

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
ICET/FAET/FAMEV/IB/ICHS
Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos

**Avaliação da dispersão atmosférica e da deposição úmida de
agrotóxicos em Lucas do Rio Verde, MT**

LUCIANE GONÇALVES DOS SANTOS

CUIABÁ - MATO GROSSO

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO

ICET/FAET/FAMEV/IB/ICHS

Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos

**Avaliação da dispersão atmosférica e da deposição úmida de
agrotóxicos em Lucas do Rio Verde, MT**

LUCIANE GONÇALVES DOS SANTOS

Licenciatura em Química

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, Área de Concentração: Recursos Hídricos - Manejo e Conservação.

Prof^ª. Dr^ª. Eliana Freire Gaspar de Carvalho Dores
Orientadora

Prof^ª. Dr^ª. Luciana Sanches Alves
Coorientadora

Prof^ª. Dr^ª. Carolina Lourencetti
Coorientadora

CUIABÁ - MATO GROSSO

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
ICET/FAET/FAMEV/IB/ICHS
Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

Título: “Avaliação da dispersão atmosférica e da deposição úmida de agrotóxicos em Lucas do Rio Verde, MT.

Orientadora: Prof^a. Dr.^a Eliana Freire Gaspar de Carvalho Dores

Coorientadora: Prof^a. Dr.^a Luciana Sanches Alves

Coorientadora: Prof^a. Dr.^a Carolina Lourencetti

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr.^a Eliana Freire Gaspar de Carvalho Dores

Prof. Dr. Cláudio Aparecido Spadotto

EMBRAPA

Prof^a. Dr.^a Maria Lúcia Ribeiro

UNIARA

**Aos meus pais Valmir e Estelina
e ao grande amor da minha vida,
Moisés.**

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu Deus onipresente, onipotente e onisciente, que em todos os momentos da minha vida tem me acompanhado e me ajudado em minhas conquistas.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Eliana Freire Gaspar de Carvalho Dores por ter acreditado em mim e oportunizado minha participação neste programa de pós-graduação, pela paciência, amizade e contribuições.

À Prof^a. Dr^a. Carolina Lourencetti pelas excelentes contribuições e esclarecimentos, amizade e disposição em me ajudar todas as vezes que precisei. Você é incrível!

Ao Prof. Dr. Ricardo Dalla Villa pelas discussões sobre validação.

Às professoras Luciana Sanches e Adriana Paiva pelas sugestões no exame de Qualificação.

Ao Marcelo Cunha e aos professores Wanderley Pignati e Alício Alves Pinto por terem me ajudado com as coletas das amostras e reflexões durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos meus amigos do mestrado Marcelo Salles, Isaltino, Flávia, Samantha, Etiene, Gabriele, Thaísa, Célia, Luciana e Maria pelos bons momentos de estudo, descontração e amizade.

Aos colaboradores de Lucas do Rio Verde Reneci, Taís, Crisley, Lindonésia, Matheus, Silvana, Sandra, Salvador, Cláudia, Rose, Márcia, Mauro, Bruno, Indiana e Elisângela, que me ajudaram com as coletas das amostras de ar e água de chuva.

Aos amigos do Laboratório de Análise de Resíduos de Biocidas Leandro Carbo, Lindinalva, Bruna, Diego, Daniele, Valdecir, Carla, Paulo, Camila, especialmente a Elisângela e Juliana por terem me ajudado com as análises das amostras de água e pela convivência harmoniosa.

Às minhas amigas Ana Carolina, Vanessa, Helena Milagres e ao meu primo Juldey que muito me incentivaram em mais esta etapa da minha vida.

Aos meus amigos do CEFAPRO por me apoiarem e compartilharem comigo bons momentos de descontração.

Ao Roberto Souto pelo valioso auxílio na elaboração do mapa.

Ao meu esposo, Moisés Magno, pela compreensão nos dias que me ausentei de casa, paciência, apoio, amizade, companheirismo e estímulo, me fazendo compreender que eu era capaz. Obrigada por tudo, você faz parte da minha história de vida, te amo.

Aos meus pais que com muito esforço e dedicação sempre me encorajaram e me ajudaram nos meus estudos.

Ao meu irmão Valdeí, minhas irmãs Evany e Waldenir, meus sobrinhos Vinícius, Yasmim, Ícaro, Mateus e Larissa, meus cunhados Roberto, Adalberto e Eunice, minha sogra Elienai e meu sogro Arnaldo, que de maneira extraordinária sempre me apoiaram, torceram, incentivaram e intercederam a Deus pelo meu sucesso e proteção.

À Fundação Rio Verde pelo acesso aos dados meteorológicos.

Aos agricultores que se dispuseram a participar da entrevista.

À FIOCRUZ pelo fornecimento de parte dos amostradores de ar.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Enfim, não existem palavras que expressem minha gratidão a todos que com sua boa vontade e disposição participaram da realização deste.

Obrigada a todos.

*Porque a sabedoria serve de defesa,
como de defesa serve o dinheiro;
mas a excelência do conhecimento é que
a sabedoria dá vida ao seu possuidor.
(Ec. 7:12)*

RESUMO

A poluição do ar devido à presença de agrotóxicos é um problema persistente na agricultura moderna, em decorrência do uso desordenado e intenso. O município de Lucas do Rio Verde, MT se destaca nacionalmente como um dos principais pólos do agronegócio pelos elevados índices de produtividade, especialmente nas culturas de soja e milho. Como consequência desses indicadores, ressalta o elevado consumo de agrotóxico, fato que torna imperioso o conhecimento dos níveis das concentrações destas substâncias na atmosfera, visto que a dispersão atmosférica é uma das vias de distribuição para regiões distantes da área de aplicação. Para isso, métodos analíticos multirresíduos precisos e exatos são de extrema importância. Este trabalho teve como objetivo avaliar a dispersão atmosférica e a deposição úmida de agrotóxicos (trifluralina, atrazina, metil paratiom, malationa, metolacloro, clorpirifós, α - e β -endossulfam, sulfato de endossulfam, flutriafol e permetrina) por meio da análise de amostras de ar e água de chuva de áreas rural e urbana de Lucas do Rio Verde. O método de extração dos agrotóxicos da resina XAD-2 foi otimizado e validado, com identificação e quantificação por CG/EM/SIM. Para todos os compostos, exceto metil paratiom, a porcentagem de recuperação (%Rec.) média nos distintos níveis de fortificação se manteve no intervalo entre 70 e 120%, com coeficiente de variação (CV) menor que 20%. Outros parâmetros de validação determinados foram: intervalo de trabalho (100-1000 ng mL⁻¹), linearidade ($r^2 > 0,95$), limite de detecção (3,7 a 17,9 ng m⁻³) e quantificação (30,7 e 33,9 ng m⁻³) do método, perdas durante o período de amostragem (%Rec. 67 a 88% - CV < 20%) e estabilidade, avaliadas para o menor (%Rec. 49 a 109% - CV 7,6 a 13,6%) e maior (%Rec. 56 a 72% - CV 0,1 a 27,2%) nível de fortificação. Este método foi aplicado em 61 amostras de ar, coletadas em quatro pontos distintos em Lucas do Rio Verde. Dos agrotóxicos estudados foram encontrados α e β -endossulfam e atrazina acima do limite de detecção (< LQ e > LD). O α -endossulfam foi o mais frequentemente detectado, totalizando 16% das amostras analisadas. Já o β -endossulfam foi detectado somente em uma das amostras em um ponto localizado na área rural. Das 39 amostras de água de chuva coletadas, foram detectados os mesmos agrotóxicos identificados no ar juntamente com malationa, metolacloro e flutriafol. Metil paratiom e β -endossulfam foram encontrados somente em um ponto localizado na área urbana. A dispersão atmosférica foi comprovada pela detecção de seis dos nove agrotóxicos avaliados na área urbana. Este local apresentou maior contaminação que a rural. As concentrações detectadas variaram de 0,05 a 4,90 $\mu\text{g L}^{-1}$ e decorrem do uso intenso de

agrotóxico na região de Lucas do Rio Verde. De uma maneira geral, as concentrações detectadas são significantes para comprometer a qualidade dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos, uma vez que o período de detecção corresponde com a maior intensidade de precipitação (110-313 mm), entre os meses de dezembro a abril, intensificando o transporte desses compostos por carreamento superficial e lixiviação no perfil do solo. Os resultados obtidos neste estudo poderão orientar a adoção de medidas preventivas dos riscos à contaminação dos recursos hídricos no município de Lucas do Rio Verde, Mato Grosso.

