: periferia. AU: area urbana. n.i: não informado.

4.4.1. Coleta de deposição atmosférica total

O sistema de coleta para deposição atmosférica total consistiu de um coletor (funil de aço inox com abertura de 30cm de diâmetro) e um receptor (frasco de vidro âmbar de 4L) (Figura 10). Após os eventos de chuva, as amostras foram transferidas para frascos de vidro âmbar de 1L e conservadas sob refrigeração.

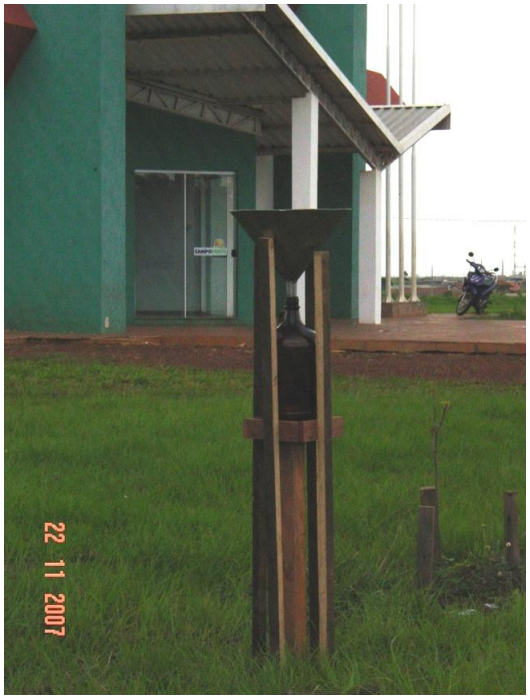


Figura 11 - Esquema do coletor de deposição atmosférica total.

4.4.2. Coleta de água superficial

A amostragem da água superficial consistiu na coleta direta das amostras em frascos de vidro âmbar de 1L, imergindo-os até a profundidade de 40cm e aguardando o completo preenchimento dos mesmos.

4.4.3. Coleta de água subterrânea

As amostras de água subterrânea foram coletadas em poços tubulares já perfurados com profundidade entre 25 e 140m (Tabelas 12 e 13). Os mesmos foram abertos para retirada da água retida na tubulação e estabilização da temperatura.

As amostras foram coletadas na saída da bomba d'água diretamente em frascos de vidro ambas de 1L.

4.4.4. Tratamento e armazenamento das amostras

As amostras de água foram transportadas até ao laboratório em caixas térmicas com gelo e armazenadas em refrigerador a 4ºC até a realização das análises, o que ocorreu em até 15 dias após a coleta das amostras.

Quando, em uma única coleta de água de chuva, não se obteve o volume necessário para a realização da análise da mesma, amostras de datas subsequentes foram agrupadas para obtenção de amostras compostas que foram homogeneizadas em um béquer e transferidas em seguida para frascos âmbar e armazenadas a 4ºC.

4.5. Análise dos Dados e Estatística

Os dados obtidos foram organizados em planilhas, identificando os diferentes pontos e datas de coleta nas linhas e os pesticidas estudados nas colunas (variáveis). As informações da base de dados foram primeiramente exploradas em termos de parâmetros descritivos, como frequência de detecção, valores mínimos e máximos, média, mediana e valores abaixo do limite de detecção do método empregado.

Os resultados de pesticidas em água pluvial, correspondendo a uma matriz de dados contendo 203 e 168 determinações analíticas para municípios de Campo Verde (29 × 7) e Lucas do Rio Verde (24 × 7), respectivamente, foram avaliados utilizando a análise de componentes principais (ACP) e análise de agrupamento hierárquico com o auxílio do software SPSS® 15.0.

Para a ACP, os valores de concentração dos pesticidas em água de chuva foram transformados para fluxo de deposição úmida para que se pudessem agrupar os valores em meses. Quando a ACP foi aplicada às variáveis com diferentes unidades de concentração, os valores das mesmas foram autoescalonados (centralização na média e variância igual a 1). A extração procedeu-se segundo o critério de Kaiser (KAISER, 1958[2] apud MOURA;

[2] KAISER, H. F. The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. **Psychometrika**, 23, 187, 1958.

BOAVENTURA; PINELLI, 2010), para extração de autovalores >1, e o critério Varimax, para a maximização e minimização dos maiores e menores autovalores.

A análise de cluster hierárquico foi utilizada empregando a distância Euclidiana ao quadrado e pelo método do vizinho mais próximo como intervalos de medida para os agrupamentos, sendo os dados computados após a padronização baseada em Z-scores por variáveis (LIU et al., 2003, SI-MEONOV et al., 2003).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Validação do Método Proposto para Determinação de Resíduos de Pesticidas por CG/EM

O desempenho do método proposto para a determinação de alguns pesticidas por EFS-CG/EM foi avaliado pela linearidade do equipamento, seletividade, precisão, exatidão, e limite de detecção e quantificação do método.

Baixos valores de recuperação (< 60%) foram obtidos para os compostos cipermetrina, deltametrina, permetrina e trifluralina. Sendo assim, os parâmetros de validação são apresentados somente para os pesticidas (atrazina, DIA, DEA, paration metílica, malationa, metolacloro, clorpirifós, α-endossulfam, β-endossulfam, endossulfam sulfato e flutriafol) para os quais o método de extração foi eficiente, considerando os critérios de validação para análise de resíduo (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2003; THIER; ZEUMER, 1987).

5.1.1 Linearidade, limite de detecção e de quantificação do equipamento

A linearidade e a construção das curvas analíticas do equipamento (CG/EM) foram obtidas a partir das injeções de soluções mistas dos padrões em diferentes concentrações (0,02 – 36,9µg L^{-1}). Relação linear satisfatória foi observada para todos os compostos com valores de coeficiente de correlação das curvas analíticas, obtidas pelo método do padrão interno, próximos a 1 (Tabela 14, Anexo A). A linearidade também foi verificada pelos gráficos de respostas relativas (área/concentração) em função da concentração. Nesses gráficos, os pontos referentes às respostas relativas obtidas para as diferentes concentrações não diferiram mais do que 15% entre si (Anexo A), considerados assim, como pertencentes à mesma região linear.

Tabela 14 - Intervalo de trabalho, linearidade e limites de detecção e quantificação do equipamento (CG/EM).

Pesticidas	t_r (min)	Intervalo de trabalho (µg L^{-1})	Equação da reta	r^2	LD (µg L^{-1})	LQ (µg L^{-1})
DIA	11,1	0,59-10,92	y=0,0285x-0,0500	1,0000	0,01	0,59
DEA	11,3	0,01-10,98	y=0,1440x-0,0370	1,0000	0,01	0,01
Atrazina	13,0	0,10-10,79	y=0,1920x-0,0672	1,0000	0,09	0,10
Parationa metílica	17,3	0,20-8,76	y=0,0299x-0,0232	0,9999	0,19	0,20
Malationa	20,9	0,19-7,64	y=0,0957x-0,0974	0,9998	0,02	0,19
Metolacloro	21,1	0,01-9,04	y=0,4193x-0,1401	0,9999	0,01	0,01
Clorpirifós	21,7	0,05-9,01	y=0,1054x-0,0637	0,9999	0,01	0,05
α-endossulfam	24,0	0,12-8,99	y=0,0391x-0,0008	1,0000	0,02	0,12
Flutriafol	24,3	0,01-10,12	y=0,1789x-0,0368	1,0000	0,01	0,01
β-endossulfam	25,3	0,09-8,90	y=0,0290x-0,0091	1,0000	0,01	0,09
Endossulfam sulfato	26,0	0,04-8,16	y=0,0180x-0,0191	0,9980	0,01	0,04

t_r: tempo de retenção.

O método de padronização interna foi utilizado para eliminar fontes de erro associadas ao processo de injeção como variação do volume de injeção, pequenas variações no fluxo do gás de arraste e na temperatura da coluna. O intervalo de trabalho linear (Tabela 14) foi utilizado para selecionar os níveis de fortificação das amostras durante a validação do método de extração.

5.1.2 Exatidão e Precisão

O método proposto foi considerado eficiente, considerando a exatidão, com porcentagem de recuperação entre 73 e 126%, e a precisão, com CV < 28% (Tabela 15). Esses resultados são considerados satisfatórios para análise de resíduos de pesticidas (ASSOCIATION OF ANALYTICAL CHEMISTRY, 1993; WOOD, 1999).

Tabela 15 - Eficiência, precisão e exatidão, do método proposto.

Pesticidas	Nível (µg L^{-1})	% Recuperação méd (intervalo)	CV(%)	Pesticidas	Nível (µg L^{-1})	% Recuperação méd (intervalo)	CV(%)
DIA	36,94	91 (79-100)	12	Clorpirifós	18,48	94 (86-100)	8
	7,34	98 (95-102)	3		5,22	105 (100-107)	5
	2,06	90 (66-73)	12		2,18	91 (84-98)	8
	0,84	117 (112-127)	7		1,28	96 (84-103)	10
DEA	28,88	99 (94-102)	4		0,38	82 (79-89)	7
	8,10	94 (88-98)	6		0,22	98 (91-100)	11
	2,30	97 (96-99)	2	α-Endossulfam	17,44	96 (95-97)	1
	0,94	102 (85-125)	20		5,72	112 (106-118)	5
	0,82	100 (98-102)	2		3,20	79 (73-81)	6
Atrazina	21,24	95 (93-98)	3		1,60	90 (81-99)	10
	6,26	100 (99-101)	1		0,52	99 (92-104)	6
	2,58	99 (95-101)	3		0,22	91 (82-100)	10
	1,56	95 (88-101)	7	Flutriafol	20,58	89 (84-92)	4
	0,56	106 (103-107)	2		5,16	97 (88-103)	9
	0,20	117 (110-120)	5		1,72	94 (87-101)	7
Paration metílica	24,50	97 (91-103)	27		0,96	92 (75-102)	16
	3,88	87 (83-89)	4		0,22	73 (73-82)	12
	1,58	86 (77-91)	9		0,08	92 (75-100)	16
	0,22	109 (109)	10	β-Endossulfam	14,46	120 (118-121)	1
Malationa	28,50	82 (80-83)	2		4,30	119 (117-120)	1
	4,18	126 (113-138)	15		2,80	79 (78-80)	1
	1,52	107 (103-114)	6		1,50	92 (79-99)	12
	1,00	123 (106-146)	17		0,34	104 (100-106)	3
	0,20	97 (90-100)	6		0,10	107 (100-120)	11
Metolacloro	24,28	99 (94-103)	5	Endossulfam sulfato	24,42	116 (110-112)	7
	6,92	117 (86-100)	4		5,24	115 (108-122)	6
	3,38	95 (89-102)	7		1,80	102 (96-108)	6
	1,76	111 (92-122)	15		1,06	115 (98-115)	15
	0,68	91 (85-94)	6		0,26	95 (77-115)	20
	0,02	100 (100)	0		0,22	112 (100-127)	12

CV: Coeficiente de variação.

Devido à diferença na sensibilidade do equipamento utilizado para a determinação dos pesticidas estudados, diferentes níveis de fortificação foram utilizados.

5.1.3 Seletividade

A seletividade do método foi determinada observando a ausência de picos cromatográficos nos mesmos tempos de retenção dos analitos estudados nas amostras controle (Figura 12). O emprego do espectrômetro de massas em modo SIM (Monitoramento Seletivo de Íons) possibilitou maior sensibilidade e seletividade do método.

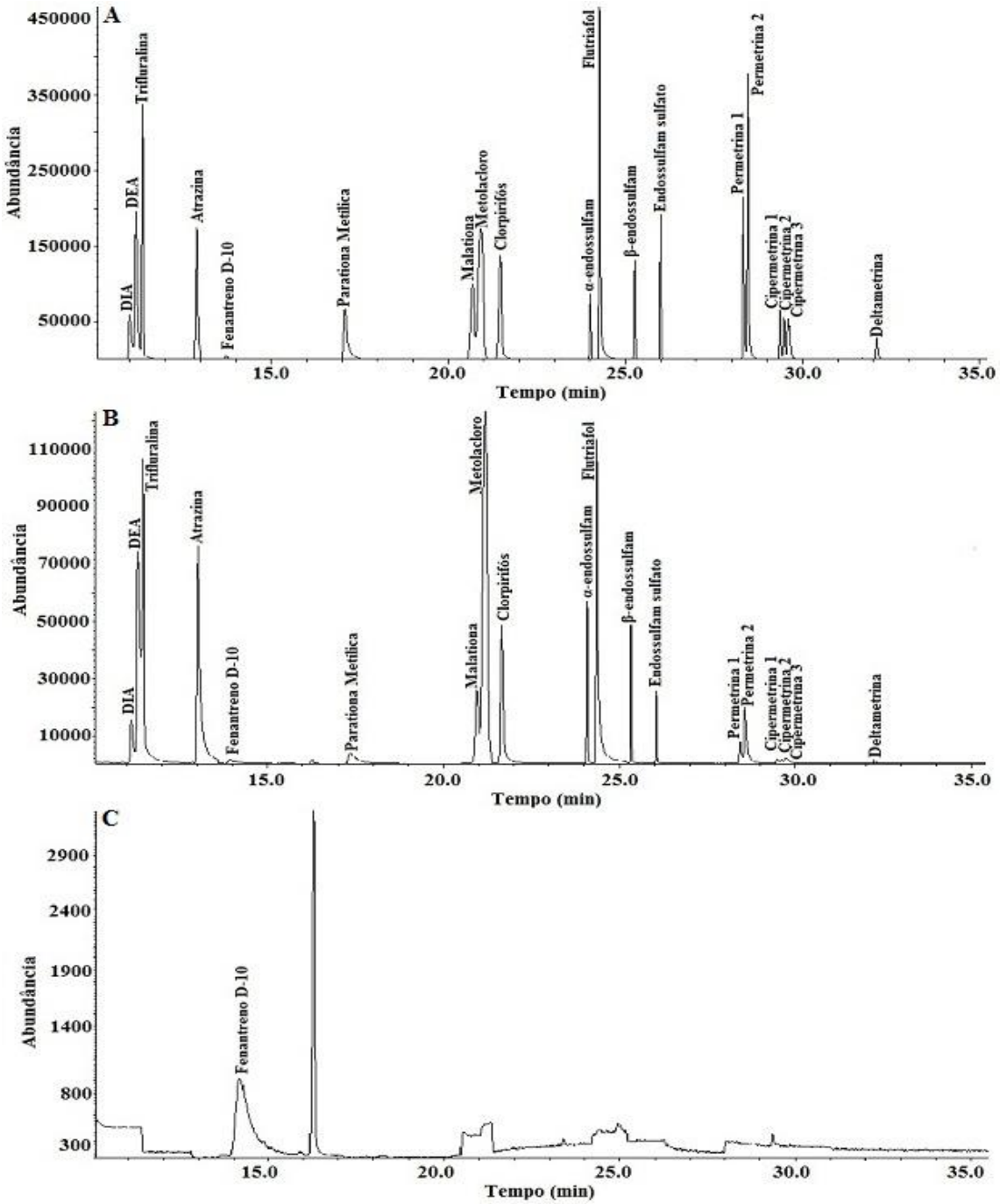


Figura 12 - Cromatogramas CG/EM: (A) Solução padrão (20µg L^{-1}); (B) Amostra fortificada (18µg L^{-1}); (C) Amostra controle (testemunha).

5.1.4 Limites de detecção e de quantificação do método proposto

Os limites de deteção (LD) e de quantificação (LQ) do método proposto foram determinados de acordo com o método de Thier e Zeumer (1987), sendo o LD calculado com

base nos resultados obtidos para o menor nível de fortificação. O LQ foi igual ao menor nível de fortificação que resultou boa exatidão e precisão.

Os valores reportados, Tabela 16, foram considerados satisfatórios para análise de resíduos de pesticidas em amostras de água, atendendo aos níveis estipulados pela legislação brasileira para valores máximos permissíveis em água para alguns pesticidas. Os limites de detecção do método variaram entre 0,02 e 0,17µg L^{-1} e os limites de quantificação entre 0,02 a 0,84 µg L^{-1}.

Tabela 16 – Limites de detecção e de quantificação do método proposto.

Pesticidas	LD (µg L^{-1})	LQ (µg L^{-1})	Pesticidas	LD (µg L^{-1})	LQ (µg L^{-1})
DIA	0,17	0,84	Clorpirifós	0,03	0,22
DEA	0,06	0,82	α-endossulfam	0,06	0,22
Atrazina	0,03	0,20	Flutriafol	0,06	0,20
Parationa metílica	0,12	0,22	β-endossulfam	0,03	0,10
Malationa	0,03	0,20	Endossulfam sulfato	0,08	0,22
Metolacloro	0,02	0,02			

Cabe ressaltar que o procedimento proposto por Thier e Zeumer (1987) é indicado para a determinação do limite de detecção de resíduos de pesticidas por considerar não apenas a capacidade do equipamento em detectar a quantidade de composto que é injetada, mas todas as etapas do processo analítico, desde a extração até a detecção (BRITO et al., 2003).

5.2 Avaliação do Potencial de Contaminação de Águas Superficial e Subterrânea por pesticidas

Os resultados da aplicação dos critérios da EPA e de GOSS e dos índices de GUS e LIX para os pesticidas estudados estão apresentados na Tabela 16. A ausência de dados de $t_{1/2}$ e de K_H na literatura consultada para os produtos de degradação DEA, DIA e endossulfam sulfato, impossibilitou a avaliação conclusiva dos critérios estudados.

Para a análise dos critérios da EPA, um pesticida foi considerado como provável contaminante (PC) quando este não atendeu a apenas a um dos critérios para ser enquadrado como potencial de lixiviação (PL).

Os resultados obtidos utilizando os índices de GUS e LIX e os critérios da EPA foram semelhantes para atrazina, metolacloro, carbofurano, tiametoxan e flutriafol, sugerindo que

essas moléculas têm potencial de lixiviação e consequentemente potencial à contaminação das águas subterrâneas, as mesmas têm em comum baixo valor de K_{OC} e altos valores de $t_{½}$ e solubilidade (DORES, DE-LAMONICA-FREIRE, 2001; LOURENCETTI et al., 2005; CABRERA et al., 2008).

Carbendazim, metomil, azoxistrobina, diurom, parationa metílica, acetamiprido, trifluralina, lufenurom e aldicarbe foram classificadas com potencial de lixiviação, em pelo menos um dos modelos.

Tabela 17 - Resultado individual da avaliação de risco dos pesticidas estudados.

	Pesticidas	EPA	GUS	LIX	GOSS
Herbicidas	Atrazina	PL	3,75 (PL)	$3{,}97.10^{-01}$ (PL)	APTDA
	DIA	I	I	I	MPTA
	DEA	I	3,54 (PL)	$3{,}30.10^{-01}$ (PL)	APTDA
	Metolacloro	PL	3,32 (PL)	$2{,}14.10^{-01}$ (PL)	APTDA
	Trifluralina	PL*	0,13 (N)	$2{,}65.10^{-15}$ (ZT)	APTAS
	Diurom	PL*	1,83 (ZT)	$5{,}57.10^{-05}$ (ZT)	APTDA
Inseticidas	Cipermetrina	N	- 1,66 (N)	0,00 (N)	APTAS
	Clorpirifós	N	0,15 (N)	$8{,}44.10^{-50}$ (ZT)	APTDA
	Deltametrina	N	- 3,35 (N)	0,00 (N)	BPTDA
	α-endossulfam	N	- 0,10 (N)	$5{,}80.10^{-70}$ (ZT)	APTAS
	β-endossulfam	N	- 0,10 (N)	$5{,}80.10^{-70}$ (ZT)	APTAS
	Endossulfam sulfato	I	I	I	MPTA
	Parationa Metílca	PL*	1,75 (N)	$9{,}54.10^{-07}$ (ZT)	BPTAS
	Permetrina	N	- 1,11 (N)	0,00 (N)	BPTDA
	Malationa	N	- 1,28 (N)	0,00 (N)	BPTAS
	Metomil	PL*	2,20 (ZT)	$8{,}25.10^{-02}$ (ZT)	BPTAS
	Acetamiprido	PL*	0,94 (N)	$1{,}83.10^{-11}$ (ZT)	BPTAS
	Lufenurom	PL*	- 0,75 (N)	0,00 (N)	BPTDA
	Aldicarbe	PL*	2,52 (ZT)	$1{,}25.10^{-01}$ (PL)	BPTAS
	Carbofurano	PL*	3,85 (PL)	$5{,}73.10^{-01}$ (PL)	BPTAS
	Triflumurom	N	- 0,11 (N)	$1{,}15.10^{-164}$ (ZT)	BPTDA
	Teflubenzurom	N	- 0,82 (N)	$5{,}29.10^{-86}$ (ZT)	APTAS
	Tiametoxam	PL	3,66 (PL)	$3{,}79.10^{-01}$ (PL)	APTDA
Fungicidas	Flutriafol	PL	5,29 (PL)	$9{,}01.10^{-01}$ (PL)	APTDA
	Carbendazim	PL*	2,64 (ZT)	$2{,}03.10^{-02}$ (ZT)	BPTAS
	Azoxistrobina	PL*	2,43 (ZT)	$8{,}46.10^{-03}$ (ZT)	MPTA

PL: potencial de ser lixiviado. PL*: não atende a apenas a um dos critérios para ser classificado como lixiviável. N: não sofre lixiviação. I: inconclusivo. ZT: zona de transição. BPTAS: baixo potencial de transporte associado ao sedimento em suspensão. BPTDA: baixo potencial de transporte dissolvido na água. APTAS: alto potencial de transporte associado ao sedimento em suspensão. APTDA: alto potencial de transporte dissolvido na água. MPTA: médio potencial de transporte em água.