Palavras-chave: Agrotóxicos, ar atmosférico, validação, água de chuva.

ABSTRACT

The air pollution by pesticides is a persistent problem in modern agriculture, due to their unruly and intense use. The municipality of Lucas do Rio Verde, MT stands out nationally as one of the main agriculture producer with high levels of productivity, especially in the planting of soybeans and corn. As a result of these indicators, the high consumption of pesticides makes it imperative to determine the concentrations of these substances in air, since the atmospheric dispersion is one of the distribution routes to regions far from the application area. For this, analytical multiresidue methods precise and accurate are of utmost importance. This study aimed to evaluate the atmospheric dispersion and the wet deposition of pesticides (trifluralin, atrazine, methyl parathion, malathion, metolachlor, chlorpyrifos, alpha and beta endosulfan, endosulfan sulfate, flutriafol and permethrin) through the analysis of pesticides residues in air and rainwater in rural and urban areas of Lucas and Rio Verde. The analytical method for extraction of pesticides from XAD-2 was optimized and validated, with identification and quantification by GC/MS/SIM. For all the compounds analyzed, except methyl parathion, the average percentage of recovery (%Rec) in the various fortification levels remained in the range between 70 and 120%, with a coefficient of variation of less than 20%. Other validation parameters were determined: working range (100-1000 ng mL⁻¹), linearity ($r^2 > 0.95$), limit of detection (3.7 to 17.9 ng m⁻³) and quantification (30, 7 and 33.9 ng m⁻³) of the method, losses during the sampling period (%Rec 67 to 88% - CV < 20%) and stability, evaluated for the lower (%Rec 49 to 109% - CV 7.6 to 13.6%) and higher (%Rec 56 to 72% - CV from 0.1 to 27.2%) levels of fortification. This method was applied for the analysis of 61 air samples collected in four different sites in Lucas do Rio Verde. Among the studied pesticides α and β -endosulfan and atrazine were found above the limit of detection (> LD but < LQ) in air samples. Alpha endosulfan was the most frequently detected, totalizing 16% of the samples. β -endosulfan was detected in only once at a point located in rural areas. Of the 39 samples of rainwater collected, the same pesticides identified in the air were detected together with malathion, metolachlor and flutriafol, especially from December to April, a period with greater intensity of precipitation (110-313 mm). Methyl parathion and β -endosulfan were found in only one site located in the urban area. The atmospheric dispersion of these pesticides were confirmed by the detection of six among the nine studied pesticides in the urban area and in concentrations higher than those found in the rural area. The concentrations detected ranged from 0.05 to 4.90 mg L⁻¹ and are consequence of the

intense use of pesticides in Lucas do Rio Verde. In general, the determined concentrations are significant enough to compromise the quality of surface and ground water resources since the detection period correspond to that of more intense precipitation (110-313 mm), between December and April, intensifying the movement of these substances by runoff and leaching in the soil profile. These results may be used to guide the adoption of mitigating measures to reduce the water contamination risks in Lucas do Rio Verde, Mato Grosso.

Keywords: Pesticides, atmospheric air, validation, rainwater.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Acet	Acetona
AcEt	Acetato de etila
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
ANDEF	Associação Nacional de Defensivos Agrícolas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária Sanitária
APP	Área de Proteção Permanente
BPA	Boas Práticas Agrícolas
Bz	Benzeno
C ou CETEC	Centro Tecnológico de Formação Profissional
CG-EM	Cromatógrafo gasoso com detector de espectrometria de massas
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Coefficiente de variação
DCM	Diclorometano
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DEA	Desetilatrazina
DL ₅₀	Dose letal capaz de matar 50% da população estudada
DT ₅₀	Tempo de meia-vida
ECD	Detector de captura de elétrons
EE	Éter etílico
EEC	Comunidade Econômica Europeia
EI	Impacto eletrônico
ELP	Extração com líquido pressurizado
EP	Éter de petróleo
EPA	Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental)
Fenantreno D-10	Fenatreno deuterado
FEPA	Food and Environmental Protection Act
FFQ	Filtro de fibra de quartzo
FFV	Filtro de fibra de vidro
GUS	Potencial de lixiviação
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INDEA	Instituto de Defesa Agropecuária
K _H	Constante da Lei de Henry
K _{OC}	Coefficiente de sorção normalizado ao carbono orgânico
K _{OW}	Coefficiente de partição octanol/água
LDE	Limite de detecção do equipamento
LDM	Limite de detecção do método
LMR	Limite Máximo de Resíduo
LQE	Limite de quantificação do equipamento
LQM	Limite de quantificação do método
n-Hx	n-Hexano
NICI	Ionização química negativa
NIOSH	National Institut for Occupational Safety and Health
OMS	Organização Mundial da Saúde
OPP	Organofosforado
OSHA	Occupational Safety and Health Administration

PAAAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
pH	Potencial hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
PUF	Espuma de Poliuretano
Pv	Pressão de vapor
PVC	Policloreto de Vinila
r^2	Coefficiente de determinação
Rec.	Recuperação
SCAN	Modo de varredura completa para obtenção de cromatograma
SIM	Monitoramento de íon selecionado
SNC	Sistema Nervoso Central
UV	Detector ultravioleta visível
v/v	Volume por volume
XAD-2	Resina polimérica hidrofóbica Amberlita