Resultados inconclusivos foram observados para DIA, DEA e endossulfam sulfato, devido à ausência de dados na literatura.

Alto potencial de transporte associado ao sedimento foi observado para as moléculas com altos valores de $t_{1/2}$ e K_{OC}, como a cipermetrina, o α- e o β-endossulfam, o teflubenzurom e o flutriafol. A atrazina, DEA, metolacloro, diurom, clorpirifós, tiametoxam e flutriafol têm alto potencial de transporte dissolvido em água.

Os critérios aqui avaliados dizem respeito, unicamente ao comportamento do pesticida no ambiente. Para uma avaliação mais realista, outros fatores devem ser considerados como quantidades e condições de aplicação, fatores climáticos e propriedades do solo.

5.3 Distribuição de Pesticidas em Amostras de Água Superficial, Subterrânea e de Chuva de Campo Verde e Lucas do Rio Verde

Das 223 amostras de água analisadas, 66% apresentaram resíduos de pesticidas detectáveis e/ou quantificáveis. Os resultados detalhados por ponto de coleta e pesticidas estudados estão apresentados nos Anexos B e C.

No período estudado, a precipitação anual em Campo Verde e em Lucas do Rio Verde foram de 1.750mm e 2.000mm, respectivamente. Em Campo Verde, a maior intensidade de chuva foi observada em janeiro de 2008 (Figuras 13) e em Lucas do Rio Verde, a intensidade da chuva foi quase constante, sendo a menor intensidade em abril de 2008 (Figura 13).

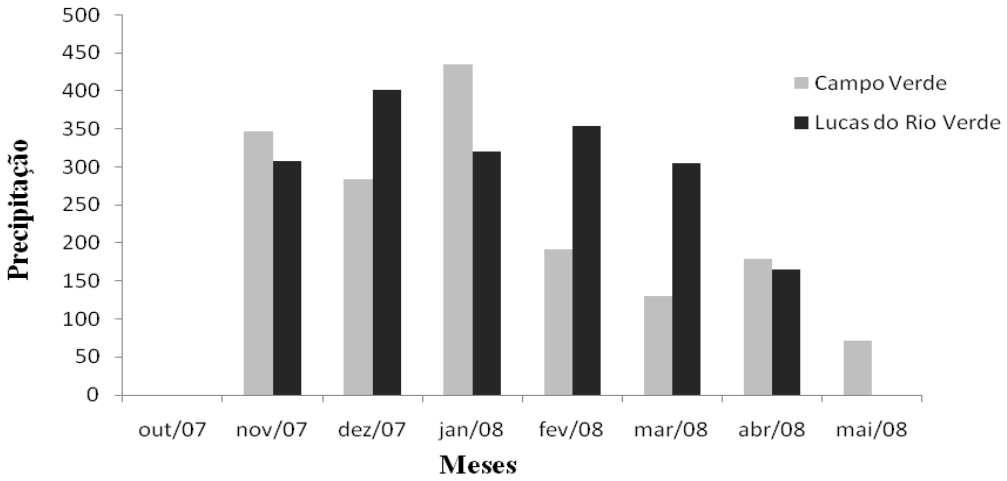


Figura 13 - Precipitação média mensal de Campo Verde e Lucas do Rio Verde no período estudado.

5.3.1 Distribuição de pesticidas em amostras de água em Campo Verde

Os resultados detalhados por ponto de coleta em Campo Verde e pesticidas estudados estão apresentados no Anexo B.

5.3.1.1 Pesticidas em água superficial e subterrânea

A entrada de pesticidas em águas superficiais pode ser devido ao escoamento superficial ou pela deposição atmosférica dos mesmos. No período de estudo, a atrazina foi quantificada em dois pontos (CAS57 e CAS58), o DEA, seu metabólito foi detectado em um ponto (CAS57), e os isômeros α-endossulfam e β-endossulfam foram quantificados em um ponto (CAS57) nas amostras de águas superficiais no mês de março de 2008 (Figura 14, Tabela 18).

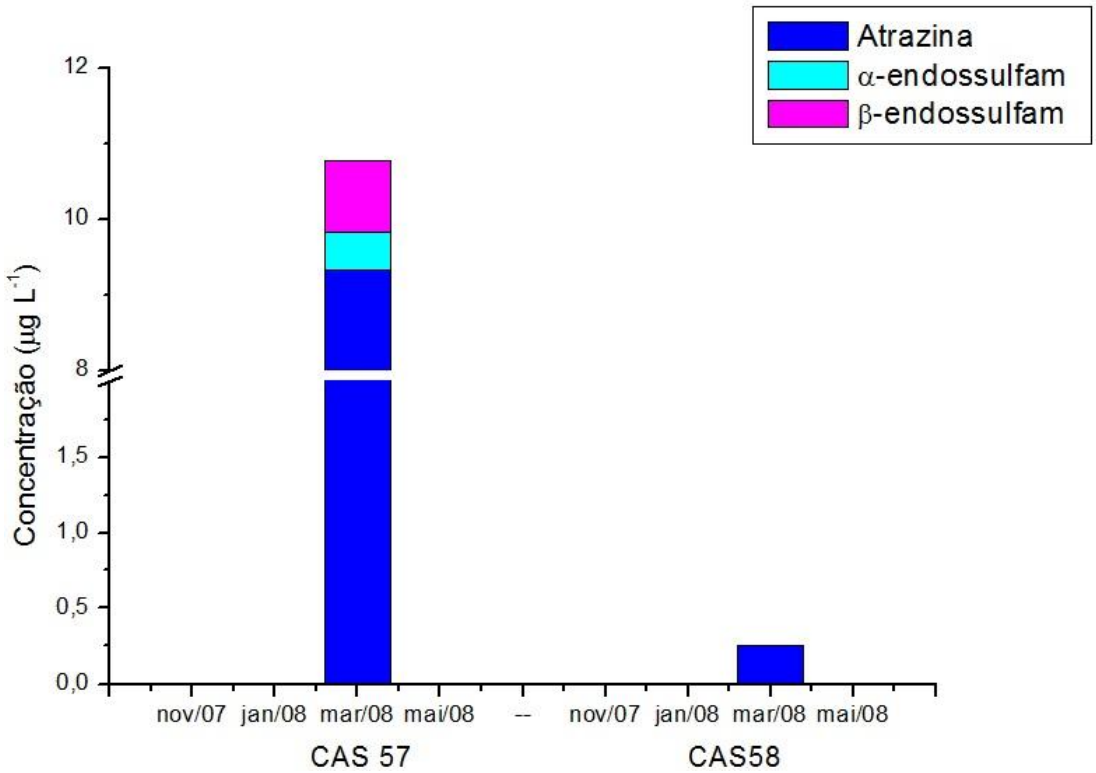


Figura 14 - Concentração dos pesticidas em amostras de água superficial em Campo Verde.

Tabela 18 – Concentração, intervalo de concentração e frequência de detecção dos pesticidas encontrados em água superficial de Campo Verde.

Pesticidas	Concentração (μg L^{-1})			Intervalo (μg L^{-1})	Detecção (%)
	CAS52	CAS57	CAS58		
Atrazina	n.d.	9,33*	0,25*	0,25-9,33	14
DEA	n.d.	dt.	dt.	n.d.-dt.	7
α-endossulfam	n.d.	0,50*	n.d.	n.d-0,50	7
β-endossulfam	n.d.	0,94*	n.d.	n.d.-0,94	7

*Quantificado somente em uma amostra. dt.: detectado. n.d.: não detectado.

O herbicida atrazina foi o princípio ativo encontrado em maior concentração (9,33μg L^{-1}) entre os pesticidas estudados, no ponto CAS57, distante 8km da área urbana. Esse valor ultrapassa o estipulado pela Resolução nº. 357 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005), 2μg L^{-1} para corpos d'água. Esse mesmo princípio ativo também foi encontrado por Laabs et al. (2002) em estudo realizados no nordeste do Pantanal em águas superficiais, com concentrações variarando entre 0,002 a 0,018μg L^{-1}. No Rio de Janeiro a atrazina foi encontrada em corpos dágua por Azevedo et al. (2004), com concentração média de 0,231μg L^{-1}, similar à concentração encontrada em um dos pontos de coleta deste estudo. No Rio Grande do Sul, foram encontradas concentrações menores que 1,0μg L^{-1} (BORTOLUZZI, 2007).

Os isômeros α- e β-endossulfam, sempre presentes nas formulações dos produtos comerciais que contém endossulfam como princípio ativo, também foram encontrados em concentrações maiores do que a estipulada pela Resolução nº. 357 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005) no ponto CAS57 (Tabela 18) (0,056μg L^{-1} para o somatório do α- e β-endossulfam e endossulfam sulfato). É importante ressaltar que o ponto CAS57 está localizado em uma área de nascente degradada do rio São Lourenço e a ausência de vegetação no seu entorno, bem como a proximidade das plantações e a intensidade de uso dessas moléculas, justificam os altos teores encontrados nas amostras de água superficial.

Segundo Rissato et al. (2006), os isômeros α- e β-endossulfam e o produto de degradação endossulfam sulfato foram encontrados individualmente em concentrações baixas em um estudo em São Paulo. Entretanto, a soma dos mesmos pode ter ultrapassado o limite da legislação.

De acordo com os resultados obtidos pelos critérios de GOSS, o α- e o β-endossulfam tiveram alto potencial de transporte associado ao sedimento, ou seja, esses compostos podem entrar nos recursos hídricos superficias pelo processo de escoamento superficial. Embora a atrazina tenha tido alto potencial de transporte dissolvido em água e potencial de lixiviação

pelos índices de GUS e LIX e critérios da EPA, a sua presença nas amostras de água superficial pode ser devido ao seu uso intenso na região (Tabela 11).

Esses três compostos, atrazina, α- e β-endossulfam, juntamente com metolacloro e flutriafol foram encontrados em amostras de água subterrânea, sendo os níveis e frequência de deteção maiores do que em água superficial (Figura 15, Tabela 19). Esse fato é preocupante considerando maior proteção dos aquíferos frente aos recursos hídricos superficiais à contaminação por pesticidas e o uso das águas subterrâneas para abastecimento humano, podendo acarretar problemas à população, se presente em altas concentrações.

Segundo os critérios utilizados neste estudo, a atrazina, o metolacloro e o flutriafol possuem alto potencial de lixiviação, o que pode ter favorecido a presença desses compostos em águas subterrâneas. Já o α- e β-endossulfam, apesar de terem altos valores de K_{OC} e portante maior retenção às partículas do solo, podem ter sido transportados para as águas subterrâneas devido ao processo de fluxo preferencial, já descrito em solo da região (REICHENBERGER, et al, 2002).

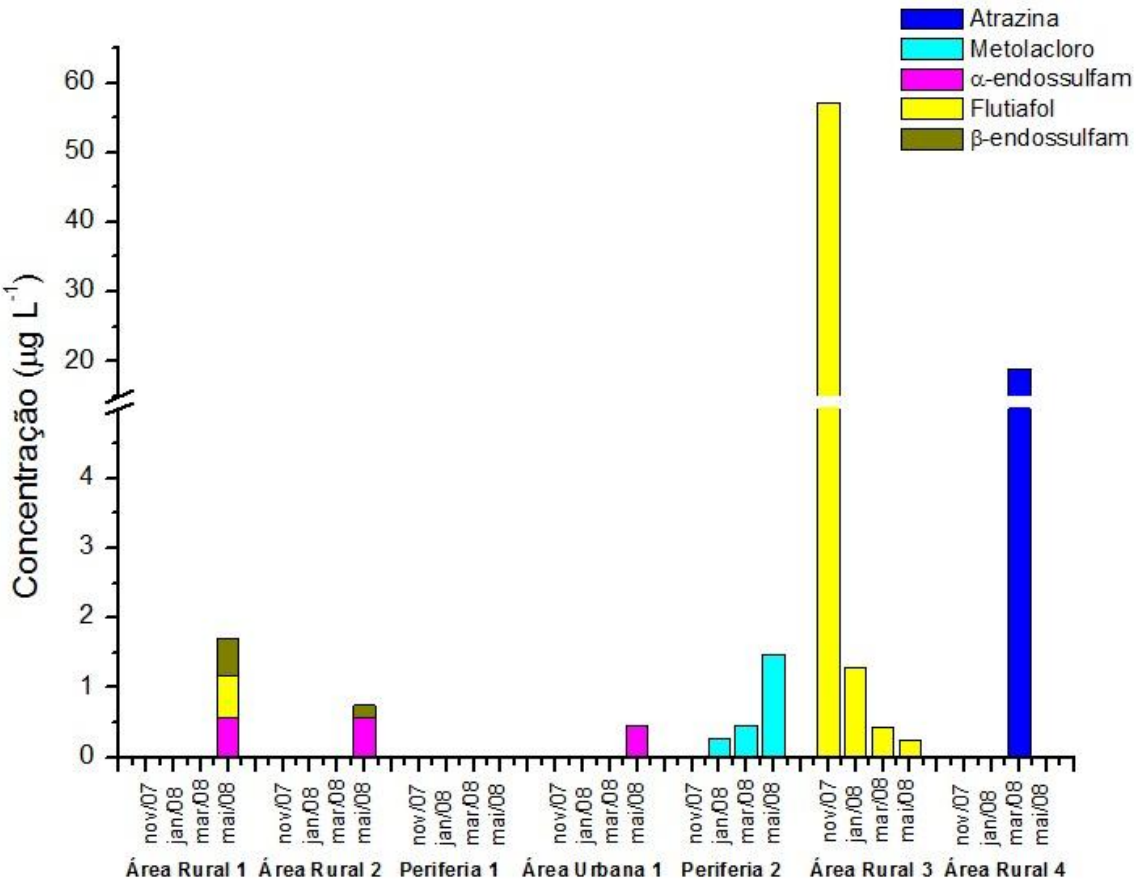


Figura 15 - Pesticidas em amostras de água subterrânea em Campo Verde.

Em novembro de 2007, o nível do flutriafol encontrado em um dos pontos de coleta da área rural (AR3) foi maior aos demais pesticidas estudados (57,1µg L^{-1}), sendo esse valor decrescente ao longo do tempo (0,23µg L^{-1} em maio de 2008). Esse composto foi encontrado nos pontos AR1 e AR3, cujas profundidades dos poços são de 100m e 40m, respectivamente.

Embora o flutriafol apresente menor uso na região, quando comparado com os demais pesticidas estudados (Tabela 11), sua elevada solubilidade em água e alto valor de tempo de meia-vida pode ter possibilitado sua percolação para camadas mais profundas do solo, atingindo assim as águas subterrâneas. É importante ressaltar que este princípio ativo não é contemplado pela Resolução nº. 396 de 2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente para águas subterrâneas, vigente no Brasil.

Tabela 19 - Concentração média, mediana, intervalo de concentração e frequência de detecção dos pesticidas encontrados em água subterrânea de Campo Verde.

Pesticidas	Concentração média (mediana) (µg L^{-1})							Intervalo (µg L^{-1})	Detecção (%)
	AR1	AR2	P1	AU1	P2	AR3	AR4		
Atrazina	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	18,96*	18,96	4
Metolacloro	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,73 (0,46)	n.d.	n.d.	0,26-1,48	11
α-endossulfam	0,56*	0,56*	n.d.	0,45*	n.d.	n.d.	n.d.	0,45-0,56	11
Flutriafol	0,60*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14,76 (0,60)	n.d.	0,23-57,11	19
β-endossulfam	0,54*	0,18*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,18-0,54	7

*Quantificado somente em uma amostra. dt.: detectado. n.d.: não detectado. AR: área rural. AU: área urbana. P: periferia.

Com exceção do α- e β-endossulfam, todos os outros pesticidas encontrados em água subterrânea, atrazina, metolacloro e flutriafol, tiveram em comum potencial de lixiviação pelos três modelos avaliados e alto potencial de transporte dissolvido na água (Tabela 16).

Outro composto detectado foi o metolacloro no P2. Valores crescentes para essa molécula foram encontrados nesse ponto de janeiro de 2008 (0,26µg L^{-1}) a maio de 2008 (1,48µg L^{-1}) (Tabela 19). Entretanto, os mesmos não ultrapassaram o limite estabelecido pela legislação brasileira que estipula o valor aceitável de 10µg L^{-1} em água subterrânea. A presença do metolacloro em concentrações abaixo do limite máximo permissível (<2,0 µg L^{-1}) foi descrita por Dores et al., (2006) e Menezes et al., (2009). Apesar dos valores de concentração não terem sido elevados, a presença de metolacloro já demonstra que é possível a movimentação desse pesticida até a água subterrânea, sendo necessário o monitoramento constante para se verificar a qualidade da água que pode ser utilizada para abastecimento humano.

Os pontos de coleta de água subterrânea AR4 e o ponto de coleta de água superficial CAS57 estão localizados na mesma área (Figura 9) e tiveram em comum a atrazina em níveis mais altos do que o estabelecido pela legislação brasileira, tanto para água superficial, quanto para água subterrânea. A atrazina foi encontrada no ponto AR4 no mês de março de 2008, cuja concentração foi de 18,9µg L^{-1} (Tabela 19), maior do que o estipulado pela legislação (2µg L^{-1}) . Esse fato pode ser devido à profundidade do poço, apenas 5m, e ao uso intenso desse princípio ativo. Na literatura consultada, a atrazina não ultrapassou a concentração de 0,7µg L^{-1} (DORES et al., 2006; BORTOLUZZI et al., 2007) para as amostras de águas de poço.

O α-endossulfam foi a substância encontrada em um maior número de poços avaliados (3/7), quando comparado aos demais pesticidas. As concentrações observadas nos pontos AR1, AR2 e AU1 foram de 0,56, 0,56 e 0,45µg L^{-1}, respectivamente, no mês de maio de 2008. As profundidades desses poços tubulares, obtidas junto aos proprietários, são 100m para os dois primeiros poços e 30m para o terceiro poço, respectivamente. Cabe informar que o nível da água no momento da coleta não foi medido. O isômero β-endossulfam foi detectado nos pontos AR1 e AR2, também em maio de 2008, cujas concentrações foram respectivamente 0,54 e 0,18µg L^{-1} (Tabela 19). A presença desses compostos, com baixo potencial de lixiviação (Tabela 17), nas amostras de água subterrânea pode ser justificada pela provável presença de transporte por fluxo preferencial, que facilita o movimento do pesticida para camadas mais profundas do solo (REICHENBERGER et al., 2002).

De acordo com a Resolução nº. 396 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2008) para água subterrânea, o valor permissível para o somatório do α- e do β-endossulfam e do endossulfam sulfato é de 20µg L^{-1}. Embora os valores encontrados estejam dentro dos parâmetros estabelecidos na legislação, os resultados apresentam indícios de contaminação dos recursos hídricos subterrâneos. Num estudo feito por Menezes et al. (2009), os autores encontraram esses mesmos pesticidas em águas subterrâneas em concentrações semelhantes às encontradas neste estudo.

As substâncias encontradas em amostras de água superficial e subterrânea em Campo Verde (α- e β-endossulfam, atrazina, DEA, metolacloro) foram observadas em outros estudos feitos no Brasil (Tabela 4) (CALDAS et al., 1999; GOMES et al., 2001; LAABS et al., 2002; AZEVEDO et al., 2004; DORES et al., 2006; RISSATO et al., 2006; BORTOLUZZI et al., 2007; MENEZEZ et al., 2009).

5.3.1.2 Pesticidas em água de chuva

Maior número de princípios ativos e maior frequência de detecção dos pesticidas foram observadas nas amostras de água de chuva. Os pesticidas detectados foram a atrazina, DEA, flutriafol, metolacloro, α-endossulfam, β-endossulfam, endossulfam sulfato, malationa e paration metílica (Figura 16). No mês de março de 2008, maiores concentrações para o somatório dos pesticidas e para a atrazina foram observadas em todos os pontos de coleta.

É importante ressaltar que para águas de chuva não existe legislação que estipule níveis aceitáveis de pesticidas, todavia é um bom indicativo de contaminação atmosférica por essas substâncias. Considerando que as aplicações dos pesticidas começam no início da estação chuvosa, a ocorrência de chuvas frequentes e intensas, durante o período estudado pode ter causado a redução na concentração dos pesticidas, provavelmente devido à diluição, sendo detectados em maiores concentrações após o período de chuvas intensas (Figura 16).

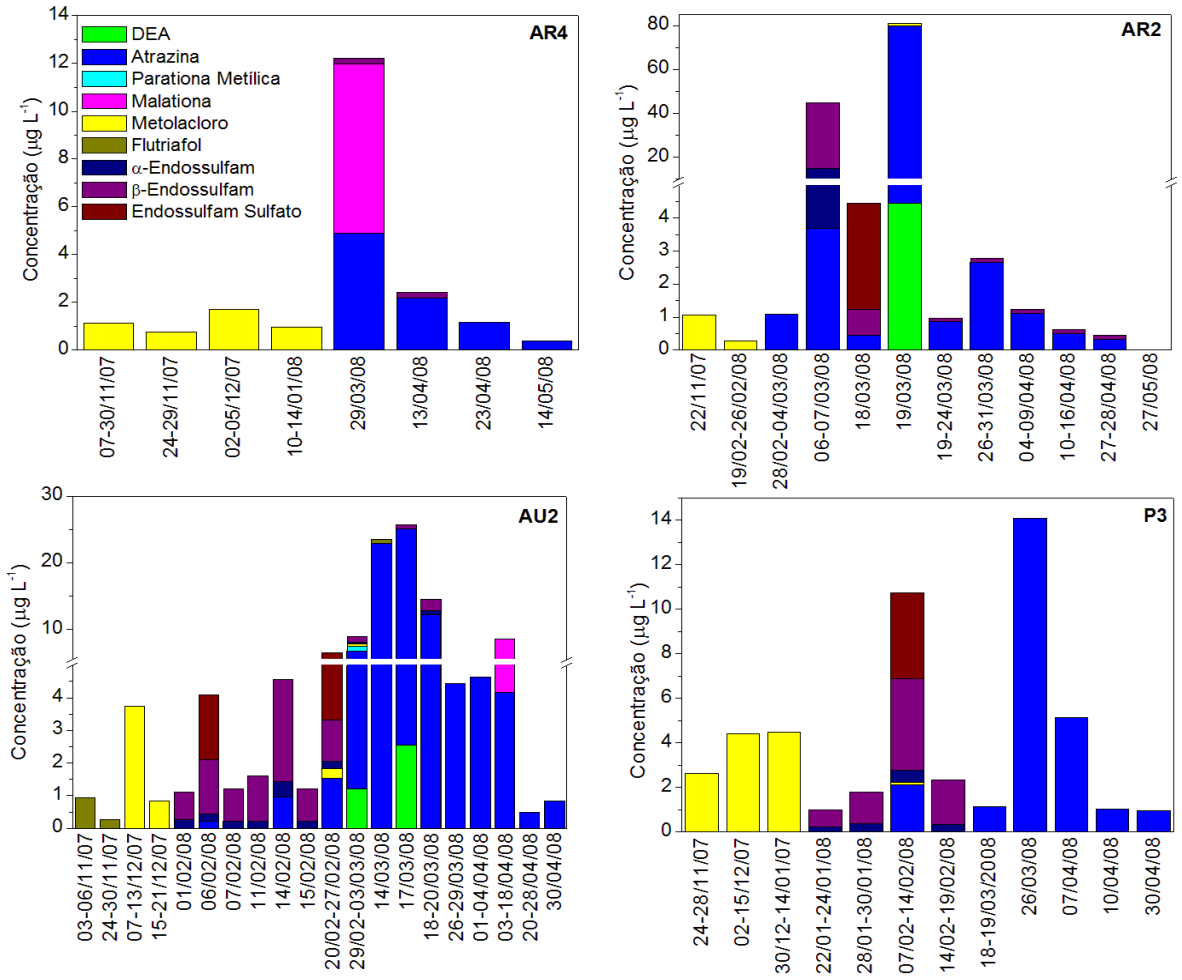


Figura 16 – Concentração dos pesticidas em amostras de água de chuva em Campo Verde.
AU: área urbana. AR: área rural. P: periferia.

O intervalo de concentração dos pesticidas em água de chuva foi variado (0,11-75,4µg L^{-1}) (Figura 16), com maiores concentrações e frequência de detecção para atrazina, seguida do β- e α-endossulfam e metolacloro. A atrazina foi quantificada nas amostras de água de chuva a partir de fevereiro, quando a intensidade das chuvas começaram a diminuir, podendo estar relacionada ao período da aplicação desse pesticida. Nos meses de novembro a fevereiro, a quantificação do metolacloro apresentou destaque nas amostras, mesmo sendo o período de maior intensidade de chuvas.

Na Tabela 20 pode-se observar que a atrazina é o pesticida com maior fluxo de deposição úmida em Campo Verde e que ela, seguida do α- e β-endossulfam, são os compostos quantificados com maior frequência no período monitorado.

Tabela 20 – Fluxo de deposição úmida dos pesticidas encontrados em água de chuva de Campo Verde no período de novembro de 2007 a maio de 2008.

Pesticidas	Fluxo de deposição úmida (média) (µg m^{-2})				Média	% n=58
	AR2 máx	AR4 máx	AU2 máx	P3 máx		
DEA	577,4[5]	n.d.	485,3[5]	n.d.	38,0	3,5[e]
Atrazina	10782,2[5,6]	637,1	8780,2	1974,8	977,6	54,4[e]
Paration metílica	n.d.	n.d.	92,1[5]	n.d.	126,3	1,7[e]
Malationa	n.d.	3535,4[5]	782,2[5]	n.d.	3,3	3,5[e]
Metolacloro	367,3[1,4,5]	648,0[1,2]	1297,3[2,4,5]	1954,3[1,2,3,4]	273,5	26,3[c]
α-endossulfam	1485,6[5,6,7]	dt.	355,2[4,]	269,9[3,4]	87,2	45,6[e]
Flutriafol	107,2[7]	n.d.	419,3[1,5]	n.d.	21,5	7,0[g]
β-endossulfam	3975,5[5,6,7]	43,0[5,6]	1975,7[4,5]	1165,4[3,4]	309,6	45,6[e]
Endossulfam sulfato	538,9[5,7]	n.d.	990,7[4]	739,2[4]	95,9	8,8[g]

1: novembro...7: maio. dt.: detectado. n.d.: não detectado. %: porcentagem de detecção em relação às amostras individuais. __: detectado em uma amostra. AR: área rural. AU: área urbana. P: periferia.

Os metabólitos DEA e endossulfam sulfato também foram encontrados nas amostras, o que demonstra que os pesticidas estão sendo degradados e seus produtos de degradação presentes no ambiente. Apesar da comercialização do endossulfam no Brasil ser proibida a partir de 31 de julho de 2013 (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2010), o seu produto de degradação endossulfam sulfato ainda poderá ser encontrado no ambiente por maior período.

Os resultados demonstram que os pesticidas atingiram áreas onde não foram aplicadas, ou seja, área urbana. O ponto Área Urbana 2 (AU2) foi o ponto que apresentou o maior número de pesticidas.

A atrazina, o α- e β-endossulfam e endossulfam sulfato, encontrados em vários pontos neste estudo, também foram encontradas em amostras de águas de chuva em São Vicente, Cuiabá, Jaciara, Rondonópolis, Barão de Melgaço, Mato Grosso (LAABS et al., 2002) com concentrações variando de 0,012-0,148µg L^{-1}, 0,004-0,322µg L^{-1}, 0,008-0,722µg L^{-1} e 0,004-0,147µg L^{-1}, respectivamente.

A presença dos compostos encontrados nas amostras de água de chuva em Campo Verde, α- e β-endossulfam, endossulfam sulfato, atrazina, DEA, metolacloro, flutriafol, parationa metílica e malationa, também têm sido relatadas em estudos internacionais (Tabela 5) (HUSKES; LEVSEN, 1997; BUCHELI et al., 1998; CHARIZOPOULOS; MOURKIDOU, 1999; ALEGRIA; SHAW, 1999; AULAGNIER et al., 2008; GOEL et al., 2005).

5.3.1.3 Pesticidas utilizados *versus* pesticidas aplicados em Campo Verde

Segundo dados do Instituto de Defesa Agropecuária de Mato Grosso, dentre os pesticidas estudados, os aplicados em Campo Verde em 2007 e 2008 foram a atrazina, parationa metílica, malationa, clorpirifós, α- e β-endossulfam, flutriafol e diurom (Tabela 21). Destacam-se os herbicidas metolacloro, atrazina e diurom como os mais utilizados.

O metolacloro, aplicado em maior quantidade em relação aos demais compostos quantificados, foi encontrado em 26% das amostras de água de chuva e 11% das amostras de água subterrânea. Além da quantidade aplicada, o potencial de lixiviação e sua alta volatilidade, que pode ser aumentada pelas elevadas temperaturas do Estado de Mato Grosso, justificam sua presença nas amostras de água subterrânea e de chuva.

Tabela 21 - Intervalo de concentração, porcentagem de detecção e aplicação dos pesticidas estudados em Campo Verde.

Pesticidas	Água Superficial		Água Subterrânea		Água Pluvial		Aplicação (kg)	
	Intervalo (µg L^{-1})	%	Intervalo (µg L^{-1})	%	Intervalo (µg L^{-1})	%	2007	2008
DIA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.a.	n.a.
DEA	n.d.-dt.	7	n.d.	n.d.	2,54-4,45	3,5	n.a.	n.a.
Atrazina	0,25-9,33	14	n.d.-18,96	4	0,21-75,43	54,4	3.926,35	3.747,54
Parationa metílica	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,71	1,7	93,75	110,47
Malationa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,37-7,08	3,5	43,81	42,58
Metolacloro	n.d.	n.d.	0,26-1,48	11	0,11-4,49	26,3	84.170,02	93.112,13
Clorpirifós	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	22,42	3.318,24
α-endossulfam	n.d.-0,50	7	0,45-0,56	11	dt.-11,45	45,6	66,99	90,98
Flutriafol	n.d.	n.d.	0,23-57,11	19	0,27-1,51	7,0	0,65	7,00
β-endossulfam	n.d.-0,94	7	0,18-0,54	7	dt.-29,64	45,6	32,22	43,76
Endossulfam sulfato	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,00-7,59	8,8	n.a.	n.a.
Diurom	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.-0,41	4,6	24.361,88	2.840,43

%: Porcentagem de detecção. dt.: detectado. n.d.: não detectado. n.a.: não aplicado.

Nas amostras analisadas por EFS-CLAE/DAD, o único pesticida quantificado foi o diurom (0,41 µg L^{-1}) em uma amostra de água de chuva, composto com alta aplicação no município de Campo Verde. A não detecção dos demais compostos determinados por essa metodologia pode ser devido à não presença na amostra ou ao alto limite de detecção do método para alguns compostos como o tiacloprido (1,26µg L^{-1}) e aldicarbe (1,01µg L^{-1}).

Embora a atrazina apresente menor pressão de vapor do que o metolacloro (Tabela 8), sua maior frequência de deteção nas amostras de água de chuva pode ser atribuída ao elevado uso e também a possíveis eventos de chuvas logo após a aplicação. Além da atrazina, seu produto de degradação, DEA, também foi encontrado em amostras de água superficial e de chuva.

Os isômeros α- e β-endossulfam foram encontrados em todas as matrizes de água analisadas. Seu isômero, endossulfam sulfato foi quantificado somente em algumas amostras de águas de chuva.

Parationa metílica, malationa e flutriafol foram menos aplicados em relação ao diurom, entretanto, os níveis e frequência de deteção desses três compostos em água de chuva foram maiores do que os observados para o diurom. Como mencionado anteriormente, o diurom foi encontrado somente em água de chuva, em menos de 5% das amostras analisadas. A baixa frequência de deteção do diurom pode ser devida à sua menor volatilidade e maior valor de Koc, podendo ter ficado retido às partículas do solo.

5.3.2 Distribuição de pesticidas em amostras de águas em Lucas do Rio Verde

Os resultados detalhados por ponto de coleta em Lucas do Rio Verde e pesticidas estudados estão apresentados no Anexo C.

5.3.2.1 Pesticidas em água superficial e subterrânea

Foram monitorados oito pontos de água superficial, dos quais, cinco pontos estavam próximos da área urbana (LAS01, LAS02, LAS03, LAS04 e LAS05) e três pontos mais distantes da área urbana (LAS06, LAS12 e LAS18). Em todos os pontos de coleta foram encontrados ao menos um pesticida durante o período monitorado (Figura 17 e Tabela 22).

Atrazina, DEA, α- e β-endossulfam, endossulfam sulfato, malationa, metolacloro, clorpirifós e flutriafol foram encontrados nas amostras analisadas, superando assim o número de compostos observados em Campo Verde. Com exceção do α- e β-endossulfam e do endossulfam sulfato, os demais compostos foram classificados com alto potencial de transporte dissolvido em água pelos critérios de GOSS (Tabela 17). Esses resultados demonstram o transporte de pesticidas utilizados na agricultura para os cursos d'água próximos às áreas utilizadas para cultivo.

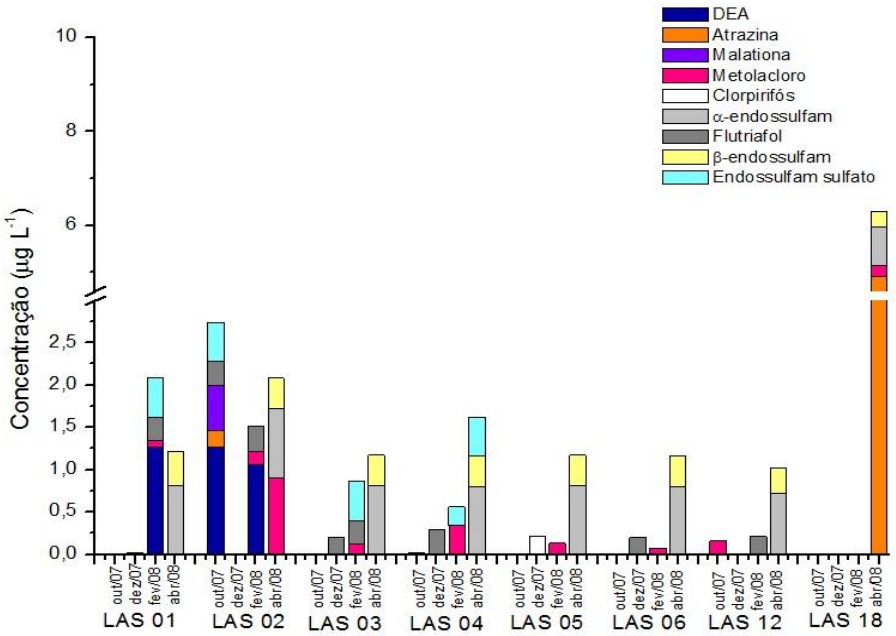


Figura 17 - Concentração dos pesticidas em amostras de água superficial em Lucas do Rio Verde.

Similarmente ao observado em Campo Verde, a atrazina, e o somatório do α- e β-endossulfam e do endossulfam sulfato ultrapassaram os limites estabelecidos pela legislação brasileira para corpos d'água superficiais em abril de 2008. Esse fato foi observado no ponto LAS18 para atrazina e em todas as amostras nas quais α- e β-endossulfam e endossulfam sulfato foram encontrados. A malationa foi encontrada acima da faixa estabelecida pela Resolução nº 357 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005) (0,1μg L^{-1}) no ponto LAS02. A não quantificação de concentrações mais elevadas pode ser devido ao baixo tempo de meia-vida da malationa, cerca de 0,17 dias no solo e 6,2 dias em água (Tabela 9), ao fator de diluição das águas superficiais e à sua presença no solo, sorvido às partículas.

A presença do produto de degradação da atrazina, o DEA, se deve à grande quantidade utilizada desse pesticida e à proximidade dos cursos d'água da área agrícola. A ausência do outro produto de degradação, DIA, pode ser devido à sua menor solubilidade em água, quando comparado ao DEA.

O metolacloro foi outra substância encontrada em todos os pontos, em pelo menos uma das coletas durante o período, o que pode ser justificado pela intensidade de uso desse composto.

Tabela 22 - Concentração média, mediana, intervalo de concentração e porcentagem de detecção dos pesticidas encontrados em água superficial de Lucas do Rio Verde.

Pesticidas	Concentração média (mediana) (μg L^{-1})								Intervalo (μg L^{-1})	Detecção (%)
	LAS01	LAS02	LAS03	LAS04	LAS05	LAS06	LAS12	LAS18		
DEA	1,26*	1,16(1,16)	ND	ND	ND	ND	ND	DT[(2)]	DT-1,26	11
Atrazina	ND	0,20*	ND	ND	ND	ND	DT	4,92*	0,20-4,92	11
Malationa	ND	0,54*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,54	3
Metolacloro	0,05(0,05)	0,53(0,53)	0,12*	0,18(0,18)	0,13*	0,07*	0,16*	0,24*	0,02-0,90	31
Clorpirifós	ND	DT	DT	DT	0,22*	ND	DT	DT	DT-0,22	23
α-endossulfam	0,81*	0,82*	0,81*	0,80*	0,81*	0,80*	0,72*	0,80*	0,72-0,82	23
Flutriafol	0,28*	0,29(0,29)	0,24(0,24)	0,29*	DT	0,20*	0,21*	ND	DT-0,29	31
β-endossulfam	0,40*	0,36*	0,36*	0,36*	0,36*	0,36*	0,30*	0,33*	0,30-0,40	23
Endossulfam sulfato	0,46*	0,46*	0,46*	0,34(0,34)	DT	DT	DT	ND	DT-0,46	29

* Detectado em somente uma amostra; ND[(1)] = não detectado; DT[(2)] = detectado

Tabela 23 - Concentração média, mediana, intervalo de concentração e porcentagem de detecção dos pesticidas encontrados em água subterrânea de Lucas do Rio Verde.

Pesticidas	Concentração média (mediana) (μg L^{-1})										Intervalo (μg L^{-1})	%
	AU1	AU2	P1	AU3	AU4	AR1	AR2	AR3	AR4	AR5		
Metolacloro	ND[(1)]	0,32(0,32)	ND	0,05*	ND	0,02*	0,02*	0,02*	0,16*	0,02*	0,02-0,59	13
α-endossulfam	ND	0,77*	0,77*	0,82*	0,77*	0,77*	0,80*	0,91*	DT[(2)]	0,52(0,52)	DT-0,91	18
Flutriafol	0,53*	0,23(0,23)	0,26(0,26)	0,20(0,20)	0,20*	ND	ND	ND	ND	ND	0,20-0,53	13
β-endossulfam	ND	0,32*	0,29*	0,32*	0,32*	0,35(0,35)	0,23(0,23)	0,39*	0,21(0,21)	0,30(0,30)	0,12-0,39	22

* Detectado em somente uma amostra; ND[(1)] = não detectado; DT[(2)] = detectado. AU: área urbana. P: periferia. AR: área rural.

O flutriafol, que apesar de ter sido pouco aplicado na região, possui elevado tempo de meia-vida, o que pode ter contribuído para a sua permanência no ambiente por mais tempo. Esse pesticida foi encontrado em 6 dos 8 pontos de coleta de água superficial avaliados.

O clorpirifós, quantificado somente no LAS05, foi detectado em 6 dos 8 pontos. Por possuir K_{OC} elevado, essa molécula tem maior facilidade de se movimentar horizontalmente pela superfície do solo do que pelo perfil do solo e com a ocorrência de chuvas que antecederam a coleta, o seu transporte superficial até os corpos d'água pode ter sido favorecido.

Os pesticidas encontrados em água subterrânea foram semelhantes aos encontrados em Campo Verde, exceto a atrazina que não foi observada em nenhuma das amostras analisadas (Tabela 23, Figura 18).