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação de área plantada e produtividade da soja das cinco regiões do Brasil nas safras 2006/2007, 2007/2008 e 2008/2009	24
Tabela 2 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos de acordo com os efeitos à saúde humana	41
Tabela 3 - Propriedades físicas e químicas a 20-25 °C dos agrotóxicos estudados	48
Tabela 4 - Descrição de estudos que determinam agrotóxicos em ar atmosférico	53
Tabela 5 - Agrotóxicos avaliados em amostras de ar e água de chuva de dezembro de 2008 a junho de 2009 no município de Lucas do Rio Verde	59
Tabela 6 - Agrotóxicos estudados, tempo de retenção e íons monitorados por CG-EM	62
Tabela 7 - Equações das regressões lineares, coeficiente de determinação (r^2) para a relação entre a resposta do detector e a concentração dos analitos e limites de detecção (LDE) e quantificação do equipamento (LQE)	79
Tabela 8 - Sistemas de solventes avaliados como solvente de desorção dos agrotóxicos da resina XAD-2.....	81
Tabela 9 - Resultado dos ensaios de recuperação para cinco níveis de fortificação (n=6).....	82
Tabela 10 - Limites de detecção e quantificação do método	86
Tabela 11 - Percentual de recuperação, desvio padrão e coeficiente de variação da fortificação de 400 ng para avaliação da estabilidade dos agrotóxicos no cartucho utilizado na amostragem	87
Tabela 12 - Percentual de recuperação, desvio padrão e coeficiente de variação da fortificação de 30 ng para avaliação da estabilidade dos agrotóxicos no cartucho utilizado na amostragem	87
Tabela 13 - Percentual de recuperação, desvio padrão e coeficiente de variação do teste para avaliação de perdas dos agrotóxicos da resina XAD-2 durante a amostragem	89
Tabela 14 - Agrotóxicos detectados nas amostras de ar (ng m^{-3})	90
Tabela 15 - Intervalo de concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) por ponto de coleta e frequência de detecção (%) dos agrotóxicos analisados em amostras de água de chuva, no município de Lucas do Rio Verde, entre os meses de dezembro-2008 a junho-2009.....	96
Tabela 16 - Agrotóxicos usados nas proximidades de Lucas do Rio Verde, MT, na safra 2008/2009.....	125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção de grãos (arroz, café, feijão, milho, soja, sorgo e trigo) das Regiões Geográficas do Brasil nos período1990/1996/2002 (adaptado de VIEIRA FILHO, 2004).....	23
Figura 2 - Produção Agrícola 2009 - estimativa de abril em relação a março (IBGE, 2009)..	25
Figura 3 - Fórmulas estruturais dos agrotóxicos organofosforados: clorpirifós, malationa e metil paratiom	28
Figura 4 - Fórmula estrutural do agrotóxico endossulfam	30
Figura 5 - Fórmula estrutural do agrotóxico atrazina	33
Figura 6 - Fórmula estrutural do agrotóxico trifluralina	34
Figura 7 - Fórmula estrutural do agrotóxico metolacoloro	35
Figura 8 - Fórmula estrutural do agrotóxico permetrina	36
Figura 9 - Fórmula estrutural do agrotóxico flutriafol	38
Figura 10 - Principais rotas de transporte e degradação de agrotóxicos no ambiente (JARDIM et al., 2009).....	44
Figura 11 - Esquema de amostradores ativos (A) e passivos (B). Modificado de YUSÀ et al., (2009).....	50
Figura 12 - Localização dos pontos de coletas de amostras de ar e água de chuva no município de Lucas do Rio Verde.....	64
Figura 13 - Esquema do cartucho da resina XAD-2	65
Figura 14 - Coletor de amostra de ar	66
Figura 15 - Esquema simplificado do método de extração dos agrotóxicos adsorvidos na resina XAD-2	69
Figura 16 - Coletor de água de chuva	75
Figura 17 - Representação esquemática do procedimento de extração de resíduos de agrotóxicos em água de chuva para determinação por CG/EM	77
Figura 18 - Perfil cromatográfico da mistura dos agrotóxicos estudados na concentração de 1000 ng mL ⁻¹	78
Figura 19 - Precipitação mensal no período de dezembro de 2008 a junho de 2009	92
Figura 20 - Temperatura média no período de dezembro-2008 a junho-2009.....	93
Figura 21 - Velocidade do vento (média mensal) no período de dezembro-2008 a junho-2009	93

Figura 22 - Precipitação e concentração dos agrotóxicos detectados nas amostras de água de chuva (FRV: Fundação Rio Verde; SC: Comunidade São Cristóvão; DB: Escola Estadual Dom Bosco; C: Centro Tecnológico de Formação Profissional)	96
Figura 23 - Concentração de atrazina por ponto de coleta em amostras de ar e água de chuva	98
Figura 24 - Concentração de α -endossulfam por ponto de coleta em amostras de ar e água de chuva	98
Figura 25 - Curvas analíticas dos agrotóxicos estudados.....	121
Figura 26 - Cromatogramas da mistura de agrotóxicos na concentração de 1000 ng mL^{-1} (A) e 100 ng mL^{-1} (B). Cromatograma da amostra testemunha (C).....	124

SUMÁRIO

RESUMO	8
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	12
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE FIGURAS	15
1 INTRODUÇÃO	20
2 REVISÃO DE LITERATURA	22
2.1 A agropecuária no Brasil.....	22
2.1.1 Agricultura e o uso da água	26
2.2 Os agrotóxicos	27
2.2.1 Definição e classificação dos agrotóxicos	27
2.2.1.1 Organofosforados	28
2.2.1.2 Organoclorados	30
2.2.1.3 Triazinas	32
2.2.1.4 Dinitroanilinas	34
2.2.1.5 Cloroacetanilidas	35
2.2.1.6 Piretróides	36
2.2.1.7 Triazol	37
2.2.2 O consumo de agrotóxico no Brasil	38
2.2.3 Toxicidade dos agrotóxicos	39
2.2.4 Agrotóxico e a qualidade dos recursos hídricos	42
2.2.5 Dinâmica dos agrotóxicos no ambiente - presença no ar	43
2.2.6 Avaliação de risco ambiental para agrotóxico na atmosfera	45
2.2.7 Determinação de agrotóxicos na atmosfera	49
2.2.8 Validação de métodos de análise de agrotóxicos na atmosfera	56
2.2.9 Ocorrência de agrotóxicos na atmosfera.....	56
3 MATERIAL E MÉTODOS	58
3.1 Localização e descrição da área de estudo.....	58
3.2 Seleção dos agrotóxicos.....	58
3.3 Reagentes e solventes	60
3.4 Vidrarias.....	60
3.5 Equipamentos.....	60

3.6 Instrumento e condições cromatográficas otimizadas	61
3.6.1 Identificação e quantificação dos agrotóxicos	62
3.7 Seleção dos pontos de amostragem e período de coleta	63
3.7.1 Amostragem de ar	65
3.8 Dados meteorológicos de Lucas do Rio Verde	66
3.9 Otimização e validação do procedimento de extração dos resíduos de agrotóxicos da resina XAD-2	67
3.9.1 Padrões e soluções de trabalho	67
3.9.2 Obtenção da amostra testemunha	67
3.9.3 Procedimento analítico	67
3.9.4 Parâmetros do método avaliados	70
3.9.4.1 Linearidade e sensibilidade do equipamento	70
3.9.4.2 Determinação do limite de quantificação e detecção do equipamento	70
3.9.4.3 Determinação do limite de quantificação do método	71
3.9.4.4 Determinação do limite de detecção do método	71
3.9.4.5 Avaliação da exatidão do método	72
3.9.4.6 Avaliação da precisão do método	73
3.9.4.7 Avaliação da estabilidade dos princípios ativos adsorvidos à resina XAD-2	74
3.9.4.8 Avaliação de perdas dos agrotóxicos adsorvidos à resina XAD-2 durante a amostragem	74
3.10 Análise de resíduos de agrotóxicos em amostras de água de chuva	74
3.10.1 Amostragem de água de chuva	74
3.10.2 Procedimento de extração	75
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
4.1 Análise cromatográfica	78
4.1.1 Determinação da linearidade e limites de detecção e quantificação do equipamento	79
4.2 Controle de qualidade	80
4.3 Otimização do método	80
4.4 Avaliação da eficiência do método de extração	81
4.4.1 Determinação da exatidão e precisão do método	81
4.4.2 Determinação do limite de detecção e quantificação do método	85
4.4.3 Avaliação da estabilidade dos princípios ativos adsorvidos à resina XAD-2	86

4.4.4 Avaliação de perdas dos agrotóxicos adsorvidos à resina XAD-2 durante a amostragem.....	88
4.5 Determinação da concentração de agrotóxicos nas amostras de ar.....	90
4.6 Determinação da concentração de agrotóxicos nas amostras de água de chuva.....	95
4.7 Consequências aos recursos hídricos da dispersão de agrotóxicos	100
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	103
6 PERSPECTIVAS FUTURAS	104
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
ANEXO A.....	121
ANEXO B	124
ANEXO C	125

1 - INTRODUÇÃO

O rápido crescimento da agricultura nos últimos anos inseriu o uso intensivo de agrotóxicos, com a finalidade de aumentar a produtividade para atender à demanda mundial de alimentos (SANUSI et al., 2000; SANCHES et al., 2003).

O estado de Mato Grosso é atualmente um grande produtor agrícola do Brasil. Aqui são cultivadas espécies de grande importância econômica, como algodão, soja, milho entre outras. Para a manutenção dos altos níveis de produtividade, o uso de agrotóxicos no manejo destas culturas tem sido uma prática amplamente utilizada.

Os impactos causados à saúde das populações e em especial aos recursos naturais são ainda muito pouco conhecidos. À medida que estas substâncias são aplicadas nas lavouras podem passar por vários processos nos diferentes compartimentos do ambiente, como a atmosfera, o solo, as águas superficiais e subterrâneas e ainda gerar problema de intoxicação pela ingestão gradativa destes produtos que contaminam a água e uma variedade de alimentos.

Um exemplo destas situações é observado em alguns municípios com intensa atividade agrícola, notadamente em Lucas do Rio Verde. Neste município desenvolve-se tanto atividade de agricultura familiar, geralmente baseada na policultura, quanto atividade de monocultura, especialmente o plantio de soja. Observa-se que o cotidiano da população é a convivência com tratores, pulverizadores e seus ruídos e com os odores dos fertilizantes e agrotóxicos, provocando efeitos e riscos ocupacionais e ambientais.

A avaliação do potencial de contaminação dos recursos hídricos por agrotóxicos pela via atmosférica é de fundamental importância, pois este é um meio de distribuição dos agrotóxicos para regiões distantes da área de aplicação. Uma vez realizada a avaliação, essas informações poderão subsidiar políticas de regulamentação destes compostos e ações mitigadoras para danos ambientais.

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo geral avaliar a dispersão atmosférica e a deposição úmida de agrotóxicos na região de Lucas do Rio Verde - MT.

Para alcançar o objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Selecionar os agrotóxicos a serem analisados em amostras de ar e em água de chuva;
- Otimizar e validar o procedimento de extração dos analitos em resina XAD-2;
- Aplicar a metodologia para extração dos compostos das amostras de ar coletadas;
- Avaliar a concentração dos agrotóxicos selecionados em amostras de ar e água de chuva;

- Discutir as implicações dos agrotóxicos aos recursos hídricos de Lucas do Rio Verde.

Este estudo é parte integrante de um projeto de pesquisa desenvolvido em parceria com a Fundação Oswaldo Cruz, intitulado “Avaliação do risco à saúde humana decorrente do uso de agrotóxicos na agricultura e pecuária na região Centro-Oeste” que tem como objetivo o estudo do impacto da exposição humana e ambiental aos agrotóxicos nesta região por meio da implantação de um programa de monitoramento ambiental em água, solo e ar.

2 - REVISÃO DE LITERATURA

2.1 - A agropecuária no Brasil

Favorecido pelas condições climatológicas, onde há muita luz e calor, abundância de terra e água, o Brasil tornou-se um grande produtor agrícola, chegando a produzir de dois a três cultivos na mesma terra no mesmo ano.

A consolidação do agronegócio no Brasil apoiou-se na disponibilidade de terras no Centro-Oeste brasileiro, na constituição e nos subsídios oferecidos pelo governo, desde a década de 70, de um mercado de insumos e serviços para agricultura. A ocupação do Centro-Oeste permitiu a acomodação de parte da pressão por terras dos pequenos latifúndios da região Sul do Brasil e foi, em parte, responsável pela competitividade de culturas de grãos brasileiras, com menor custo fixo que os concorrentes do mundo desenvolvido (¹FONSECA et al., 2004 apud MAIA et al., 2005).

A partir deste período, a ocupação da região foi intensificada por grandes agropecuaristas, madeireiros, mineradores, construtores de estradas e hidrelétricas, colonizadoras públicas e privadas (OLIVEIRA, 2005; PIGNATI; MACHADO, 2007). As atividades produtivas baseadas nas monoculturas extensivas e o extrativismo de madeiras florestais foram intensificadas, colocando Mato Grosso, como maior produtor brasileiro agrícola e pecuário, e o segundo maior de madeira serrada (PIGNATI; MACHADO, 2007).

O desenvolvimento da agricultura em Mato Grosso contou com vantagens, como o clima, topografia plana e extensas áreas disponíveis, e com desvantagens, tais como a baixa fertilidade natural dos solos, logística precária e dispendiosa, resultando em elevados custos de produção e de transporte.

A participação do Centro-Oeste na produção brasileira de grãos é crescente e dá-se de forma diferenciada. Em 1990, a participação dessa região era em torno de 19%, enquanto que em 2002 esta parcela passou para mais de 31%, o que comprova a potencialidade da região para a expansão agrícola no Brasil, evidenciada na Figura 1 (VIEIRA FILHO, 2004).

¹FONSECA, M. G. D.; SILVEIRA, J. M. F. J. da; DAL POZ, M. E. Biotecnologia Vegetal e Produtos Afins. In: SILVEIRA, J. M. F. J.; DAL POZ, M. E.; ASSAD, A. L. Biotecnologia e Recursos Genéticos: Desafios e Oportunidades para o Brasil. FINEP/IE-Unicamp. 1ª. ed., 2004. 412 p.

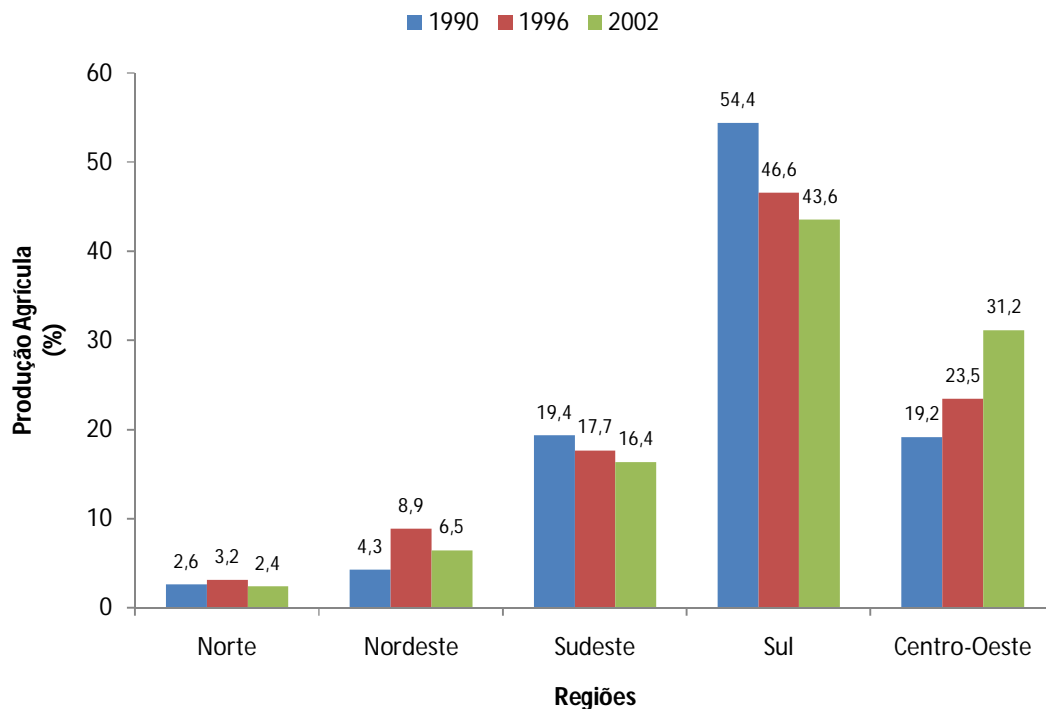


Figura 1 - Produção de grãos (arroz, café, feijão, milho, soja, sorgo e trigo) das regiões geográficas do Brasil em 1990/1996/2002 (adaptado de VIEIRA FILHO, 2004).