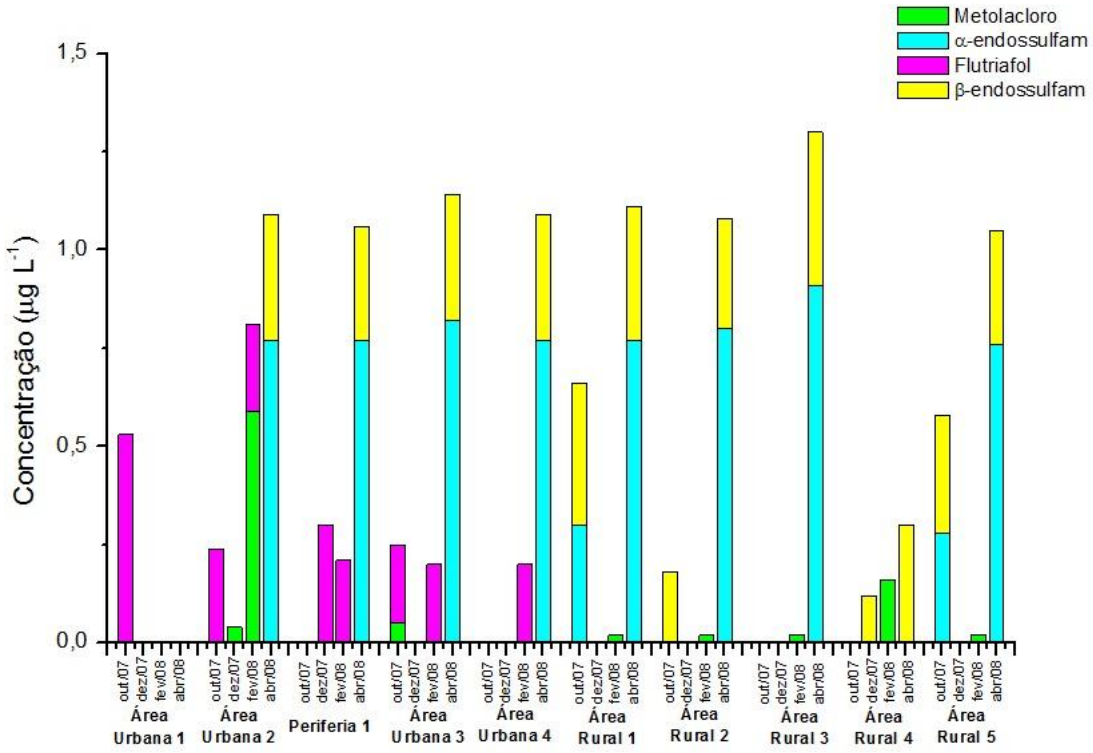


Figura 18 - Concentração dos pesticidas em amostras de água subterrânea em Lucas do Rio Verde.

Em água subterrânea, o flutriafol foi encontrado nos pontos da área urbana, Área Urbana 1, Área Urbana 2, Área Urbana 3, Área Urbana 4, e na periferia da cidade, Periferia 1 (Tabela 23). Esse é um composto que possui, como já foi descrito, elevado tempo de meia vida, que aliado ao seu baixo valor de Koc possui maior facilidade de se transportar para camadas mais profundas do perfil do solo, atingindo as águas subterrâneas. Esse composto foi encontrado em poços de profundidade acima de 120m.

Os isômeros α- e β-endossulfam foram encontrados em 9 dos 10 pontos de água subterrânea monitorados. Seu alto potencial de transporte associado ao sedimento, fato que favorece seu movimento horizontal no perfil do solo, pode justificar a presença desses compostos nas amostras analisadas. Os maiores valores de concentração foram observados no mês de abril, porém os mesmos estiveram abaixo do limite máximo permitido pela Resolução nº. 396 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2008).

A presença do metolacloro em água subterrânea deve-se, além de sua alta aplicação no município, à sua baixa capacidade de sorção às partículas do solo, fator que favorece a sua lixiviação.

Valores similares de concentrações foram obtidos para os pesticidas em amostras provenientes de poços da área urbana e rural. Esse fato pode ser justificado pela pequena extensão da área urbana e pela intensa atividade agrícola em Lucas do Rio Verde.

As substâncias encontradas em amostras de água superficial e subterrânea em Lucas do Rio Verde (α- e β-endossulfam, atrazina, DEA, metolacloro, malationa, clorpirifos, endossulfam sulfato) também foram observadas em outros estudos feitos no Brasil (Tabela 4) (CALDAS et al., 1999; GOMES et al., 2001; LAABS et al., 2002; AZEVEDO et al., 2004; DORES et al., 2006; RISSATO et al., 2006; BORTOLUZZI et al., 2007; MENEZEZ et al., 2009).

5.3.2.2 Pesticidas em água de chuva

Atrazina, DEA, DIA, clorpirifós, flutriafol, metolacloro, α- e β-endossulfam, endossulfam sulfato e paration metílica foram encontrados em água de chuva (Figura 19, Tabela 24). Maiores concentrações para o somatório dos pesticidas foram observadas nos meses de fevereiro e março de 2008.

A maioria dos pesticidas encontrados nas amostras de água de chuva de Campo Verde também foi observada nas amostras de Lucas do Rio Verde. O produto de degradação DIA e o clorpirifós não foram encontrados em Campo Verde e a malationa não foi encontrada nas amostras de Lucas de Rio Verde.

Similarmente a Campo Verde, maiores concentrações foram obtidas para atrazina, DEA, metolacloro, α- e β-endossulfam e endossulfam sulfato, sendo as maiores concentrações observadas após o período de chuvas intensas (Figura 19).

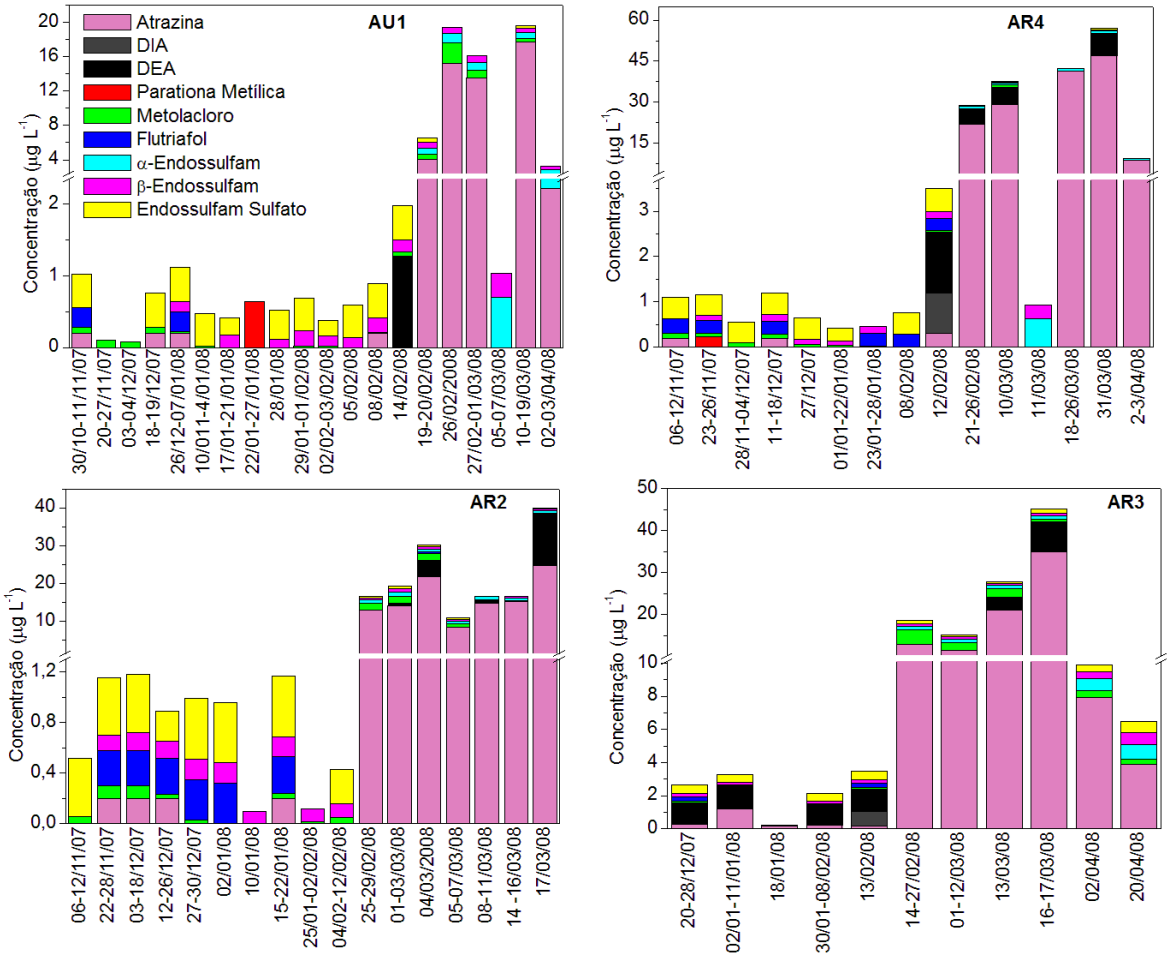


Figura 19 - Concentração dos pesticidas em amostras de água de chuva em Lucas do Rio Verde.
AU: área urbana. AR: área rural.

A concentração dos pesticidas em água de chuva variou de 0,02 a 47,2µg L^{-1} (Figura 19), sendo a atrazina e seu produto de degradação DEA encontrados em maiores concentrações, provavelmente devido à elevada quantidade aplicada dessa molécula no município. Para a área urbana, observou-se que quase todos os compostos foram encontrados nas amostras de água de chuva, apenas o DIA não foi detectado nesse ambiente.

Assim como em Campo Verde, em Lucas do Rio Verde, a atrazina foi o pesticida com maior fluxo de deposição úmida, sendo encontrada praticamente em todo o período amostrado, com maiores concentrações de fevereiro até abril, diminuição da intensidade das chuvas. Já para o endossulfam sulfato, percebe-se maiores concentrações nos primeiros meses de estudo, de novembro até fevereiro, meses com maior intensidade de chuvas (Figura 19). O α- e β-endossulfam, o endossulfam sulfato, metolacloro e atrazina foram os compostos com maior frequência de detecção em deposição úmida em Lucas do Rio Verde (Tabela 24).

Tabela 24 - Fluxo de deposição úmida dos pesticidas encontrados em água de chuva de Lucas do Rio Verde no período de novembro de 2007 a maio de 2008.

Pesticidas	Fluxo de deposição úmida (média) (μg m^{-2})				Média	% n = 64
	AU1	AR2	AR3	AR4		
DIA	n.d.	n.d.	297,0(4)	314,7(4)	25,5	3(d)
DEA	452,6(4)	5954,9(5)	3106,9(b, c,4)	4401,5(4,5)	650,6	24(e)
Atrazina	11675,9	29997,0	20548,3	35863,6	4487,9	65(e)
Paration a metílica	204,9(3)	n.d.	n.d.	67,7(1)	9,7	3(c)
Metolacloro	1425,0(1-5)	1675,3(1-5)	1401,2(2-5)	222,4(1-5)	265,6	78(d)
Clorpirifós	dt.	dt.	dt.	dt.	dt.	27(a, b)
α-endossulfam	915,8(4-6)	1465,1(4,5)	721,9(4-6)	883,3(4-6)	206,4	67(e)
Flutriafol	89,7(1,3)	356,5(1,2,4,5)	116,2(2,4)	198,0(1-4)	62,3	30(e)
β-endossulfam	1036,0(3-6)	822,4(1-5)	505,6(2-6)	350,3(1-5)	174,0	82(e)
Endossulfam sulfato	735,5(1-5)	645,8(1-5)	647,1(2-6)	560,8(1-5)	251,7	79(e)

1: novembro... dt.: detectado. n.d.: não detectado. %: porcentagem de detecção em relação as amostras individuais. AU: área urbana. AR: área rural.

5.3.2.3 Pesticidas estudados *versus* pesticidas aplicados em Lucas do Rio Verde

Segundo dados do Instituto de Defesa Agropecuária de Mato Grosso, dentre os pesticidas estudados, foram aplicados nesse município a atrazina, paration a metílica, malationa, clorpirifós, α- e β-endossulfam, flutriafol e diurom (Tabela 24). Desses compostos, a atrazina, foi a molécula mais aplicada, razão pela qual foi encontrada em amostras de água superficial e de chuva, assim como o seu produto de degradação DEA. O produto de degradação DIA foi encontrado somente em água de chuva.

O metolacloro, segundo princípio ativo mais aplicado, foi encontrado em todas as matrizes estudadas. O mesmo ocorreu para o flutriafol, α- e β-endossulfam. O endossulfam sulfato e o clorpirifós foram encontrados em água superficial e de chuva. Pode-se concluir que para alguns compostos o solo agiu como uma camada protetora das águas subterrâneas.

A baixa detecção e quantificação do DIA na maioria das amostras se deve não só pela ausência desse composto, mas também pelos limites de detecção e quatificação dessa molécula (0,17 e 0,84μg L^{-1}, respectivamente) serem mais altos em relação aos demais compostos determinados por CG/EM.

Tabela 25 - Faixa de concentração, porcentagem de detecção e aplicação dos pesticidas estudados em Lucas do Rio Verde.

Pesticidas	Água Superficial		Água Subterrânea		Água de chuva		Aplicação (kg)	
	Intervalo (µg L^{-1})	%	Intervalo (µg L^{-1})	%	Intervalo (µg L^{-1})	%	2007	2008
DIA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,84-0,89	3	n.a.	n.a.
DEA	dt.-1,26	11	n.d.	n.d.	0,72-13,84	24	n.a.	n.a.
Atrazina	0,20-4,92	11	n.d.	n.d.	dt.-47,21	65	16.547,34	73.805,98
Parationa metílica	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,22-0,64	3	54,79	73,06
Malationa	0,54	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,87	39,42
Metolacloro	0,02-0,90	31	0,02-0,59	13	0,02-3,36	78	7.449,6	47.212,80
Clorpirifós	dt.-0,22	23	n.d.	n.d.	dt.	27	48,20	31,10
α-endossulfam	0,72-0,82	23	dt.-0,91	18	dt.-1,15	67	30,52	63,59
Flutriafol	dt.-0,29	31	0,20-0,53	13	0,28-0,42	30	0,22	0,24
β-endossulfam	0,30-0,40	23	0,12-0,39	22	dt.-0,87	82	14,68	30,58
Endossulfam sulfato	dt.-0,46	29	n.d.	n.d.	dt.-0,93	79	n.a.	n.a.
Diurom	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8.340,70	13.123,07

%: Porcentagem de detecção. dt.: detectado. n.a.: não aplicado. n.d.: não detectado.

O flutriafol, apesar do seu pouco uso, esteve presente em todas as matrizes analisadas. Esse fato pode ser devido à sua boa resposta no GC/MS, o que resultou em baixos valores de limites de detecção e de quantificação do método proposto (0,06 e 0,20 respectivamente).

Observa-se maior quantidade de compostos e frequência de deteção nas amostras coletadas em Lucas do Rio Verde do que em Campo Verde, principalmente se observado os valores em águas de chuva.

5.4 Análise de Componentes Principais e Análise de Agrupamento

Dos sete pesticidas em água de chuva considerados para a ACP (DEA, Atrazina, Metolacloro, α-endossulfam, β-endossulfam, endossulfam sulfato e flutriafol), seis apresentaram correlações significativas entre si, sendo o flutriafol o composto que não se correlacionou com nenhum dos demais compostos (Tabela 26). Um total de 11 coeficientes (52,4% do total) foram significativos ($p > 0.01$). Maiores coeficientes de correlação foram encontrados entre atrazina e seu metabólito DEA ($r = 0,924$), atrazina e α-endossulfam ($r = 0,817$) e entre os isômeros α- e β-endossultam, presentes no mesmo produto comercial ($r = 0,730$).

Tabela 26 – Matriz de correlação das substâncias avaliadas.

	DEA	Atrazina	Metolacloro	α-end	Flutriafol	β-end	End sulfato
DEA	1,000						
Atrazina	**0,924**	1,000					
Metolacloro	**0,410**	**0,392**	1,000				
α-end	**0,714**	**0,817**	**0,456**	1,000			
Flutriafol	0,118	0,007	-0,850	-0,039	1,000		
β-end	0,190	0,320	0,185	**0,730**	-0,680	1,000	
End. Sulfato	**0,353**	**0,354**	0,238	**0,506**	0,273	**0,523**	1,000

End: endossulfam; _: correlação significativa a 0,01 (bilateral).

Para a ACP aplicou-se a transformação ortogonal, Varimax. Esse processo maximiza a variância entre os fatores, alterando a raiz característica sem afetar a proporção da variância total explicada pelo conjunto (PERÉ-TREPAT et al., 2006). Os parâmetros (substâncias estudadas em água de chuva) associaram-se em três componentes principais (F1, F2 e F3).

Os três fatores (F) juntos explicam 82,3% da variância dos dados, sendo os dois primeiros responsáveis por cerca de 65,59% da variação total (Tabela 27). O F1 explica 38,50% da variância total e os pesticidas α-endossulfam e atrazina e seu produto de degradação DEA são os que mais contribuem para esse fator. Os componentes F2 e F3 explicam 27,09% e 16,71% da variância total dos dados originais, respectivamente, sendo o β-endossulfam e o endossulfam sulfato os que mais contribuem para o F2 e o flutriafol o que mais contribui para o F3. O metolacloro não contribuiu significativamente para a variabilidade de nenhum dos três fatores.

Tabela 27 – Pesos das variáveis analisadas para os três fatores principais mais significantes (autovalores > 1).

Variáveis	Varimax		
	F1	F2	F3
α-endossulfam	**0,781**	0,639	-0,069
Atrazina	**0,927**	0,212	0,062
DEA	**0,939**	0,094	0,192
β-endossulfam	0,128	**0,936**	-0,149
Endossulfam sulfato	0,219	**0,737**	0,399
Flutriafol	-0,025	0,016	**0,953**
Metolacloro	0,613	0,124	-0,186
Autovalor	2,69	1,90	1,17
% Variância explicada	38,50	27,09	16,71
% Variância acumulada	38,50	65,59	82,30

Assim, os pesticidas foram agrupados em três grupos (Figura 20), conforme contribuições para os fatores. O β-endossulfam e o produto de degradação endossulfam

sulfato, que têm maiores pesos para a F2 (Tabela 27) e forte correlação entre si, compõem o primeiro grupo. Os maiores contribuintes do primeiro componente, α-endossulfam, atrazina e seu produto de degradação, DEA, (0,781, 0,927 e 0,939, respectivamente), formam o segundo grupo. Apesar do metolacloro não contribuir para a variância, ele encontra-se no segundo grupo por se correlacionar com os demais pesticidas (Tabela 26). O terceiro grupo é formado pelo flutriafol, com maior peso para o terceiro fator, 0,953, O flutriafol não apresentou nenhuma correlação significativa com as demais variáveis (Tabela 27). Este resultado fornece uma primeira visão da associação entre os pesticidas encontrados em água de chuva dos dois municípios estudados, em que a atrazina e seu produto de degradação estão correlacionados, assim como o endossulfam sulfato e o β-endossulfam.

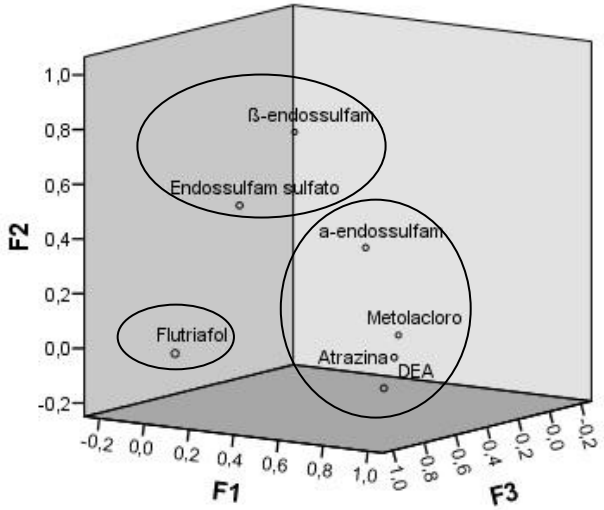


Figura 20 – Gráfico de pesos das variáveis para os três fatores.

A análise de agrupamento hierárquica reuniu os compostos mais semelhantes em quatro grupos estatisticamente significantes (D_{link}/D_{max}) X 100 < 60 (Figura 21). Quanto menor a distância entre as variáveis, maior é a similaridade entre elas, assim, é apresentada uma associação inicial entre os pesticidas presentes na água de chuva. Considerando 80% da maior distância, têm-se três grupos. O Grupo A, correlacionável com o F1, é formado pela atrazina e seu produto de degradação DEA, α- e β-endossulfam e endossulfam sulfato, o Grupo B engloba o metolacloro. E o flutriafol forma com os demais, o Grupo C. Consequentemente, pode-se observar a correlação entre os pesticidas e os seus produtos de degradação.

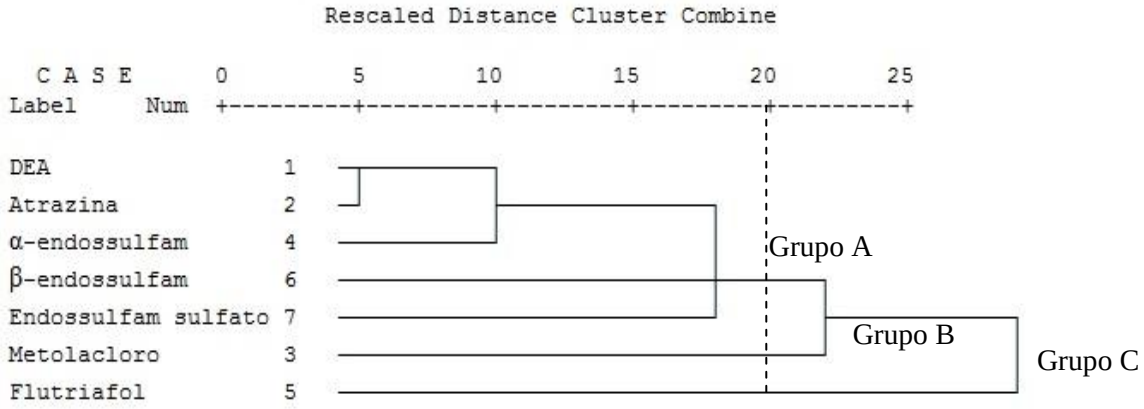


Figura 21 - Dendograma do agrupamento das variáveis nos pontos de coleta de Lucas do Rio Verde e Campo Verde.

A ACP foi aplicada para avaliar eventuais relações entre os pontos de coleta e as propriedades físicas e químicas dos pesticidas. Devido à alta variabilidade da ordem de grandeza das concentrações, da aplicação e das propriedades físicas e químicas dos pesticidas, fez-se necessária a padronização dos dados (autoescalonamento).

A matriz de correlação (Tabela 28) apresenta as correlações entre todas as variáveis, sendo encontrados 40 coeficientes (33,3% do total) significativos ($p > 0.01$). Maior coeficiente de correlação foi observado entre os pontos de coleta AR4_LRV e AR2_LRV ($r = 0,990$) e AR4_LRV e AR3_LRV ($r = 0,994$), demonstrando a similaridade entre os pontos de coleta da área rural de Lucas do Rio Verde.

Tabela 28 - Matriz de correlação das substâncias avaliadas e suas respectivas propriedades físicas e químicas e quantidade aplicada.

	CVAR2	CVAR4	CVAU2	CVP3	LRVAU1	LRVAR2	LRVAR3	LRVAR4	Koc	Solub	$t_{1/2}$ solo	PV	log K_{ow}	K_H	LRVAPLI	CVAPLI
CVAR2	1															
CVAR4	**0,463**	1														
CVAU2	**0,887**	**0,576**	1													
CVP3	**0,446**	**0,806**	**0,646**	1												
LRVAU1	0,368	0,139	**0,422**	0,271	1											
LRVAR2	**0,920**	**0,445**	**0,924**	**0,472**	**0,504**	1										
LRVAR3	**0,906**	**0,473**	**0,933**	**0,499**	**0,572**	**0,989**	1									
LRVAR4	**0,909**	**0,467**	**0,931**	**0,497**	**0,567**	**0,990**	**0,994**	1								
Koc	-0,024	-0,275	-0,110	-0,101	-0,138	-0,155	-0,186	-0,169	1							
Solub	-0,095	-0,085	-0,107	-0,155	-0,121	-0,026	-0,024	-0,030	**-0,407**	1						
T1/2 solo	-0,116	-0,162	-0,105	-0,210	-0,124	-0,101	-0,127	-0,102	-0,327	-0,216	1					
PV	-0,115	-0,152	-0,134	-0,197	-0,147	-0,053	-0,056	-0,059	-0,294	**0,973**	-0,281	1				
log Kow	0,005	-0,054	-0,051	0,088	-0,069	-0,120	-0,141	-0,137	**0,890**	**-0,668**	-0,346	**-0,578**	1			
KH	-0,015	-0,263	-0,103	-0,092	-0,131	-0,147	-0,177	-0,161	**0,996**	-0,385	-0,334	-0,290	**0,880**	1		
LRVAPLI	0,233	**0,458**	0,332	0,353	**0,398**	0,336	**0,400**	0,365	**-0,611**	0,081	-0,367	0,033	-0,377	**-0,613**	1	
CVAPLI	-0,101	**0,401**	-0,068	0,294	-0,079	-0,069	-0,062	-0,095	**-0,396**	0,131	-0,228	0,077	-0,068	**-0,397**	0,381	1

AU: área urbana. AR: área rural. P: periferia. K_{oc}: coeficiente de sorção normalizado ao teor de carbono orgânico do solo. Solub: solubilidade. $t_{1/2}$ solo: tempo de meia-vida do pesticida no solo. PV: pressão de vapor. log K_{ow}: coeficiente de partição octanol-água. K_H: coeficiente de partição ar-água. **_**: correlação significativa a nível 0,01 (bilateral).

De acordo com os resultados da ACP, as variáveis se associaram em três fatores, que juntos explicam 95,29% da variabilidade dos dados, sendo os dois primeiros responsáveis por 77,55% da variação total dos dados (Tabela 29).

O Fator 1 explica 45,41% da variância total e o log K_{OW}, K_H e K_{OC} são as variáveis que mais contribuem para esse fator. Os fatores F2 e F3 explicam 32,14 e 17,73% da variância total dos dados originais, respectivamente. A solubilidade, pressão de vapor e aplicação de pesticidas contribuiram para o Fator 2 e o fluxo de deposição úmida dos pesticidas para o Fator 3.

Tabela 29 - Pesos das variáveis analisadas para os três fatores principais mais significantes (autovalores > 1).

Variáveis	F1	F2	F3
log Kow	**0,987**	0,087	-0,119
KH	**0,945**	-0,250	-0,165
Koc	**0,944**	-0,249	-0,170
$t_{1/2}$ solo	-0,698	-0,418	-0,470
Solubilidade	-0,353	**0,911**	-0,158
Pressão de Vapor	0,402	**0,880**	-0,209
Quantidade aplicada (kg)	-0,260	**0,805**	0,392
Fluxo (µg m^{-2})	-0,182	-0,102	**0,952**
Autovalor	3,633	2,572	1,419
% Variância explicada	45,41	32,14	17,73
% Variância acumulada	45,41	77,55	95,29

K_{oc}: coeficiente de sorção normalizado ao teor de carbono orgânico do solo. $t_{1/2}$ solo: tempo de meia-vida do pesticida no solo. log K_{ow}: coeficiente de partiçãooctanol-água. K_H: coeficiente de partição ar-água.

Os fluxos de deposição úmida, quantidade aplicada e as propriedades físicas e químicas das substâncias estudadas foram aglomerados em três grupos (Figura 22) conforme os escores dos três fatores (Tabela 29). As variáveis K_H, log K_{OW} e K_{OC}, com maior contribuição para o F1, pertencem ao Grupo 1, solubilidade, pressão de vapor e quantidade aplicada, variáveis com maior contribuição para o F2, pertencem ao Grupo 2 e fluxo de deposição úmida, cuja maior contribuição é para o F3, encontra-se isolado, bem como $t_{1/2}$ no solo, que não foi significativo para nenhum dos fatores.

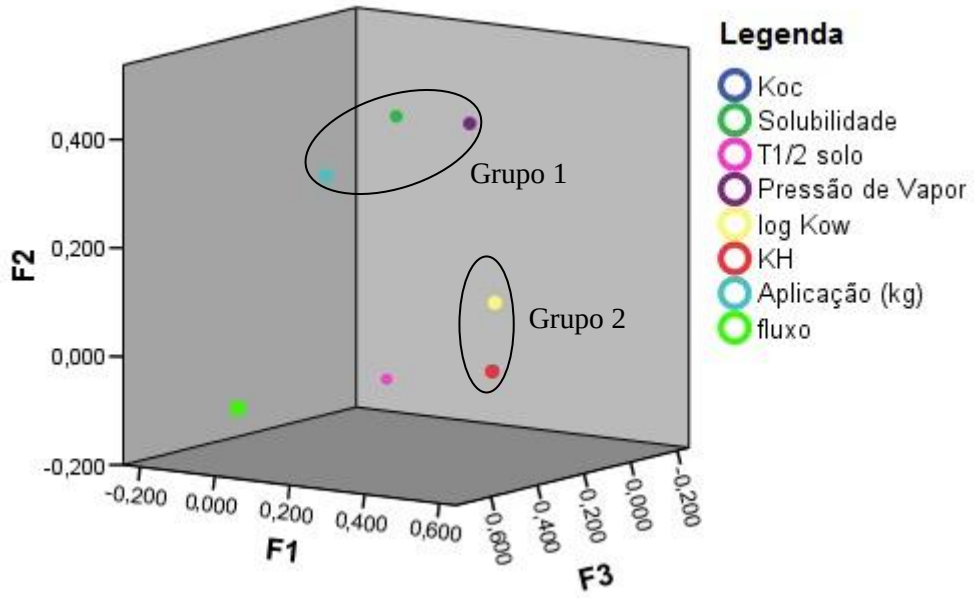


Figura 22 - Gráfico de pesos das variáveis para os três fatores.
Aplicação: quantidade aplicada dos pesticidas. K_{oc}: coeficiente de sorção normalizado ao teor de carbono orgânico do solo. $t_{1/2}$ solo: tempo de meia-vida do pesticida no solo. log K_{ow}: coeficiente de partição octanol-água. K_H: coeficiente de partição ar-água. Fluxo: fluxo de deposição úmida dos pesticidas.

Quando os fluxos de deposição são considerados para os diferentes pontos, observa-se também o agrupamento das variáveis em três grupos, conforme os escores dos dois primeiros fatores (Figura 23). Um dos grupos é formado por todos os pontos de Campo Verde e os pontos da área rural de Lucas do Rio Verde, o que indica a similaridade dos resultados entre os mesmos (Grupo 3). O fluxo de precipitação observado no ponto localizado na área urbana de Lucas do Rio Verde (LRV_AU1) agrupou-se com solubilidade, pressão de vapor e quantidade aplicada (Grupo 2). O fato do não agrupamento do ponto LRV_AU1 pode ser devido ao seu menor valor de somatória de concentração dos pesticidas, quando comparado aos demais. Novamente as propriedades K_{OW}, K_{OC} e K_H permanecem juntas em um mesmo grupo (Grupo 1 e o tempo de meia vida no solo apresentou-se isolado (Figura 23).

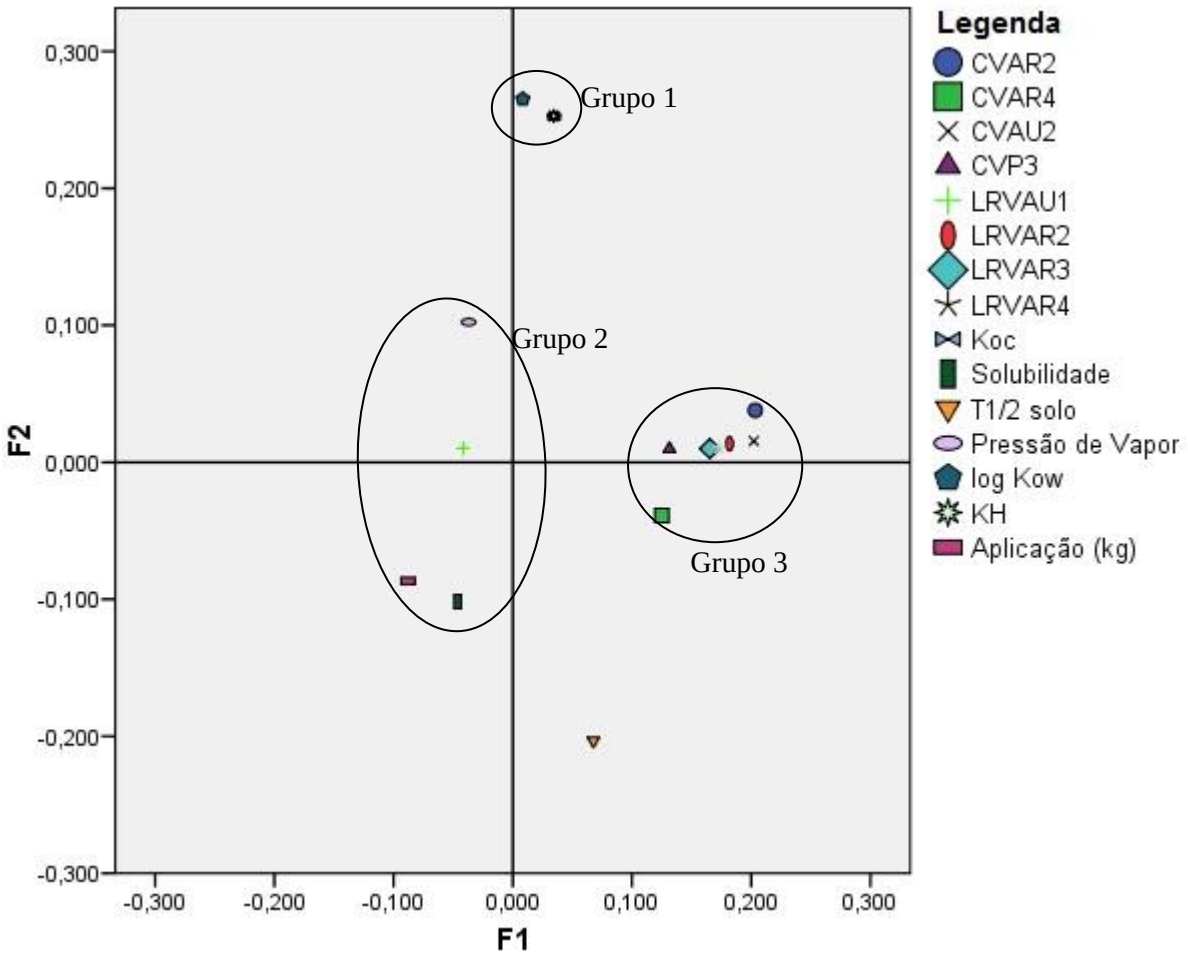


Figura 23 – Gráfico de pesos das variáveis para os dois primeiros fatores.
Aplicação: quantidade aplicada dos pesticidas. LRV: Lucas do Rio Verde. CV. Campo Verde. AU: área urbana. Ar: área rural. P: periferia. K_{oc}: coeficiente de sorção normalizado ao teor de carbono orgânico do solo. Solub: solubilidade. $T_{1/2}$ solo: tempo de meia-vida do pesticida no solo. log K_{ow}: coeficiente de partição octanol-água. K_H: coeficiente de partição ar-água.

Análise de cluster hierárquico foi utilizada considerando as associações entre os pontos de coleta, sendo que os mais significativos foram agrupados, como apresentado na Figura 24. O método da distância euclidiana ao quadrado foi o que apresentou resultados mais fáceis de serem interpretados.

A análise de agrupamento hierárquico reuniu os pontos de coleta mais semelhantes em dois grupos estatisticamente significantes (D_{link}/D_{max}) X 100 < 60. Assim, uma visão inicial da associação entre os pesticidas presentes na água de chuva foi observada. Considerando 80% da maior distância, a combinação de todos os pontos da área rural de Lucas do Rio Verde, LRVAR2/LRVAR3/LRVAR4 (Figura 24), e posterior agrupamento dos pontos de Campo Verde CVAU2 e CVAR2, forma o Grupo A.

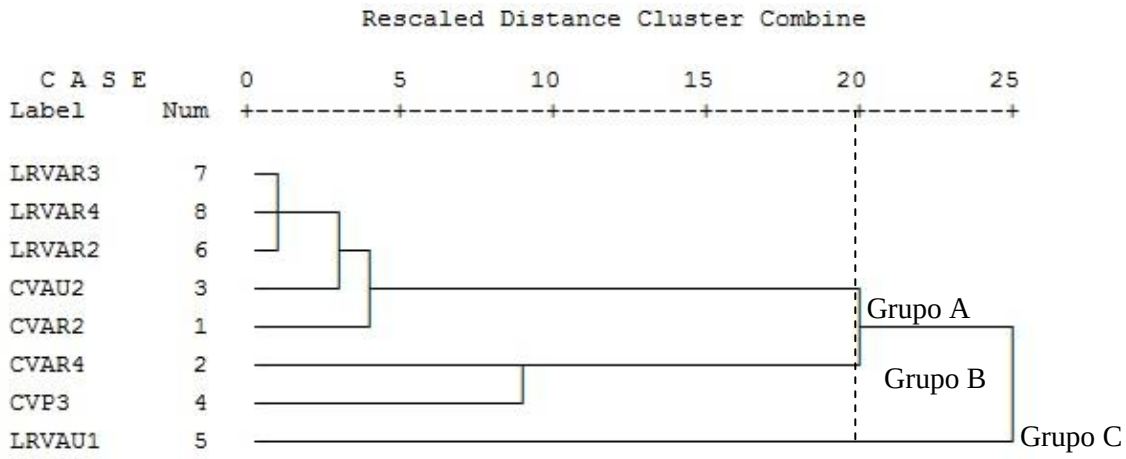


Figura 24 - Dendograma mostrando o agrupamento dos pontos de coleta de Campo Verde e Lucas do Rio Verde.
LRV: Lucas do Rio Verde. CV. Campo Verde. AU: área urbana. Ar: área rural. P: periferia.

Esses resultados fornecem um primeiro indício da contribuição da região geográfica na presença dos pesticidas em amostras de água de chuva, diferindo as concentrações entre a área urbana e rural de Lucas do Rio Verde . Os pontos da área rural (CVAR4) e periferia (CVP3) de Campo Verde são representados no grupo B e o ponto de coleta localizado na área urbana de Lucas do Rio Verde (LRV_AU1) é o ponto que possui menor similaridade com os demais e forma o Grupo C sendo este ponto o que apresentou menor somatória da concentração dos pesticidas quando comparado aos demais.

6. CONCLUSÕES

Maior número de pesticidas foi encontrado nas amostras de água de chuva se comparada às demais matrizes, os quais tiveram aumento na concentração com a diminuição das chuvas intensas.

Os pesticidas foram transportados para áreas onde não há aplicação, como observado para as matrizes de águas pluviais e subterrâneas na área urbana dos dois municípios, Campo Verde e Lucas do Rio Verde. Tendo em vista que os municípios de Campo Verde e Lucas do Rio Verde são municípios com uma grande área agrícola e a população está constantemente exposta aos pesticidas aplicados, torna-se necessário o controle na utilização de pesticidas nessas regiões.

Considerando a legislação brasileira vigente, que estipula concentrações máximas para pesticidas em água superficial e subterrânea, os compostos atrazina, α- e β- endossulfam e endossulfam sulfato ultrapassaram o limite estabelecido em Campo Verde para as duas matrizes e em Lucas do Rio Verde para águas superficiais.

A análise de componentes principais e análise de agrupamento hierárquico forneceram informações sobre a distribuição dos pesticidas nos dois municípios estudados, indicando os compostos e os locais de coleta das amostras que contribuem para explicar a variabilidade dos dados de pesticidas em água de chuva. A ACP resultou em três fatores que juntos explicam 95% da variabilidade dos dados. Das 15 variáveis analisadas, somente os valores do tempo de meia-vida dos pesticidas não apresentou contribuição significativa entre os fatores.

7. SUGESTÕES

Mudança de critérios de utilização dos pesticidas na agricultura de forma que aumente a eficiência e possibilite melhor controle na aplicação.

Elaborar normas para a construção de poços artesianos de forma que seja levada em conta o tipo de solo e a sua possibilidade de infliltração de compostos tóxicos como o pesticida.

Estipular uma distância mínima das lavouras em que a população possa se instalar de forma a não acarretar nenhum dano à saúde.

8. REFERÊNCIAS

AHMED, M. T.; ISMAIL, S. M. M.; MABROUK, S. S. Residues of some chlorinated hydrocarbon pesticides in rain water, soil and ground water, and their influence on some soil microorganisms. **Environment International**, v. 24, n. 5/6, p. 665-670, 1998.

ALBANIS, T. A.; HELA, D. G.; SAKELLARIDES, T. M.; KONSTANTINOU, I.K. Monitoring of pesticides residues and their metabolites in surface and underground waters of Imathia (N. Greece) by means of solid-phase extraction disks and gas chromatography. **Journal of Chromatography, A,** v. 823, p. 59-71, 1998.

ALEGRIA, H. A.; SHAW, T. J. Rain deposition of pesticides in Coastal Waters of the South Atlantic bight. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 6, p. 850-856, 1999.

ALEGRIA, H.; BIDLEMAN, T. F.; SHAW, T. J. Organochlorine pesticides in ambient air of Belize, Central America. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 34, n. 10, p. 1953-1958, May, 2000.