A Tabela 1 apresenta a comparação da área plantada e da produtividade das cinco regiões brasileiras e dos estados da região Centro-Oeste nas safras de soja de 2006/2007, 2007/2008 e 2008/2009. Observa-se que houve aumento da área cultivada nas regiões Norte, Nordeste, Centro-Oeste e Sul. A produtividade foi crescente da safra 06/07 para 07/08 em todas as regiões, com exceção da região Sul, enquanto que das safras 07/08 para 08/09 observa-se uma pequena queda na produtividade, e uma das razões foi o aumento nos preços dos insumos na última safra, onde o agricultor passou a utilizar de maneira mais racional.

A região Centro-Oeste como se pode notar possui a maior área plantada e, nesta, se destaca o Estado de Mato Grosso com maior área plantada e maior produção por hectare. Este resultado foi atingido mediante maiores investimentos em tecnologia (aquisição de máquinas) e em insumos agrícolas, como adubos, fertilizantes e agrotóxicos.

Tabela 1 - Comparação de área plantada e produtividade da soja das cinco regiões do Brasil nas safras 2006/2007, 2007/2008 e 2008/2009.

Região	Área (mil ha)			Produtividade (kg/ha)		
	Safra 06/07	Safra 07/08	Safra 08/09	Safra 06/07	Safra 07/08	Safra 08/09
Norte	410,6	494,3	537,4	2.630,0	2.864,0	2.795,0
Nordeste	1.454,9	1.570,1	1.653,7	2.658,0	2.801,0	2.846,0
Centro-Oeste	9.105,1	9.615,7	9.972,5	2.910,0	3.023,0	2.957,0
MT	5.124,8	5.656,9	5.845,3	2.997,0	3.138,0	3.000,0
MS	1.737,1	1.731,0	1.766,0	2.810,0	2.663,0	2.800,0
GO	2.191,4	2.179,0	2.310,5	2.790,0	3.016,0	2.970,0
DF	51,8	48,7	50,7	2.712,0	3.150,0	2.900,0
Sudeste	1.468,0	1.400,4	1.436,3	2.727,0	2.819,0	2.789,0
Sul	8.247,4	8.138,7	8.399,4	2.782,0	2.540,0	2.568,0

Fonte: CONAB - Levantamento: Maio 2009; IMEA - Estimativa: Março 2009.

A quarta estimativa da safra nacional de cereais, realizada nos meses de março e abril de 2009 pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, indica uma produção de leguminosas e oleaginosas da ordem de 136,0 milhões de toneladas, inferior em 6,8% à obtida em 2008 (146,0 milhões de toneladas). A área colhida de 47,3 milhões de hectares, comparativamente à colhida em 2008, apresenta, em termos absolutos, acréscimos de 125.749 hectares. As três principais culturas, soja, milho e arroz, respondem por 81,5% da área plantada. Observa-se, na Figura 2, que Mato Grosso excede, ligeiramente (0,3%), o estado do Paraná mantendo, até o presente levantamento, a posição de maior produtor nacional de grãos (IBGE, 2009).

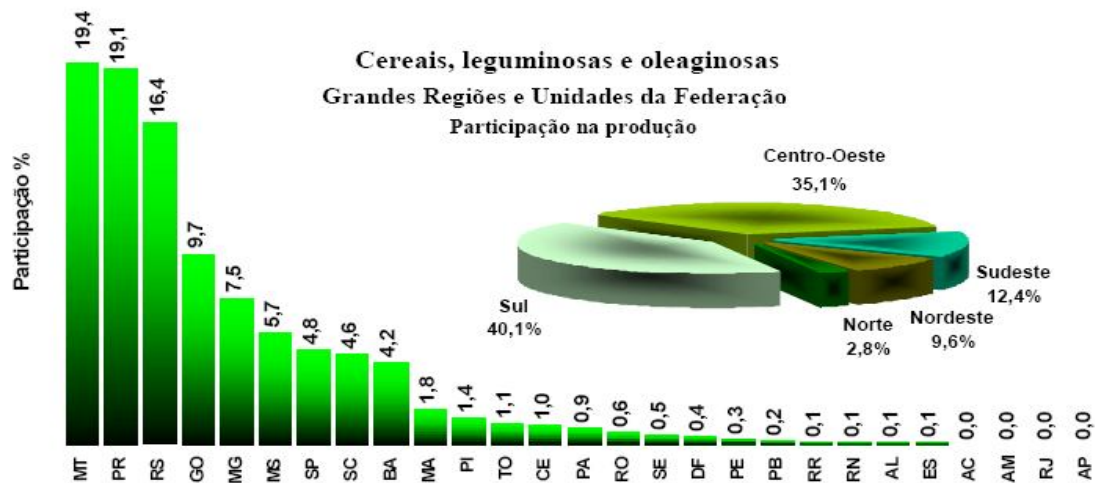


Figura 2 - Produção Agrícola 2009 - estimativa de abril em relação a março (IBGE, 2009).

O agronegócio é responsável por cerca de 33% do PIB nacional. A safra de grãos, que em 1975 era de 38 milhões de toneladas, vem superando seus próprios recordes a cada ano, registrando em 2004, segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 119 milhões de toneladas (CAMPANHOLA, 2009).

Como consequência do crescimento da área cultivada o consumo de agrotóxico no Brasil vem crescendo de forma acelerada nas últimas décadas. Atualmente o Brasil é o segundo maior produtor de soja e o terceiro de milho, e lidera as exportações de soja. O setor agroindustrial cresce significativamente há décadas, resultado da expansão da área de produção e, principalmente, do aumento da produtividade. De 1970 a 2007, as exportações foram lideradas pelo complexo da soja. A partir de 2008, no entanto, as exportações de carne superaram, em números, a soja (DALL'AGNOL; HIRAKURI, 2008).

Em contrapartida à grande produtividade agropecuária, nota-se a destruição de grande parte dos principais biomas nacionais. Das terras já desmatadas, parte já se encontra em estado de degradação. Além disso, a mecanização intensiva, somando-se aos fertilizantes e os agrotóxicos, têm promovido os impactos ambientais.

Cunha (2005) em um estudo de degradação ambiental pela exploração agropecuária, em microrregiões do Cerrado brasileiro, afirma que a degradação ambiental no Brasil, tem gerado excesso de desmatamento, compactação do solo, assoreamento de rios, erosão, contaminação dos recursos hídricos e perda de biodiversidade. Constata ainda que Mato Grosso apresenta os maiores resultados para as variáveis que avaliaram a intensidade da exploração agrícola do solo, do uso de tecnologias mecânicas e bioquímicas, com

estabelecimentos que praticam intensivamente a exploração do solo com culturas temporárias, com destaque para a plantação de grãos (soja, milho e arroz). Mato Grosso se destaca ainda como um dos estados avaliados com maior nível de áreas altamente comprometidas pela degradação ambiental, perdendo apenas para Minas Gerais e Goiás. É o estado com maior concentração fundiária no cultivo de soja e em áreas acima de 500 hectares.

Essa situação de opressão aos recursos naturais pode ser justificada pela disponibilidade do crédito rural, estrutura fundiária e rentabilidade da atividade (CUNHA, 2005).

A modernização da agricultura atingiu o seu objetivo, de aumentar a produção e a produtividade, mas não atentou para as conseqüências danosas, os problemas causados ao meio ambiente e à sociedade.