ALTSCHUH, J.; BRUGGEMANN, R.; SANTL, H.; EICHINGER, G.; PIRINGER,O. G. Henry's law constants for a diverse set of organic chemicals: experimental determination and comparison of estimation methods. **Chemosphere**, v. 39, p. 1871-1887, 1999.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Regiões hidrográficas**. Disponível em: <www.ana.gov.br>. Acesso em: 05 jul. 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Portaria nº 03, de 16 de janeiro de 1992. Ratifica os termos das "Diretrizes e orientações referentes à autorização de registros, renovação de registro e extensão de uso de produtos agrotóxicos e afins. Diário Oficial União.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC nº 28, de 09 de agosto de 2010. Regulamento técnico para o ingrediente ativo endossulfam em decorrência da reavaliação toxicológica.

ARIAS-ESTÉVEZ M.; LÓPEZ-PERIAGO, E.; MARTÍNEZ-CARBALLO, ELENA.; SIMAL-GÁNDARA, J.; MEJUTO, J.C.; GARCÍA-RÍO L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture, Ecosystems & Environment,** v. 123, p. 247-260, 2008.

ASMAN, W. A. H.; JORGENSEN, A.; BOSSI, R.; VEJRUP, K. V.; MOGENSEN, B. B.; GLASIUS, M. Wet deposition of pesticides and nitrophenols at two sites in Denmark: measurements and contributions from regional sources. **Chemosphere,** v. 59, p. 1023-1031, 2005.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY. **Peer verified method program**: manual on polices and procedures, Arlington: VA, 1993.

AULAGNIER, F.; POISSANT, L. Some pesticides occurrence in air and precipitation in Québec, Canada**. Environmental Science & Technology,** v. 39, p. 2960-2967, 2005.

AULAGNIER, F.; POISSANT, L.; BRUNET, D.; BEAUVAIS, C.; PILOTE, M.; DEBLOIS, C.; DASSYLVA, N. Pesticides mensured in air and precipitation in the Yamaska Basin (Québec): Occurrence and concentrations in 2004. **Science of the Total Environment,** v. 394, p. 338-348, 2008.

AZEVEDO, D. DE A.; GERCHON, E.;REIS, E. O. DOS. Monitoring of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in water from Paraíba do Sul River, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 2, p. 292-299, 2004.

AZIZULLAH, A.; KHATTAK, M.; RICHTER, P. HÄDER, D-P. Water pollution in Pakistan and its impact on public health - A review. **Environment International**, v. 37, p. 479-497, 2011.

BAHIA, R. B. C.; MARTINS-NETO, M. A.; BARBOSA, M. S. C.; PEDREIRA, A. J. Análise da evolução tectonossedimentar da Bacia dos Parecis através de métodos potenciais. **Revista Brasileira de Geociências**, n. 37, v. 4, p. 639-649, 2007.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Traduzido por Maria Angeles Lobo Recio; Luiz Carlos Marques Carrera. 2ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARRIONUEVO, W.R., LANÇAS, F.M. Extração em fase sólida (SPE) e micro extração em fase sólida (SPME) de piretróides em água. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 172-175, 2001.

BRENNAN, R.A., NIRMALAKHANDAN, N., SPEECE, R.E.Comparison of predictive methods for Henry's law coefficients of organic chemicals. **Water Research**, v. 32, p. 1901-1911, 1998.

BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; MARONEZE, A. M.; KURZ, M. H. S.; BACAR, N. M.; ZANELLA, R. Investigation of the occurrence of pesticide residues in rural wells and surface water following application to tobacco. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1872-1876, 2007.

BOSSI, R.; VEJRUP, K.V.; MOGENSEN, B.B.; ASMAN, W.A.H. Analysis of polar pesticides in rainwater in Denmark by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography, A**, v. 957, p. 27-36, 2002.

BOUCHARD, D. C.; ENFIELD, C. G.; PIWONI, M. D. Transport processes involving organic chemicals. In: SAWHNEY, BROWN, B. L., (Ed) **Reations and movement of organic chemicals in soil**. Madison: Soil Science Society of America, p. 349-372, 1989.

BRASIL. Congresso Nacional. **Lei 7.802**, **de 11 de julho de 1989**. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes afins, e dá outras providencias. Diário Oficial da União, 12 jul. 1989.

BRASIL. Congresso Nacional. **Decreto 4.074**, **de 04 de janeiro de 2002**. Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes afins, e dá outras providencias.. Diário Oficial da União, 08 jan. 2002.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518, de 25 de março de 2004**. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Diário Oficial da União, 26 mar. 2004.

BRASIL. Ministério da Agricultura. **Portaria nº 329, de 02 de setembro de 1985**. Dispõe Proibe, em todo o território nacional, a comercialização, o uso e a distribuição dos produtos agrotóxicos organoclorados, destinados à agropecuária dentre outros. Diário Oficial da União, 03 set. 1985.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Resolução nº 357 de 17 de março de 2005**. Diário Oficial da União, 18 mar. 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre a classiicação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. **Resolução nº 396 de 03 de abril de 2008**. Diário Oficial da União, 07 abr. 2008.

BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Secretaria Geral. **Projeto RADAMBRASIL**. **Folha Sd. 21 Cuiabá**. Geologia, geomorfologia pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Rio de Janeiro, 1982. 544 p. il, 5 mapas.

BRITO, M. N.; JUNIOR, O. P. DE A.; ABAKERLI; R.; SANTOS, T. C. R. dos; RIBEIRO, M. L. Risco de contaminação de águas por pesticidas aplicados em plantações de eucaliptos e coqueiros: análise preliminar. **Pesticidas**: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, Curitiba, v. 11, p. 93-104, 2001.

BRITO, M. N.; JUNIOR, O. P. DE A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M.L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas**: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, Curitiba, v. 13, p. 129-146, 2003.

BUCHELI, T. D.; MULLER, S. R.; HEBERLE, S.; SCHWARZENBACH, R. P. Occurrence and behavior of pesticides in rainwater, roof runoff, and artificial stormwater infiltration. **Environmental Science & Technology**, v. 32, p. 3457-3464, 1998.

CALDAS, E. D.; COELHO, R.; SOUZA,L. C. K. R.; SIBA, S. C. Organochlorine pesticides in water, sediment, and fish of Paranoá lake of Brasilia, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 62, p. 199-206, 1999.

PREFEITURA DE CAMPO VERDE. Disponível em: <http://prefeitura.campoverdeteen.com.br/interna/cidade/historia.html > Acesso em: 20 dez. 2010.

CARBO, L.; SOUZA, V.; DORES, E. F. G. C.; RIBEIRO, M. L. Determination of pesticides multiresidues in shallow groundwater in a cotton-growing region of Mato Grosso, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** v. 19, p. 1111-1117, 2008.

CARLSON, D. L.; BASU, I.; HITES, R. A. Annual variations of pesticide concentrations in Great lakes precipitation. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 5290-5296, 2004.

CARTER, A. How pesticides get into water – and proposed reduction measures. **Pesticide Outlook**, p.149-156, 2000.

CHARIZOPOULOS, E.; PAPADOPOULOU-MORKIDOU, E. Occurrence of pesticides in rain of the axios river basin, Greece. **Environmental Science & Technology**, v. 33, p. 2363-2368, 1999.

COCCO, P. On the rumors about the silent spring. Riview on the scientific evidence linking occupacional and environmental pesticide exposure to endocrine disruption health effects. **Cadernos de Saúde Pública,** v. 18, n. 2, p. 379-402, 2002.

COHEN, S. Z.; WAUCHOPE, R. D.; KLEIN, A. W.; EADSFORTH, C. V.; GRANEY, R. Offsite transport of pesticides in water mathematical models of pesticide leaching and runoff. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 12, p. 2109-2148, 1995.

COMUNIDADE EUROPÉIA. Conselho da União Européia. **Directiva 98/83/CE do conselho de 3 de novembro de 1998 relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano**. Jornal Oficial das Comunidades Européias, 05 dez. 1998. Disponível em:<http:// eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:PT:PDF>. Acesso em: 20 jun. 2009.

CORRÊA, C. M. D. **Efeito de óleo de soja na persistência do endosulfan no ambiente.** 2005. 102 f. Tese (Doutorado em Ecologia de Agroecossistemas) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

COUPE, R. H.; MANNING, M. A.; FOREMAN, W. T.; GOOLSBY, D.A.; MAJEWSKI, M. S. Occurrence of pesticides in rain anda ir in urban and agricultural áreas of Mississippi, april-september 1995. **The Science of the Total Environment,** v. 248, p. 227-240, 2000.

CUTRIM, A. O.; RUIZ, A. S.; LIPORONI, L. M.; MEDEIROS, F. A.; BARROSO, U. C.; NASCIMENTO, A. L.. de. Sondagem elétrica vertical aplicada em pesquisa hidrogeologica na Bacia do Parecis, MT. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 2, n. 25, p. 131-140, 2007.

DELGADO, I. F.; PAUMGARTTEN, F. J. R. Intoxicação e uso de pesticidas por agricultores do município de Paty do Alferes, Rio de Janeiro, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 20, p. 180-186, 2004.

DE ROSSI , C.; BIERL, R.; RIEFSTAHL, J. Organic pollutants in precipitation: monitoring of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in the region of Trier (Germany). **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 28, p. 307-314, 2003.

DORES, E. F. G. DE C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente por pesticidas. Estudo de caso: Águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – Análise Preliminar. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.

DORES, E. F. G. DE C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente por pesticidas: Vias de contaminação e dinâmica dos pesticidas em ambiente aquático. **Pesticidas**: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, v. 9, p. 1-18, 1999.

DORES, E. F. G. DE C.; N. S.; CUNHA, M. L. F.; CARBO, L.; RIBEIRO, M. L.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Multiresidue determination of herbicides in environmental Waters from Primavera do Leste Region (Middle West of Brazil) by SPE-GC-NPD. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 5, p. 866-873, 2006.

DOS SANTOS, A. J. N.; SIQUEIRA, M. E. P. B. de. Análise de praguicidas organofosforados em água por extração em fase sólida (SPE) utilizando discos C18 e cromatografia em fase gasosa: avaliação da contaminação do reservatório de furnas (MG-Brasil). **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 747-750, 2005.

DUGAY, J.; MIÈGE, C.; HENNION, M.-C. Effect of the various parameters governing solid-phase microextraction for the trace-determination of pesticides in water. **Journal of Chromatography, A**, n. 795, p. 27-42, 1998.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Normas gerais sobre o uso de agrotóxicos.** (2006). Disponível em:<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozTerrasAltasMatoGrosso/normas_gerais_uso_agrotoxicos.htm>. Acesso em: 5 jun. 2010**.**

FARIA, N. M. X.; FASSA, A. G.; FACCHINI, L. A. Intoxicação por agrotóxicos no Brasil: os sistemas oficiais de informação e desafios para realização de estudos epidemiológicos. **Ciência e Saúde Coletiva**, v. 12, p. 25-38, 2007.

FERRACINI; L. V.; PESSOA; M. C. Y. P.; SILVA; A. S.; SPADOTTO, C. A. Análise de risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais da região de Petrolina (PE) e Juazeiro. **Pesticidas**: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, v. 11, p. 1-16, 2001.

FINGLER, S.; TKALČEVIĆ, B.; FROBE, Z.; DREVENKART, M. Analysis of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and chlorophenols in rain and snow. **Analyst**, v. 119, p. 1135-1140, 1994.

FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, C. J. A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na Região de Guairá. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, p. 659-667, 2002.

FLURY, M. Experimental evidence of transport of pesticides through Field soils – A review. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, p. 25-45, 1996.

GAYNOR, J. D.; MACTAVISH, D. C.; FINDLAY, W. I. Surface and subsurface transport of atrazine and alachlor from a Brookston clay loam under continuous corn production. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 23, p. 240-245,1992.

GIL, Y.; SINFORT, C. Emission of pesticides to the air during sprayer application: A bibliographic rewiew. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 5183-5193, 2005.

GOEL, A.; MCCONNELL, L. L.; TORRENTS A. Wet deposition of current use pesticides at a rural location on the delmarva peninsula: impact of rainfall patterns and agricultural activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 7915-7924, 2005.

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTE, V. L. Ocorrência do herbicida tebuthiuron na água subterrânea da microbacia do Córrego Espraiado, Ribeirão Preto – SP. **Pesticidas: Resvista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 11, p. 65-76, 2001.

GONÇALVES, C.; ALPENDURADA, M. F. Multiresidue method for the simultaneous determination of four groups of pesticides in ground and drinking Waters, using solid-phase microextration-gas chromatography with electron-capture and thermionic specific detection. **Journal of Chromatography, A**, v. 968, p. 177-190, 2002.

GRISÓLIA, K. C. **Agrotóxicos – mutações, reprodução e câncer.** Brasília: Editora UNB, 2005; 392p.

GRYNKIEWICZ, M.; POLKOWSKA, Z.; GÓRECKI, T.; NAMIEŚNIK, J. Pesticides in precipitation in the Gnańsk region (Poland). **Chemosphere**, v. 43, p. 303-312, 2001.

GRYNKIEWICZ, M.; POLKOWSKA, Z.; GÓRECKI, T.; NAMIEŚNIK, J. Pesticides in precipitation from an urban region in Poland (Gdansk-Sopot-Gdynia tricity) between 1998 and 2000. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 149, p. 3-16, 2003.

GUIDOTTI, M.; GIOVINAZZO, R.; CEDRONE, O.; VITALI, M. Determination of organic micropollutants in rain water for laboratory screening of air quality in urban environment. **Environment International**, v. 26, p. 23-28, 2000.

GUIMARÃES, G. L. Impactos ecológicos do uso de herbicidas ao meio ambiente. **Série Técnica IPEF**, v. 4, p. 159-180, 1987.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 8, p. 339-357, 1989.

HAPEMAN, C. J.; MCCONNELL, L. L.; RICE, C. P.; SADEGHI, A. M.; SCHMIDT, W. F.; MCCARTY, G. W.; STARR, J. L.; RICE, P. J.; ANGIER, J. T.; HARMAN-FETCHO, J. A. Current United States Department of Agriculture agricultural research service research on understanding agrochemical fate and transport to prevent and mitigate adverse environmental impacts. **Pest Management Science**, West Sussex, v. 59, n. 6-7, p. 681-690, Jun-Jul., 2003.

HARAGUCHI, K.; KITAMURA, E.; YAMASHITA, T.; KIDO, A. Simultaneous determination of trace pesticides in urban precipitation. **Atmospheric Environment**, v. 29, n.2, p. 247-253, 1995.

HUSKES, R.; LEVSEN, K. Pesticides in rain. **Chemosphere,** v. 35, n. 12, p. 3013-3024, 1997.

HUANG, DE-YIN; PENG, PING'AN; XU, YI-GANG; SUN, CUI-XIANG; DENG, HONG-MEI; DENG, YUN-YUN. Distribution, regional sources and deposition fluxes of organochlorine pesticides in precipitation in Guangzhou, South China. **Atmospheric Research**, v. 97, p. 115-123, 2010.

IBGE Cidades . **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.** Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>. Acesso em: 29 de agosto de 2009.

IBGE Censo 2007. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.** Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/censo2010/cmge.php>. Acesso em: 12 de novembro de 2010.

INSTITUTO DE DEFESA AGROPECUÁRIA DO ESTADO DE MATO GROSSO. Relatório de consumo de agrotóxico no Mato Grosso, 2005-2007. Cuiabá: INDEA-MT, 2010 (banco eletrônico).

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

JURY, W.A., SPENCER, W.F., FARMER, W.J. Behavior assessment model for trace organics in soil: II. Chemical classification and parameter sensitivity. **Journal Environmental Quality**, v. 13, p. 567–572, 1984.

KARLSSON, H.; MUIR, D. C. G.; TEIXIERA, C. F.; BURNISTON, D. A.; STRACHAN, W. M. J.; HECKY, R. E.; MWITA, J.; BOOTSMA, H. A.; GRIFT, N. P.; KIDD, K. A.; ROSENBERG, B. Persistent chlorinated pesticides in air, water, and precipitation from the lake malawi area, southern africa. **Environmental Science & Technology**. v. 34, p. 4490-4495, 2000.

KHAN, S. U.; BEHKI, R. M. Effects of *Pseudommonas* species on the release of bound [^{14}C] residues from soil treated with [^{14}C] atrazine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 38, p. 2090-2093, 1990.

KOIFMAN, S. Human reproductive system disturbances and pesticide exposure in Brazil. **Caderno Saúde Pública**, v. 18, n. 2, p. 435-445, 2002.

KUMARI, B.; MADAN, V. K.; KATHPAL, T. S. Pesticide residues in rain water from Hisar, Índia. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 133, p. 467-471, 2007.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.; ALTSTAEDT, A.; ZECH, W. Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in a Oxisol of the Brazilian Cerrados. **Chemosphere**, v. 41, p. 1441-1449, 2000.

LAABS, V.; AMELUNG W.; PINTO, A. A.; WANTZEN, M.; SILVA, C. J. DA; ZECH, W. Pesticides in Surface Water, Sediment, and Rainfall of the Northeastern Pantanal Basin, Brazil. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, p. 1636-1648, 2002.

LANÇAS, F. **Validação de métodos cromatográicos de análise**. 1ª ed. São Carlos: RiMa, 2004.

LERCH, R. N.; BLANCHARD, P. E. Watershed vulnerability to herbicide transport in Northern Missouri and Southern Iowa streams. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 5518-5527, 2003.

LEPOM; P.; BROWN, B.; HANKE, G.; LOOS, R.; QUEVAUVILLER, P.; WOLLGAST, J. Needs for reliable analytical methods for monitoring chemical pollutants in surface water under the European Water Framework Directive, **Journal of Chromatography, A**, v. 1216, p. 302-315, 2009.

LIU, C.W., LIN, K.H., KUO, Y.M. Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a Blackfoot disease area in Taiwan. **Science in the Total Environment,** v. 313, p. 77-89, 2003.

LODE, O.; EKLO, O. M.;HOLENB, B.;SVENSENB, A.; JOHNSENA, A. M. Pesticides in precipitation in Norway. **The Science of the Total Environment**, v. 160/161, p. 421-431, 1995.

LOURENCETTI, C.; Ribeiro, M. L.; SANTIAGO-SILVA, M.; SPADOTTO, C. A. Avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: comparação entre métodos de previsão de lixiviação. **Pesticidas**: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, v. 15, p. 1-14, 2005.

LUCAS DO RIO VERDE. Disponível em: <http://www.lucasdorioverde.mt.gov.br/caracteristicas.asp>.Acesso em: 20 dez. 2010.

MALIK, A.; SINGH, V.D K; SINGH, K. P. Occurrence and Distribution of Persistent Trace Organics in Rainwater in an Urban Region (India). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 79, p. 639-645, 2007.

MARCHESAN, E.; SARTORI, G. M. S.; AVILA, L. A. de.; MACHADO, S. L. de O.; ZANELLA, R.; PRIMEL, E. G.; MACEDO, V. R. M.; MARCHEZAN, M. G. Resíduos de agrotóxicos na água de rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural**, v. 40, n. 5, p. 1053-1059, 2010.

MARCONDES, M. A. **Influência de aplicações de pesticidas na degradação do herbicida ^{14}C-2,4-D em diferentes solos**. São Paulo, 2001. Dissertação (Mestrado em Ciências), Instituto De Pesquisas Energéticas E Nucleares, Universidade de São Paulo, 2001.

MARQUES, P. R. B. de O.; NUNES, G. S.; QUEIROZ, M. E. R. de; ORLANDA, J. F. F.; SOUSA, H. S. de; SANTOS, T. C. R. dos. Análise de pesticidas em amostras ambientais oriundas da barragem de boa esperança (PI/MA Brasil): avaliação preliminar. **Pesticidas**: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, v. 12, p. 13-30, 2002.

MAST, M. A.; FOREMAN, W. T.; SKAATES, S. V. Current-use pesticides and organochorine compounds in precipitation and lake sediment from two high-elevation national parks in the western United States. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 52, p. 294-305, 2007.

MENEZES, J. M.; PRADO, R. B.; DA SILVA, G. C. J.; MANSUR, K. L.; OLIVEIRA, E. dos S. de. Qualidade da água e sua relação espacial com as fontes de contaminação antrópicas e naturais: bacia hidrográfica do rio São domingos – RJ. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 29, n. 4, p. 687-698, 2009.

MILHOME, M. A. L.; SOUSA, D. de O. B. de; LIMA, F. de A. F.; NASCIMENTO, R. F. do. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Engenharia Sanitária e Ambiental.** v. 14, n.3, p 363-372, 2009.

MILLER, S. M.; SWEET, C. W.; DEPINTO, J. V.; HORNBUCKLE, K. C. Atrazine and nutrients in precipitation: results from the Lake Michigan mass balance study. **Environmental Science Technology**, v. 34, p. 55-61, 2000.

MILLET, M.; WORTHAM, H.; SANUSI, A.; MIRABEL, P. Atmospheric contamination by pesticides: determination in the liquid, gaseous and particulate phases. **Environmental Science and Pollution Research,** v. 4, p.172-180, 1997.

MOREIRA, J. C.; PERES F.; PIGNATI, W. A.; DORES, E. F. G. C. Relatório da Pesquisa no Estado de Mato Grosso: **Avaliação do risco à saúde humana decorrente do uso de agrotóxicos na agricultura e pecuária na Região Centro-Oeste**. Cuiabá; 2010.

MOURA, L. H. A.; BOAVENTURA, G. R.; PINELLI, M. P. A qualidade de água como indicador de uso e ocupação do solo: Bacia do Gama – Distrito Federal. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 97-103, 2010.

OLIVEIRA, M. F. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J. (Coord.). **Plantas daninhas e seu manejo.** Guaíba: Agropecuária, p. 315-362, 2001.

PARREIRA, F. V.; PANIAGO, E. B.; CARVALHO, C. R. de.; AFONSO, R. J. de C. F. Avaliação da presença de pesticidas n-metilcarbamatos e seus produtos de degradação nas águas da região de Pará de Minas (MG) Brasil. **Pesticidas**: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, v. 11, p. 77-92, 2001.

PERÉ-TREPAT, E.; OLIVELLA, L.; GINEBREDA, A.; CAIXACH, J.; TAULER, R. Chemometrics modeling of organic contaminants in fish and sediment river samples. **Science of the Total Environmental**, n. 371, p. 223-237, 2006.

PLESE, L. P. M.; PARAÍBA, L. C.; FOLONI, L. L.; TREVIZAN, L. R. P. Kinetics of carbosulfan hydrolysis to carbofuran and the subsequent degradation of this last compound in irrigated rice fields. **Chemosphere**, v. 60, p. 149-156, 2005.

POLKOWSKA, Z.; AGATA KOT,WIERGOWSKI, M.; WOLSKA, L.; WOOWSKA, K.; NAMIESHNIK, J. Organic pollutants in precipitation: determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in GdanH sk, Poland. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 1233-1245, 2000.

THE PESTICIDE PROPERTIES DATABASE (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, funded by UK national sources and the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704). Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm >. Acesso em: 17 de março de 2011.

PRATA F.; LAVORENTI A. Retenção e mobilidade de defensivos agrícolas no solo. In ALLEONI, L. R. F.; REGITANO, J. B. **Apostila do Simpósio sobre dinâmica de defensivos agrícolas no solo:** Aspectos práticos e ambientais. Piracicaba, SP: ESALQ, 40-50, 2002.

PRIMEL, E. G.; ZANELLA, R.; KURZ, M. H. S.; GONÇALVES, F. F.; MACHADO, S. de O. M.; MARCHEZAN, E. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 605-609, 2005.

REICHENBERGER, S.; AMELUNG, W.; LAABS, V.; PINTO, A.; TOTSCHE, K. U.; ZECH, W. Pesticide displacement along preferential flow pathways in a Brazilian Oxisol **Geoderma**, v. 110, p. 110, 63-68, 2002.

RIBANI, M. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; POLESE, L.; NAVICKIENE, S.; OLIVEIRA, L. C. de. Pesticidas: Usos e riscos para o meio ambiente. **HOLOS Environment**, v. 8, p. 53-71, 2008.

RISSATO, S. R.; LIBÂNIO, M.; GIAFFERIS, G. P.; GERENUTTI, M. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 739-743, 2004.

RISSATO, S. R.; GALHIANE, M. S.; XIMENES, V. F.; ANDRADE, R. M. B. de; TALAMONI, J. L. B.; LIBANIO, M.; ALMEIDA, M. V. de; APON, B. M.; CAVALARI, A. A. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls In soil and water samples in the northeastern part of São Paulo State, Brazil. **Chemosphere**, v. 65, p.1949-1958, 2006.

ROUVALIS, A.; KARADIMA, C.; ZIORIS, I. V.; SAKKAS, V. A. ALBANIS, T.; ILIOPOULOU-GEORGUDAKI, J. Determination of pesticides and toxic potency of rainwater samples In western Greece. **Ecotoxicology and Environmental Safety,** v. 72, p. 828-833, 2009.

SABIK H.; JEANNOT, R.; RONDEAU, B. Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in grond and surface waters. **Journal of Chromatography, A**, v. 885, p. 217-236, 2000.

SAKAI, M. Acute toxic tests of rainwater samples using Daphnia magna. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 64, p. 215-220, 2006.

SANTOS, L. G.; LOURENCETTI, C.; PINTO, A. A.; PIGNATI, W. A.; DORES, E. F. G. C. Validation and application of an analytical method for determining pesticides in the gas phase of ambient air. **Journal of Environmental Science and Health. Part B. Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 46, p. 150-162, 2011.

SAURET, N.; WORTHAM, H.; L STREKOWSKI, R.; HERCKÈS, P.; NIETO, L. I. Comparison of annual dry and wet deposition fluxes of selected pesticides in Strasbourg, France. **Environmental Pollution**, v. 157, p. 303-312, 2009.

SCHREITMULLER, J.; BALLSCHMITER, K.Air-water equilibrium of hexachlorocyclohexanes and chloromethoxybenzenes in the north and south Atlantic. **Environmental Science & Technology**, v. 29, p. 207-215, 1995.

SCORZA, R. P. J. Agrotóxicos e a qualidade dos recursos hídricos: Uma preocupação da Embrapa Agropecuária Oeste. **Agronline.** Publicado em 05 de dezembro de 2007. Disponível em : <http://www.agronline.com.br/artigos/artigo.php?id=412>. Acesso em: 27 de junho de 2009.

SHUKLA, G.; KUMAR, A.; BHANTI, M.; JOSEPH, P. E.; TANEJA, A. Organoclhorine pesticide contamination of ground water in the city of Hyderabad. **Environmental International**, v. 32, p. 244-247, 2006.

SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F. Agrotóxicos: Aspectos Gerais. In: Silva, C. M. M. S.; FAY, E. F. **Agrotóxicos & Ambiente**. Brasília, DF: Embrapa, 2004.

SILVA, D. R. O. DA; AVILA, L. A. DE; AGOSTINETTO, D.; MAGRO, T. D.; OLIVEIRA, E. DE; ZANELLA, R.; NOLDIN, J. A. Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. **Ciência Rural**, v. 39, n. 9, p. 2383-2389, 2009.

SIMEONOV, V., STRATIS, J.A., SAMARA, C., ZACHARIADIS, G., VOUTSA, D., ANTHEMIDIS, A., SOFONIOU, M., KOUIMTZIS, T. Assessment of the surface water quality in Northern Greece. **Water Research**, v. 37, p. 4119-4124, 2003.

SOUZA, M. D.; BOEIRA, R. C.; GOMES, M. A. F. Adsorção e dessorção de diuron em solos tropicais. **Pesticidas**: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, v. 10, p. 113-124, 2000.

SPADOTTO, C. A. Screening method for assessing pesticide leaching potential**. Pesticidas**: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, v. 12, p. 69-78, 2002.

SPADOTTO, C. A.; FILIZOLA, H.; GOMES, M. A. F. Avaliação do potencial de lixiviação de pesticidas em Latossolo da região de guaíra, SP. **Pesticidas**: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, v. 11, p. 127-136, 2001.

THIER, H. P.; ZEUMER, H. **Manual of pesticide residue analysis.** New York: Verlag Chemie, 1987. 433p.

TISSEAU, M. A.; FAUCHON, N.; CAVARD, J.; VANDEVELDE, T. Pesticide contamination of water resources: A case study - the rivers in the Paris region. **Water Science and Technology**, v. 34, p. 147-152, 1996.

TRAGHETTA, D. G.; VAZ, C. M. P.; MACHADO, S. A. S.; CRESTANA, S.; VIEIRA, E. M.; MARTIN-NETO, L. Mecanismos de sorção da atrazina em solos: estudos espectroscópicos e polarográficos. **Comunicado Técnico Embrapa,** n. 14, p.1-7, 1996.

TRAJKOVSKA, S.; MBAYE, M.; GAYE SEYE, M. D.; AARON, J. J.; CHEVREUIL, M.; BLANCHOUD, H. Toxicological study of pesticides in air and precipitations of Paris by means of a bioluminescence method. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 394, p. 1099-1106, 2009.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **National Primary Drinking Water Regulations**, mai. 2009. Disponível em http://www.epa.gov/safewater/consumer/pdf/mcl.pdf. Acesso em: 20 jun 2009.

VAN MAANEN, J. M.S.; DEVAAN, M. A. J.; VELDSTRA, A. W. F.; HENDRIX, W. P. A. M. Pesticides and nitrate in groundwater and rain water in the province of Limburgin the Netherlands. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 72, p. 95-114, 2001.

VAN PUL, W. A. J.; DE LEEUW, F. A. A. M.; VAN JAARSVELD, J. A.; VAN DER GAAG M. A.; SLIGGERS, C. L. The potential for long-range transboundary atmospheric transport. **Chemosphere**, v. 37, p. 113-141, 1998.

VEIGA, M. M.; SILVA, D. M.; VEIGA, L. B. E. V.; FARIA, M. V. C. F. Pesticide pollution in water systems in a small rural community in Southeast Brazil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 22, p. 2391-2399, 2006.

WAGENET, R.J.; RAO, P. S. C. Modelling pesticide fate in soils. In: CHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, p. 351-399, 1990.

WAITE, D. T.; CESSNA, A. J.; GURPRASAD, N. P.; BANNER, J. A new sampler for collecting separate dry and wet atmospheric depositions of trace organic chemicals. **Atmosferic Environment**, v. 33, p. 1513-1523, 1999.

WAUCHOPE, R. D.; YEH, S.; LINDERS, J. B. H. J.; KLOSKOWSKI, R., TANAKA, K.; RUBIN, B. KÖRDEL, W.; GERSTL, Z.; LANE, M.; UNSWORTH, J. B. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. **Pesticides Management Science**, v. 58, p. 419-445, 2002.

WITTMER, I. K.; BADER, H.-P.; SCHEIDEGGER, R.; SINGER, H.; LUCK, A.; HANKE, I.; CARLSSON, C.; STAMM, C. Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. **Water Research**, v. 44, p. 2850-2862, 2010.

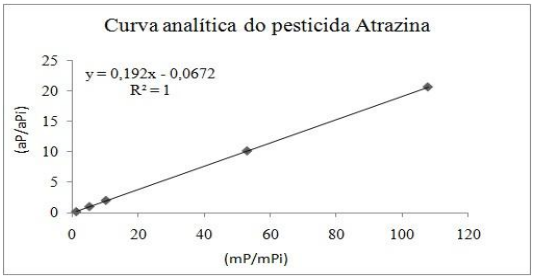
WOLFE, N. L., MINGELGRIN, N., MILLER, G. C. **Abiotic transformation in water, sediments and soils**. *In*: Cheng, H.H. (Eds.). Pesticides in the soil environmental: processes, impacts, and modeling. Madison: Soil Science Society of America, p. 103-168, 1990.

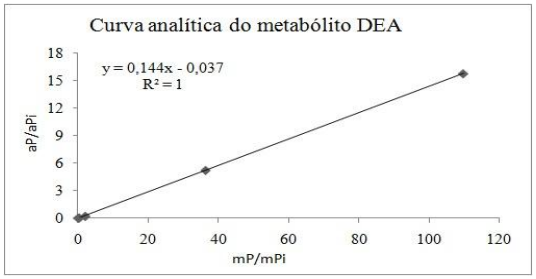
WOOD, R. How to validate analytical methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 18, p. 624-632, 1999.

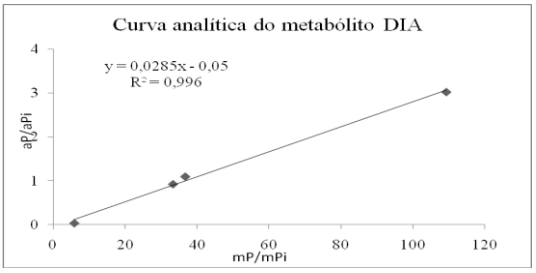
WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelinees for drinking-water quality**: incorporating 1 st and 2nd addenda, Geneva**,** vol. 1, Recomendations. 3rd ed, 2008.

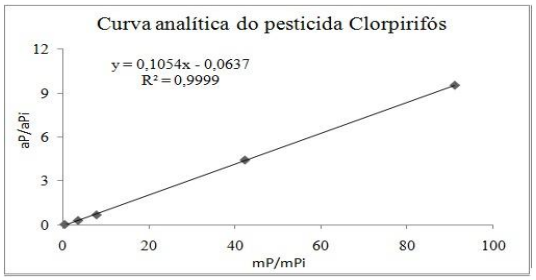
YOUNOS, T. M.; WEIGMANN, D. L. Pesticides: a continuing dilemma. **Journal of the Water Pollution Control Federation,** v. 60, p. 1199-1205,1988.

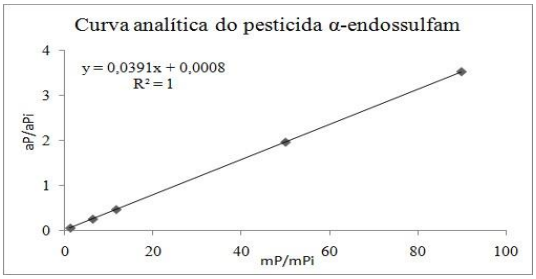
ANEXO A – Curvas analíticas e linearidade do equipamento.

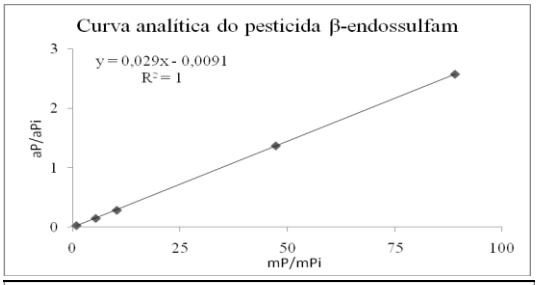


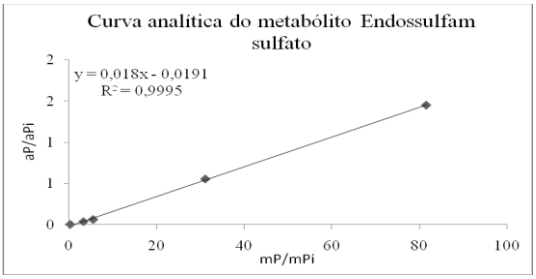


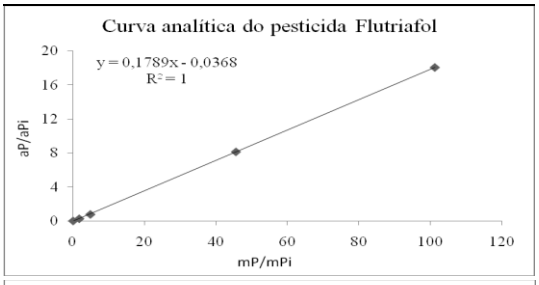


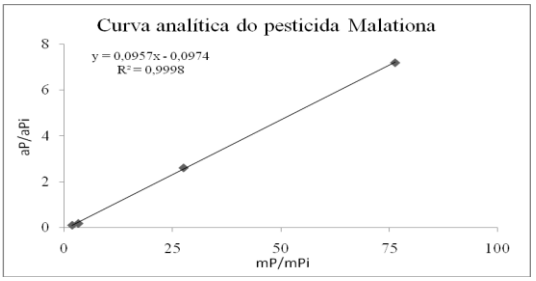


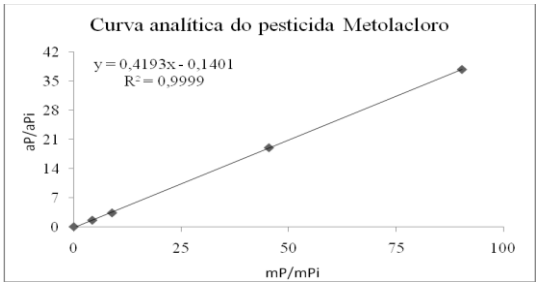


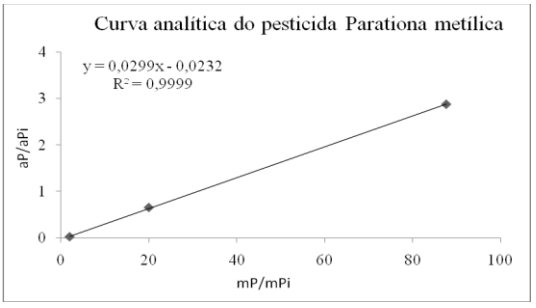




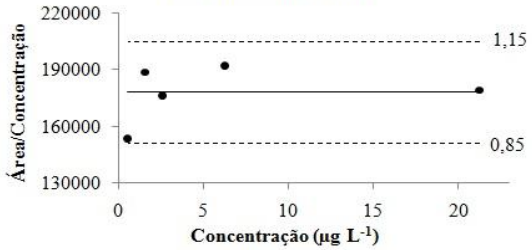




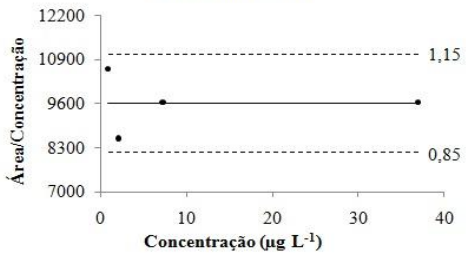




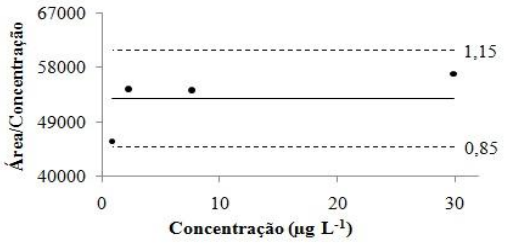
Linearidade da Atrazina



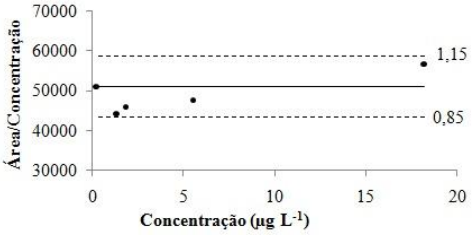
Linearidade do DIA



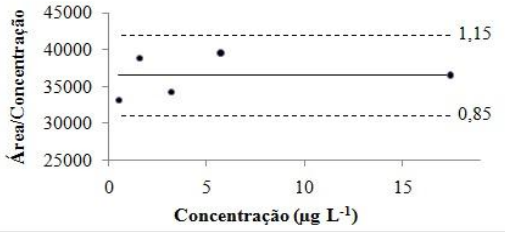
Linearidade do DEA



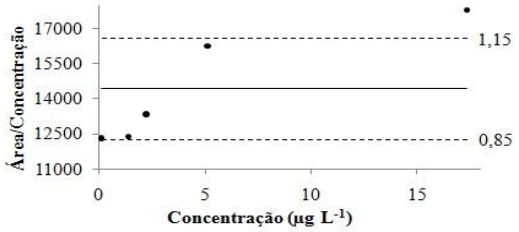
Linearidade do Clorpirifós



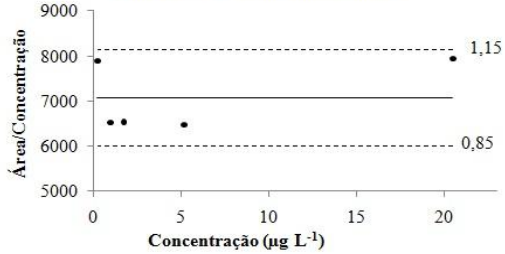
Linearidade do α-endossulfam



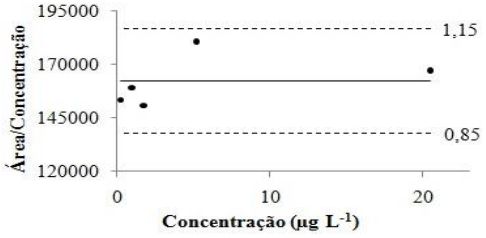
Linearidade do β-endossulfam



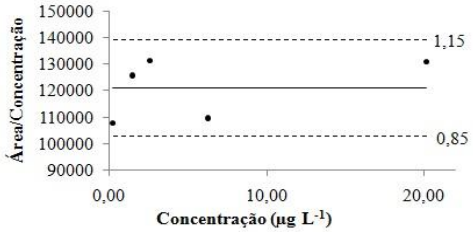
Linearidade do Endossulfam Sulfato



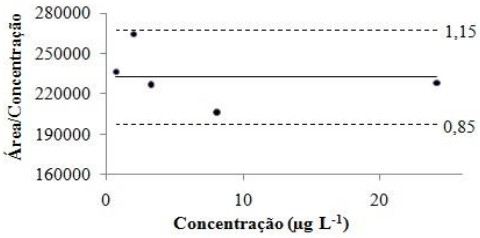
Linearidade do Flutriafol



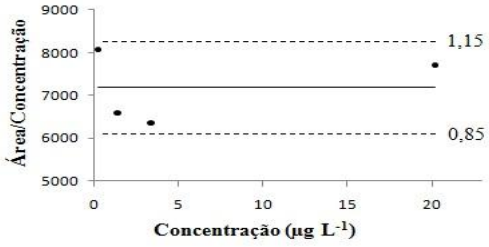
Linearidade da Malationa



Linearidade do Metolacloro



Linearidade da Paration Metílica



ANEXO B – Concentração dos pesticidas em água superficial, subterrânea e de chuva por data de coleta em Campo Verde.