2.1.1 - Agricultura e o uso da água

A água é um bem ambiental finito, e mesmo assim o homem tem usado os recursos hídricos sem a preocupação de conservá-los ou protegê-los. Como consequência, várias regiões do mundo estão ameaçadas por causa da poluição e da escassez das fontes de água. Com o aumento populacional nos últimos anos, o consumo de água por habitante foi ampliado, mas a quantidade de água disponível é a mesma que a anterior a este processo. Apesar disso, o homem continua praticando atos que contribuem para reduzir o volume e a qualidade da água potável no planeta (MORAES; JORDÃO, 2002).

O mau uso predominante das águas no mundo em geral, e no Brasil em particular, vem causando a sua escassez relativa e a degradação da qualidade em níveis jamais imaginados. A disponibilidade de água doce tornou-se cada vez mais um negócio e fator econômico competitivo do mercado. A falta de consideração ou de conhecimento deste aspecto vem colocando o Brasil, cujos potenciais de água doce são os maiores do mundo, como destaque dos países desenvolvidos e periféricos que, efetivamente, já enfrentam problemas de escassez de água (REBOUÇAS, 2001).

Sabe-se que a agricultura e a indústria são as duas atividades que mais consomem água. Segundo Rebouças (2001), a demanda total de água no mundo é de apenas cerca de 11% da vazão média dos rios, 70% utilizados pelas atividades agrícolas, 20% pelas indústrias e 10% referentes à demanda do consumo doméstico.

As perdas de água durante a irrigação variam entre 50 e 70%. No Brasil, dos milhões de hectares irrigados, mais de 95% utilizam-se de métodos menos eficientes: espalhamento superficial, pivô central e aspersão convencional (TELLES, 1999).

Os sistemas de manejo afetam de forma distinta a densidade e a porosidade do solo, e o armazenamento de água ao longo do perfil, interferindo diretamente no desenvolvimento e na produtividade das culturas (STONE et al., 2000).

A área irrigada no país aumentou de 0,4 milhões de hectares em 1960, para 0,5 milhões em 1970, 1,0 milhão em 1980, 2,3 milhões de hectares em 1988, 2,87 milhões em 1998 e 3,4 milhões em 2008 (LOIOLA et al., 2001; CHRISTOFIDIS, 1999, 2009). Cerca de 94% das áreas irrigadas foram desenvolvidas pela iniciativa privada, e os restantes 6% são projetos públicos.

2.2 - Os agrotóxicos

2.2.1 - Definição e classificação dos agrotóxicos

A denominação dada ao grupo de substâncias químicas destinadas ao controle de pragas (animais ou vegetais) e de doenças de plantas varia muito. No Brasil, estas substâncias são referidas como praguicidas, defensivos agrícolas, pesticidas e mais recentemente de agrotóxicos (RANGEL, 2008). Esta última nomenclatura somente foi adotada após a sanção da Lei Federal n. 7.802, de 11 de julho de 1989 (BRASIL, 1989), alterada pela Lei n. 9974, de 06 de junho de 2000 (BRASIL, 2000), atualmente regulamentada pelos Decretos n. 4.074, de 4 de janeiro de 2002 (BRASIL, 2002), modificado pelo Decreto n. 5981, de 06 dezembro de 2006 (BRASIL, 2006) e n. 5549, de 29 de setembro de 2005 (BRASIL, 2005), que define agrotóxicos como produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou 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 ainda substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

Segundo a Food and Environmental Protection Act (FEPA) agrotóxicos são substâncias químicas naturais ou sintéticas utilizadas com a finalidade de prevenir a ação, controlar ou eliminar pragas que podem ser constituídas por insetos, fungos, ervas daninhas, ácaros, bactérias, nematóides, roedores entre outras formas de vida animal ou vegetal, indesejáveis ou prejudiciais à agricultura e à pecuária (RIBEIRO et al., 2008).

Os agrotóxicos são classificados pela estrutura química e pelo organismo alvo. Em relação à estrutura química, podem ser classificados em organofosforados, carbamatos, organoclorados, piretróides, organonitrogenados, triazinas, benzimidazóis, triazol, acetanilina, dentre outros. De acordo com o organismo alvo se classificam em: inseticidas, fungicidas, herbicidas, acaricidas, roedenticidas, carrapaticidas, entre outros.

Cada classe química apresenta um radical comum que confere a todos os compostos derivados sua capacidade de ação inseticida, herbicida ou outra qualquer.

A seguir estão descritas algumas características das classes químicas às quais pertencem os agrotóxicos estudados.

2.2.1.1 - Organofosforados

Os agrotóxicos organofosforados, com ação inseticida, contêm um átomo central de fósforo pentavalente ao qual está ligado um átomo de oxigênio ou enxofre mediante dupla ligação (Figura 3).

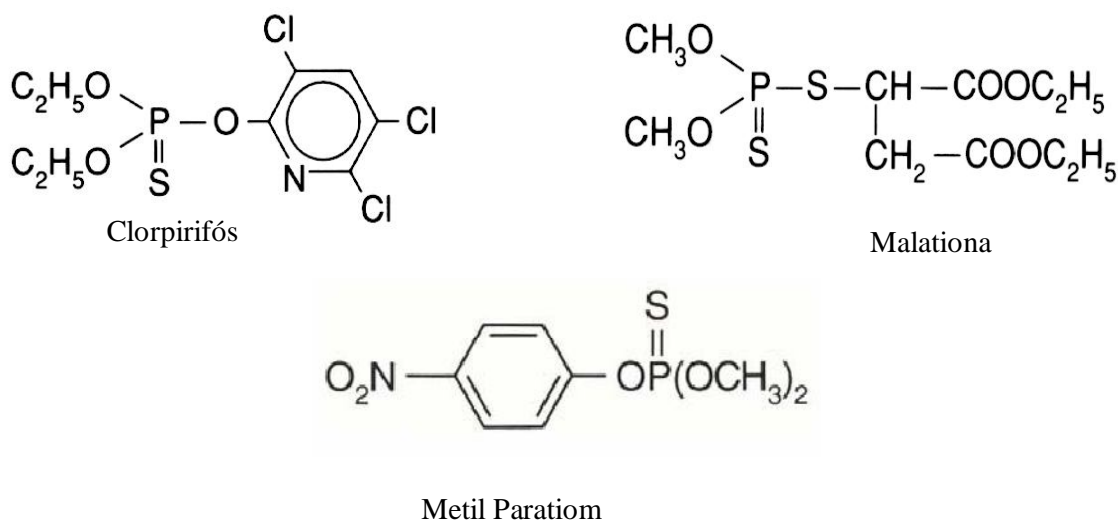


Figura 3 - Fórmulas estruturais dos agrotóxicos organofosforados: clorpirifós, malationa e metil paratiom.

Esses agrotóxicos têm sido amplamente utilizados nas atividades agrícolas no mundo inteiro pela elevada toxicidade para insetos. Embora a sua degradação no meio ambiente ocorra de forma rápida, 1 a 12 semanas (GARCIA, 1997; GRIZA et al., 2008), os resíduos podem permanecer no ambiente em concentrações nocivas para o consumo humano e se distribuir pelo ar atmosférico, solo e água superficial e subterrânea.

Vários autores têm investigado a presença de organofosforados em matrizes ambientais. Na China, Gao et al. (2009) detectou concentração entre 0,8 e 1552 ng L⁻¹ para diclorvós, paratiom, metil paratiom, malationa e dimetoato em amostras de água superficial. No estudo realizado por Daly et al. (2007) no oeste do Canadá, clorpirifós foi encontrado com concentração de 1 pg m⁻³ no ar. Níveis mais elevados no ar (107 a 768 pg m⁻³) foram observados por Yao et al. (2006) em regiões agrícolas também do Canadá. O mesmo autor encontrou malationa a 2510 pg m⁻³ em amostras de ar atmosférico. No Brasil já foi verificado a presença de organofosforados em água superficial usada para consumo humano (GRIZA et al., 2008, VEIGA et al., 2006, NOGUEIRA, 2008), alimento (NERO et al., 2007; ARAÚJO et al., 2001) e sedimento (CUNHA, 2003).

A grande preocupação da comunidade científica quanto à ampla utilização dos organofosforados se relaciona aos efeitos tóxicos para mamíferos e acúmulo nos tecidos gordurosos (COUTINHO et al. 2005).

Esses compostos agem no sistema nervoso central tanto de insetos como de mamíferos, inibindo as enzimas acetilcolinesterases. Essa enzima é encontrada em todas as espécies animais. Dentro dos neurônios, os sinais são transmitidos por impulsos elétricos mediante íons de sódio com carga positiva. Os impulsos elétricos nos nós sinápticos excitam as vesículas que repassam os sinais por mensageiros químicos para as células seguintes.

As células nervosas usam diversos tipos de mensageiros químicos, o mais conhecido é o ácido gamaaminobutírico (GABA) que faz a comunicação das células nervosas com células musculares e a acetilcolina, que transmite sinais entre células nervosas. Assim que o sinal químico é transmitido, a acetilcolina é removida da sinapse pela enzima acetilcolinesterase, deixando-a pronta para novo sinal. A sequência desses eventos acontece em frações de segundo. A inibição da acetilcolinesterase ocorre principalmente por fosforilação da enzima, o que a deixa inativa. A inibição da atividade dessa enzima leva ao acúmulo de acetilcolina, provocando estimulação descontrolada do sistema nervoso e levando o indivíduo afetado à morte (COUTINHO et al., 2005).

Os efeitos clínicos agudos de intoxicação podem ser observados após um curto prazo de exposição. Os sintomas mais frequentes são: dores de cabeça, visão embaçada, náusea, fraqueza, nervosismo (ROSA, 2003).

2.2.1.2 - Organoclorados

Os agrotóxicos organoclorados constituem grupo de compostos com ação inseticida, que se caracterizam por apresentar um ou mais átomo de cloro em sua molécula. Foram amplamente utilizados na agricultura, no combate a vetores biológicos, como o causador da malária e no combate a ectoparasitas do gado. Seu uso foi proibido desde 1985, devido à constatação do efeito bioacumulativo ao longo da cadeia alimentar. No entanto, em diversos países, inclusive o Brasil, o emprego desses compostos foi permitido em campanhas de saúde pública (SANTOS et al., 2005; RISSATO et al., 2004; SANTOS et al., 2007). Em 14 de maio de 1985, foi sancionada a Lei 11.936, que proibiu, em todo o território nacional, a fabricação, a importação, a exportação, a manutenção em estoque, a comercialização e o uso de diclorodifeniltricloreto (DDT). A referida lei determinou ainda que os estoques de produtos contendo DDT, existentes no país à data da publicação, deveriam ser incinerados no prazo de 30 (trinta) dias, tomadas as devidas cautelas para impedir a poluição do ambiente e riscos para a saúde humana e animal.

Algumas substâncias como o endossulfam (Figura 4) e o dicofol, foram liberadas para comercialização, distribuição e uso nas culturas de algodão, cacau, café, cana-de-açúcar e soja, por meio da publicação da Portaria n. 95, de 21 de novembro de 1985 (ANVISA, 2009a).

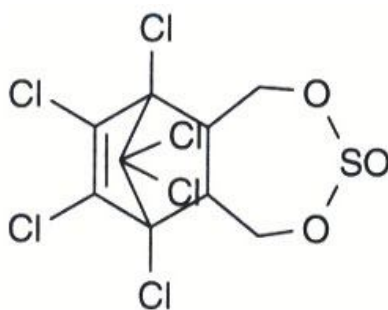


Figura 4 - Fórmula estrutural do agrotóxico endossulfam.

O endossulfam é um agrotóxico semi-volátil, e possui características dos organoclorados, no entanto, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) o

classifica como clorociclodieno, um subgrupo dos organoclorados. O produto técnico é uma mistura de dois estéreo-isômeros biologicamente ativos (α - e β -) constituído de pelo menos 94% de endossulfam, sendo aproximadamente 70% de alfa-endossulfam e 30% de beta-endossulfam (YAO et al., 2006). É estável à ação da luz solar, pouco estável na presença de ácidos e insolúvel em água, mas é solúvel na maioria dos solvente orgânicos (LARINI, 1999). É menos persistente do que os demais organoclorados.

Por sofrerem bioacumulação, os organoclorados podem ser encontrados em tecidos animais em concentrações superiores às constatadas no meio ambiente (AULAGNIER et al., 2008; CHARLIER; PLOMTEUX, 1999; OLIVEIRA, 2006; BATTERMAN et al., 2008).

Essa classe química abrange moléculas altamente lipossolúveis. A propriedade lipofílica é usada como um dos indicadores da exposição humana a esses compostos. São vários os efeitos nocivos atribuídos a esses agrotóxicos: neurotoxicidade para o homem e demais vertebrados, carcinogenicidade, mutagenicidade, teratogenicidade, assim como irritação e lesão ocular e cutânea (SANTOS et al., 2005). Devido a esses efeitos à saúde, o endossulfam está sob reavaliação de registro no Brasil.

Os organoclorados são absorvidos pelas vias respiratória, dérmica e digestiva, provocando danos ao ácido desoxirribonucléico (DNA). A absorção pelos alimentos ocorre de forma lenta no intestino e é influenciada pelo teor de constituintes graxos na dieta, quantidade de alimento ingerido, estado nutricional e febre (HECK et al., 2001)

Esses agrotóxicos possuem baixa biodegradabilidade, e por isso alguns desses compostos podem persistir por 15 a 20 anos no solo e parte destes serem arrastados pelas chuvas, por lixiviação, para o interior dos cursos de água, que também recebem estes compostos por meio de efluentes industriais, de esgotos, de sedimentos, da atmosfera e por contaminação direta durante a aplicação (RISSATO et al., 2004).

A aplicação excessiva ou uso indiscriminado são fatores que contribuíram para tornar os agrotóxicos organoclorados contaminantes do meio ambiente e dos alimentos. Esses são os agrotóxicos monitorados com maior frequência em água superficial e subterrânea no Brasil (RISSATO et al., 2004, ARMAS et al., 2007, CORBI et al., 2006). Vários estudos têm sido realizados para verificação de vestígios de sua presença em diferentes matrizes, devido à elevada persistência ambiental e ao comércio e uso ilegais, resultando na exigência de seu monitoramento pela legislação brasileira.

Os organoclorados apresentam características de poluentes orgânicos persistentes (POP) por serem persistentes, lipossolúveis, semi-voláteis, possuir dificuldade de degradação, bioacumulação e por serem transportados a longas distâncias. Estudos revelam que os POPs

de maneira geral são transportados das regiões de aplicações e se depositam em locais de temperaturas mais baixas, principalmente a altas altitudes. Esse transporte ocorre por meio de vários processos de condensação e revolatilização (ALEGRIA et al., 2000; DALY et al., 2007).

Apesar do uso já ter sido proibido em muitos países industrializados, resíduos de organoclorados são frequentemente detectados no ar e neve do Ártico canadense. Alguns organoclorados como DDT, toxafeno, clordano, heptacloro, aldrin e dieldrin continuaram sendo utilizados em países da América Central e da África até a década de 1990 tanto na agricultura quanto no combate a vetores (ALEGRIA et al., 2006; GIOIA et al., 2005). Provavelmente essas regiões constituem fontes de contaminação do Ártico por meio do transporte atmosféricos dos agrotóxicos ou por re-emissão do solo das regiões onde antes foram utilizados.

O monitoramento de agrotóxico no ar atmosférico no interior de residências, nas proximidades de áreas agrícolas e áreas urbanas é importante para determinar a distribuição espacial desses agrotóxicos, os níveis e as fontes de contaminação dos ecossistemas e pessoas.