Detecção de pesticidas em água superficial do município de Campo Verde (µg L^{-1}).

Pontos	Mês	DEA	Atrazina	α-endossulfam	β-endossulfam
CAS52	nov-07	ND	ND	ND	ND
	jan-08	ND	ND	ND	ND
	mar-08	ND	ND	ND	ND
	mai-08	ND	ND	ND	ND
CAS57	nov-07	ND	ND	ND	ND
	jan-08	ND	ND	ND	ND
	mar-08	DT	9,33	0,50	0,94
	mai-08	ND	ND	ND	ND
CAS58	nov-07	ND	ND	ND	ND
	jan-08	ND	ND	ND	ND
	mar-08	ND	0,25	ND	ND
	mai-08	ND	ND	ND	ND

ND: Não detectado. DT: Detectado. AS: Água Superficial.

Detecção de pesticidas em água subterrânea do município de Campo Verde (µg L^{-1}).

Pontos	Mês	Atrazina	Metolacloro	α-endossulfam	Flutriafol	β-endossulfam
AR1	nov-07	ND	ND	ND	ND	ND
	jan-08	ND	ND	ND	ND	ND
	mar-08	ND	ND	ND	ND	ND
	mai-08	ND	ND	0,56	0,60	0,54
AR2	nov-07	ND	ND	ND	ND	ND
	jan-08	ND	ND	ND	ND	ND
	mar-08	ND	ND	ND	ND	ND
	mai-08	ND	ND	0,56	ND	0,18
P1	nov-07	ND	ND	ND	ND	ND
	jan-08	ND	ND	ND	ND	ND
	mar-08	ND	ND	ND	ND	ND
	mai-08	NC	NC	NC	NC	NC
AU1	nov-07	ND	ND	ND	ND	ND
	jan-08	ND	ND	ND	ND	ND
	mar-08	ND	ND	ND	ND	ND
	mai-08	ND	ND	0,45	ND	ND
P2	nov-07	ND	ND	ND	ND	ND
	jan-08	ND	0,26	ND	ND	ND
	mar-08	ND	0,46	ND	ND	ND
	mai-08	ND	1,48	ND	ND	ND
AR3	nov-07	ND	ND	ND	57,11	ND
	jan-08	ND	ND	ND	1,28	ND
	mar-08	ND	ND	ND	0,42	ND
	mai-08	ND	ND	ND	0,23	ND
AR4	nov-07	ND	ND	ND	ND	ND
	jan-08	ND	ND	ND	ND	ND
	mar-08	18,96	ND	ND	ND	ND
	mai-08	ND	ND	ND	ND	ND

ND: Não detectado. NC: Não coletado. DT: Detectado. AS: Água superficial. AR: Área rural. AU: Área urbana. P: Periferia.

Detecção de pesticidas em água de chuva do município de Campo Verde (µg L^{-1}).

Ponto	Data	DEA	Atrazina	Paration metílica	Malationa	Metolacloro	α-endossulfam	Flutriafol	β-endossulfam	Endossulfam sulfato
AR2	22/11/07	ND	ND	ND	ND	1,06	ND	ND	ND	ND
	22/11 à 08/12/07	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	01/02/08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	19/02 à 26/02/08	ND	ND	ND	ND	0,28	ND	ND	ND	ND
	28/02 à 04/03/08	ND	1,09	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	06 à 07/03/08	ND	3,70	ND	ND	ND	11,45	ND	29,64	ND
	18/03/08	ND	0,44	ND	ND	ND	DT	ND	0,79	3,22
	19/03/08	4,45	75,43	ND	ND	1,03	ND	ND	ND	ND
	19 a 24/03/08	ND	0,86	ND	ND	ND	DT	ND	0,11	ND
	26 a 31/03/08	ND	2,67	ND	ND	ND	DT	ND	0,10	ND
	04 a 09/04/08	ND	1,12	ND	ND	ND	DT	ND	0,12	ND
	10 a 16/04/08	ND	0,51	ND	ND	ND	DT	ND	0,10	ND
	27 a 28/04/08	ND	0,34	ND	ND	ND	DT	ND	0,10	ND
	27/05/08	ND	ND	ND	ND	ND	0,72	1,51	1,26	7,59
AR4	07 à 30/11/07	ND	ND	ND	ND	1,12	ND	ND	ND	ND
	24 à 29/11/07	ND	ND	ND	ND	0,76	ND	ND	ND	ND
	02 à 05/12/07	ND	ND	ND	ND	1,69	ND	ND	ND	ND
	10 à 14/01/08	ND	ND	ND	ND	0,98	ND	ND	ND	ND
	18/03/08	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	29/03/08	ND	4,91	ND	7,08	ND	DT	ND	0,21	ND
	13/04/08	ND	2,18	ND	ND	ND	DT	ND	0,24	ND
	23/04/08	ND	1,16	ND	ND	ND	DT	ND	ND	ND
	14/05/08	ND	0,39	ND	ND	ND	DT	ND	DT	ND
	15 a 20/05/08	ND	ND	ND	ND	ND	DT	ND	DT	ND
AU2	03 à 06/11/07	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,94	ND	ND
	24 à 30/11/07	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,27	ND	ND
	07 à 13/12/07	ND	ND	ND	ND	3,74	ND	ND	ND	ND
	15 à 21/12/07	ND	ND	ND	ND	0,84	ND	ND	ND	ND
	19/01 à 30/01/08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	01/02/08	ND	ND	ND	ND	ND	0,26	ND	0,85	ND
	06/02/08	ND	0,21	ND	ND	ND	0,23	ND	1,66	2,00
	07/02/08	ND	ND	ND	ND	ND	0,22	ND	1,00	ND

Detecção de pesticidas em água de chuva do município de Campo Verde (µg L^{-1}). Continuação

	11/02/08	ND	ND	ND	ND	ND	0,21	ND	1,39	ND
	14/02/08	ND	0,95	ND	ND	ND	0,49	ND	3,12	ND
	15/02/08	ND	ND	ND	ND	ND	0,22	ND	1,00	ND
	20/02 à 27/02/08	ND	1,54	ND	ND	0,29	0,22	ND	1,27	3,16
	29/02 à 03/03/08	1,20	5,49	0,71	ND	0,47	0,22	ND	0,85	ND
	14/03/08	ND	22,92	ND	ND	ND	ND	0,58	ND	ND
	17/03/08	2,54	22,62	ND	ND	ND	ND	ND	0,54	ND
	18 a 20/03/08	ND	12,21	ND	ND	ND	0,62	ND	1,65	ND
	26 a 29/03/08	ND	4,44	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	01 a 04/04/08	ND	4,63	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	03 a 18/04/08	ND	4,17	ND	4,37	ND	ND	ND	ND	ND
	20 a 28/04/08	ND	0,50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	30/04/08	ND	0,85	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	16/05/08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
P3	24 à 28/11/07	ND	ND	ND	ND	2,62	ND	ND	ND	ND
	02 à 15/12/07	ND	ND	ND	ND	4,42	ND	ND	ND	ND
	30/12 à 14/01/07	ND	ND	ND	ND	4,49	ND	ND	ND	ND
	22/01 à 24/01/08	ND	ND	ND	ND	ND	0,24	ND	0,74	ND
	28/01 à 30/01/08	ND	ND	ND	ND	ND	0,38	ND	1,42	ND
	07/02 à 14/02/08	ND	2,12	ND	ND	0,11	0,55	ND	4,09	3,85
	14/02 à 19/02/08	ND	ND	ND	ND	ND	0,35	ND	1,98	ND
	18 a 19/03/2008	ND	1,15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	26/03/08	ND	14,07	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	07/04/08	ND	5,13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	10/04/08	ND	1,01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	30/04/08	ND	0,96	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND= Não detectado; DT= Detectado; AS= Água superficial; AR= Área rural; AU= Área urbana; P= Periferia

ANEXO C - Concentração dos pesticidas em água superficial, subterrânea e de chuva por data de coleta em Lucas do Rio Verde.

Detecção de pesticidas em água superficial do município de Lucas do Rio Verde (µg L^{-1}).

Ponto	Mês	DEA	Atrazina	Malationa	Metolacloro	Clorpirifós	α-endossulfam	Flutriafol	β-endossulfam	Endossulfam sulfato
LAS01	out-07	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	dez-07	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	ND	ND
	fev-08	1,26	ND	ND	0,08	ND	ND	0,28	ND	0,46
	abr-08	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LAS02	out-07	1,26	0,20	0,54	ND	DT	ND	0,28	ND	0,46
	dez-07	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	fev-08	1,06	ND	ND	0,16	ND	ND	0,29	ND	ND
	abr-08	ND	ND	ND	0,90	ND	0,82	ND	0,36	ND
LAS03	out-07	ND	ND	ND	ND	DT	ND	ND	ND	ND
	dez-07	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,20	ND	ND
	fev-08	ND	ND	ND	0,12	DT	ND	0,28	ND	0,46
	abr-08	ND	ND	ND	ND	ND	0,81	ND	0,36	ND
LAS04	out-07	ND	ND	ND	0,02	DT	ND	ND	ND	ND
	dez-07	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,29	ND	ND
	fev-08	ND	ND	ND	0,34	DT	ND	DT	ND	0,22
	abr-08	ND	ND	ND	ND	ND	0,80	ND	0,36	0,46
LAS05	out-07	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	dez-07	ND	ND	ND	ND	0,22	ND	DT	ND	DT
	fev-08	ND	ND	ND	0,13	ND	ND	ND	ND	DT
	abr-08	ND	ND	ND	ND	ND	0,81	ND	0,36	DT
LAS06	out-07	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	dez-07	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,20	ND	ND
	fev-08	ND	ND	ND	0,07	ND	ND	ND	ND	ND
	abr-08	ND	ND	ND	ND	ND	0,80	ND	0,36	DT
LAS12	out-07	ND	ND	ND	0,16	DT	ND	ND	ND	ND
	dez-07	ND	ND	ND	ND	ND	ND	DT	ND	DT
	fev-08	ND	DT	ND	ND	ND	ND	0,21	ND	ND
	abr-08	ND	ND	ND	ND	ND	0,72	ND	0,30	ND
LAS18	out-07	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	dez-07	ND	ND	ND	ND	DT	ND	ND	ND	ND
	fev-08	DT	DT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	abr-08	ND	4,92	ND	0,24	ND	0,80	ND	0,33	ND

ND= Não detectado; DT= Detectado; AS= Água superficial

Detecção de pesticidas em água subterrânea do município de Lucas do Rio Verde (µg L^{-1}).

Ponto	Mês	Metolaclor	Clorpirifós	α-endossulfam	flutriafol	β-endossulfam
AU1	out-07	ND	ND	ND	0,53	ND
	dez-07	-	-	-	-	-
	fev-08	-	-	-	-	-
	abr-08	-	-	-	-	-
AU2	out-07	ND	ND	ND	0,24	ND
	dez-07	0,04	ND	ND	ND	ND
	fev-08	0,59	ND	ND	0,22	ND
	abr-08	ND	ND	0,77	ND	0,32
P1	out-07	ND	ND	ND	ND	ND
	dez-07	ND	ND	ND	0,30	ND
	fev-08	ND	ND	ND	0,21	ND
	abr-08	ND	ND	0,77	ND	0,29
AU3	out-07	0,05	ND	ND	0,20	ND
	dez-07	ND	ND	ND	ND	ND
	fev-08	ND	ND	ND	0,20	ND
	abr-08	ND	ND	0,82	ND	0,32
AU4	out-07	ND	ND	ND	ND	ND
	dez-07	ND	ND	ND	ND	ND
	fev-08	ND	ND	ND	0,20	ND
	abr-08	ND	ND	0,77	ND	0,32
AR1	out-07	ND	ND	0,30	ND	0,36
	dez-07	ND	ND	ND	ND	ND
	fev-08	0,02	ND	ND	ND	ND
	abr-08	ND	ND	0,77	ND	0,34
AR2	out-07	ND	ND	ND	ND	0,18
	dez-07	ND	ND	ND	ND	ND
	fev-08	0,02	ND	ND	ND	ND
	abr-08	ND	ND	0,80	ND	0,28
AR3	out-07	-	-	-	-	-
	dez-07	ND	ND	ND	ND	ND
	fev-08	0,02	DT	ND	ND	ND
	abr-08	ND	ND	0,91	ND	0,39
AR4	out-07	ND	ND	ND	ND	ND
	dez-07	ND	ND	ND	ND	0,12
	fev-08	0,16	DT	ND	ND	ND
	abr-08	ND	ND	DT	ND	0,30
AR5	out-07	ND	ND	0,28	ND	0,30
	dez-07	ND	ND	ND	ND	ND
	fev-08	0,02	ND	ND	ND	ND
	abr-08	ND	ND	0,76	ND	0,29

ND= Não detectado; DT= Detectado; AS= Água superficial; AR= Área rural; AU= Área urbana; P= Periferia

Detecção de pesticidas em água de chuva do município de Lucas do Rio Verde (µg L^{-1})

Ponto	Data	DIA	DEA	Atrazina	Paration metílica	Metolacloro	Clorpirifós	α-endossulfam	Flutriafol	β-endossulfam	Endossulfam sulfato
AU1	30/10 à 11/11/07	ND	ND	0,20	ND	0,08	DT	ND	0,28	ND	0,46
	20 à 27/11/07	ND	ND	ND	ND	0,10	DT	ND	ND	DT	DT
	03 à 04/12/07	ND	ND	ND	ND	0,08	DT	ND	DT	DT	DT
	18 à 19/12/07	ND	ND	0,20	ND	0,08	DT	ND	ND	ND	0,48
	26/12 à 07/01/08	ND	ND	0,20	ND	0,02	ND	DT	0,28	0,14	0,48
	10/01 à 14/01/08	ND	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	ND	0,46
	17/01 à 21/01/08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	DT	ND	0,18	0,24
	22/01 à 27/01/08	ND	ND	ND	0,64	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	28/01/08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,12	0,40
	29/01 à 01/02/08	ND	ND	ND	ND	0,02	ND	DT	ND	0,21	0,46
	02/02 à 03/02/08	ND	ND	ND	ND	0,02	ND	DT	ND	0,14	0,22
	05/02/08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	DT	ND	0,14	0,46
	08/02/08	ND	ND	0,20	ND	0,01	ND	DT	ND	0,20	0,48
	14/02/08	ND	1,28	DT	ND	0,06	ND	DT	ND	0,16	0,48
	19 a 20/02/08	ND	ND	4,05	ND	0,56	ND	0,74	ND	0,73	0,44
	26/02/2008	ND	ND	15,24	ND	2,43	ND	1,02	ND	0,69	ND
	27/02 a 01/03/08	ND	ND	13,53	ND	0,95	ND	0,83	ND	0,87	ND
	05 a 07/03/08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,70	ND	0,34	ND
	10 a 19/03/08	ND	ND	17,78	ND	0,33	ND	0,74	ND	0,44	0,29
	02 a 03/04/08	ND	ND	2,22	ND	ND	ND	0,63	ND	0,39	ND
AR2	06 à 12/11/07	ND	ND	ND	ND	0,06	DT	ND	ND	ND	0,46
	22 à 28/11/07	ND	ND	0,20	ND	0,10	DT	ND	0,28	0,12	0,45
	03 à 18/12/07	ND	ND	0,20	ND	0,10	DT	ND	0,28	0,14	0,46
	12 à 26/12/07	ND	ND	0,20	ND	0,03	ND	ND	0,29	0,13	0,24
	27 à 30/12/07	ND	ND	ND	ND	0,03	DT	DT	0,32	0,16	0,48
	02/01/08	ND	ND	ND	ND	ND	DT	ND	0,32	0,16	0,48
	10/01/08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	DT	ND	0,10	DT
	15 à 22/01/08	ND	ND	0,20	ND	0,04	ND	DT	0,29	0,16	0,48
	25/01 à 02/02/08	ND	ND	ND	ND	0,02	ND	DT	ND	0,10	DT
	04/02 à 12/02/08	ND	ND	DT	ND	0,05	ND	DT	DT	0,11	0,27
	25 a 29/02/08	ND	ND	12,94	ND	1,78	ND	0,94	ND	0,50	0,50
	01 a 03/03/08	ND	0,71	13,94	ND	2,01	ND	1,15	ND	0,69	0,83
	04/03/2008	ND	4,28	21,82	ND	1,75	ND	0,80	0,42	0,64	0,53

	Detecção de pesticidas em água de chuva do município de Lucas do Rio Verde (µg L^{-1})									
	05 a 07/03/08	ND	ND	8,31	ND	1,04	ND	0,62	ND	0,48	0,41
	08 a 11/03/08	ND	0,72	14,64	ND	0,37	ND	0,74	ND	ND	ND
	14 a 16/03/08	ND	ND	15,07	ND	0,33	ND	0,75	ND	0,48	ND
	17/03/08	ND	13,84	24,70	ND	ND	ND	0,75	ND	0,41	0,35
	20 à 28/12/07	ND	1,30	0,28	ND	0,08	DT	DT	0,29	0,19	0,49
	02/01 à 11/01/08	ND	1,40	1,21	ND	0,02	DT	DT	ND	0,20	0,46
	18/01/08	ND	ND	0,20	ND	0,02	ND	ND	ND	ND	ND
	30/01 à 08/02/08	ND	1,28	0,22	ND	0,04	DT	DT	ND	0,12	0,48
	13/02/08	0,84	1,34	0,20	ND	0,12	DT	ND	0,28	0,18	0,52
AR3	14 a 27/02/08	ND	ND	13,03	ND	3,36	ND	0,75	ND	0,62	0,83
	01 a 12/03/08	ND	ND	11,50	ND	1,87	ND	0,71	ND	0,59	0,49
	13/03/08	ND	3,03	21,05	ND	2,19	ND	0,78	ND	0,41	0,40
	16 a 17/03/08	ND	7,17	34,91	ND	0,54	ND	0,88	ND	0,66	0,93
	02/04/08	ND	ND	7,95	ND	0,41	ND	0,72	ND	0,38	0,44
	20/04/08	ND	ND	3,89	ND	0,33	ND	0,86	ND	0,70	0,72
	06 à 12/11/07	ND	ND	0,20	ND	0,11	DT	ND	0,32	ND	0,46
	23 à 26/11/07	ND	ND	ND	0,22	0,08	DT	ND	0,28	0,12	0,46
	28/11 à 04/12/07	ND	ND	ND	ND	0,10	DT	ND	ND	DT	0,46
	11 à 18/12/07	ND	ND	0,20	ND	0,09	DT	ND	0,28	0,14	0,48
	27/12/07	ND	ND	ND	ND	0,06	ND	ND	ND	0,12	0,46
	01/01 à 22/01/08	ND	ND	ND	ND	0,03	ND	ND	ND	0,10	0,28
	23/01 à 28/01/08	ND	ND	ND	ND	0,02	ND	DT	0,29	0,14	ND
AR4	08/02/08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,28	ND	0,48
	12/02/08	0,89	1,35	0,30	ND	0,03	ND	DT	0,28	0,15	0,51
	21 a 26/02/08	ND	5,45	21,95	ND	0,28	ND	0,79	ND	0,40	ND
	10/03/08	ND	6,33	29,18	ND	0,73	ND	0,64	ND	0,38	0,38
	11/03/08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,63	ND	0,29	ND
	18 a 26/03/08	ND	ND	41,35	ND	ND	ND	0,83	ND	ND	ND
	31/03/08	ND	8,12	47,21	ND	ND	ND	0,80	ND	0,48	0,40
	2 a 3/04/08	ND	ND	8,84	ND	ND	ND	0,69	ND	ND	ND

ND= Não detectado; DT= Detectado; AS= Água superficial; AR= Área rural; AU= Área urbana; P= Periferia.