Há presença de organoclorados em distintas matrizes ambientais: solo e sedimento (DALY et al., 2007; CORBI et al., 2006); água superficial, água potável e solo (RISSATO et al., 2004); ar (ALEGRIA et al., 2006; GOUIN et al., 2008; SCHEYER et al., 2007; AULAGNIER et al., 2008; BATTERMAN et al., 2008; DALY et al., 2007).

Concentrações de endossulfam no ar ultrapassaram 100 pg m^{-3} em estações de amostragem localizadas a altas altitudes na Costa Rica (DALY et al., 2007). Em amostras coletadas no sudoeste de Ontário, Canadá, foram encontradas concentrações de α -endossulfam entre 40 e 1090 pg m^{-3} (GOUIN et al., 2005). De todas as substâncias analisadas no ar por Pozo et al. (2004) no Chile, endossulfam apresentou concentração mais elevada (0,5 a 99 pg m^{-3}). Na China a concentração variou de 0,45 a 1122 pg m^{-3} (ZHANG et al., 2008).

2.2.1.3 - Triazinas

A atrazina é um herbicida, representante do grupo das triazinas, usado como pré e pós-emergente. É utilizada no controle anual de plantas daninhas em grande variedade de culturas como abacaxi, cana-de-açúcar, milho, pinus, seringueira, sisal e sorgo (ANVISA, 2009b).

As triazinas apresentam anel heterocíclico com seis membros, cujos átomos de C e N são simetricamente localizados no anel (COUTINHO et al., 2005), Figura 5. Segundo o mesmo autor como consequência do uso intenso, baixa reatividade, mobilidade, persistência e solubilidade, a atrazina é comumente detectada em amostras de solo e água subterrânea. Seus resíduos e metabólitos, desetilatrazina (DEA) e desisopropilatrazina (DIA) podem ser encontrados nesses locais após longo tempo de aplicação, pois seu tempo de vida médio varia de 20 até mais de 100 dias. Seus resíduos também são encontrados em frutas e vegetais.

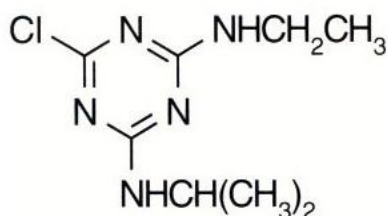


Figura 5 - Fórmula estrutural do agrotóxico atrazina.

Devido os fatores citados acima, o seu transporte via escoamento superficial, lixiviação e deposição atmosférica são favorecidos. No estudo desenvolvido por Armas et al. (2007) na bacia do rio Corumbataí foram observados níveis quantificáveis de atrazina entre 0,6 a 2,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água superficial.

De acordo com Javaroni (1999), a biodisponibilidade em solos é devida ao equilíbrio dinâmico existente entre a solubilidade na fase aquosa e a capacidade adsortiva do composto no sistema coloidal do solo. Vários fatores direcionam a eficácia e reatividade da atrazina, entretanto, muito pouco é conhecido sobre as interações e modificações decorrentes. Acredita-se que estes processos sejam governados pela solvatação, adsorção e degradação do herbicida no solo, agindo sobre a seletividade específica do herbicida.

Resíduos de atrazina são detectados também com muita frequência em amostras de ar. Coupe et al. (1998) observou concentração de 3 ng m^{-3} em áreas urbanas e 19 ng m^{-3} em área rural. Nos estudos realizados por Sanusi et al. (2000) e Scheyer et al. (2007) são relatadas concentrações de até 29 pg m^{-3} .

Scheyer et al. (2007) destaca que apesar de ser muito utilizada na agricultura, as concentrações de atrazina detectadas no ar são relativamente baixas. Os fatores apontados por Scheyer et al. (2007) são: a pressão de vapor baixa (0,039 mPa), o que justifica uma menor volatilização, e a rápida degradação que ocorre na atmosfera.

A atrazina é absorvida pela via respiratória, pelo trato gastrointestinal e pela via dérmica. Em ratos, após administração oral em doses de 30 mg kg^{-1} a atrazina é excretada em grandes proporções nas primeiras 72 horas, através da urina e fezes. A absorção dérmica representa cerca de 16% da aplicação direta sobre a pele humana. Mesmo apresentando baixa toxicidade aguda a atrazina apresenta atividade mutagênica (LARINI, 1999). É um desregulador endócrino, em teste *in vitro* constatou-se que a atrazina é ativadora da enzima aromatase, cuja função no organismo humano é catalisar a conversão da testosterona a estrógeno (MORAES et al., 2008).

2.2.1.4 - Dinitroanilinas

As dinitroanilinas são usadas em aplicação de pré-emergência das plantas infestantes nas culturas de algodão, arroz, cana-de-açúcar, citros, eucalipto, feijão, girassol, hortaliças, milho, pinus, soja entre outros.

A trifluralina é a nitroanilina mais importante dessa classe. Outros compostos comercializados são: benefina ou benfluralina, flucloralina, isopropalina, nitalina, profluralina, etalfluralina. A Figura 6 apresenta a fórmula estrutural da trifluralina.

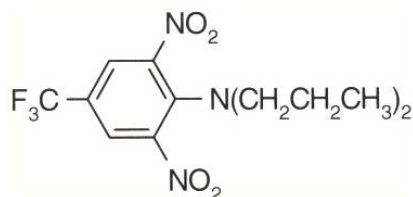


Figura 6 - Fórmula estrutural do agrotóxico trifluralina.

Os herbicidas da classe das dinitroanilinas possuem baixa solubilidade em água (< 1ppm) e uma tendência para aderir ao solo por adsorção, o que indica que serão encontrados em baixas concentrações em água superficial e água subterrânea.

Estudos realizados com a trifluralina demonstraram que a degradação no solo é afetada pelas condições aeróbicas e anaeróbicas, as quais determinam a predominância de degradação oxidativa ou reductiva. Vários fatores influenciam a degradação ou dissipação das dinitroanilinas no solo, como volatilização, fotodecomposição e metabolismo. A razão de degradação é função do tipo de solo, teor de umidade, teor de matéria orgânica e método de incorporação (TAVARES et al., 1996).

A trifluralina é um agrotóxico altamente volátil (pressão de vapor igual a 9,5 mPa), podendo volatilizar-se rapidamente após a pulverização. Mesmo quando incorporada ao solo, as perdas por volatilização são importantes (SCHEYER et al., 2007). Foreman et al. (2000) observaram que esse é o herbicida mais comumente detectado durante as campanhas realizadas nos Estados Unidos. O tempo de vida na atmosfera é baixo, 21 a 193 minutos, e depende da intensidade da luz solar, resultando em uma rápida decomposição. No estudo realizado por Scheyer et al. (2007) foram detectadas concentrações de 10 a 90 ng m⁻³.

Dinitroanilinas sofrem fotodecomposição, a qual ocorre predominantemente no estado de vapor. Assim, compostos mais voláteis são mais fotodegradáveis.

A intoxicação por dinitroanilinas ocorre pelo ar e pela ingestão de alimentos contaminados, ou simplesmente pelo contato direto com a pele. A inalação de vapores ou de particulados, desses agrotóxicos, pode ser irritante para as mucosas da boca, do nariz, da garganta e dos pulmões. A trifluralina quando absorvida em pequenas quantidades pelo trato gastrointestinal, é eliminada sem modificações pelas fezes. Pequena quantidade absorvida é rapidamente metabolizada pelo fígado e pelos rins, sendo excretada pela urina na forma de metabólitos (ZULALIAN, 1990).

2.2.1.5 - Cloroacetanilidas

As cloroacetamidas também chamadas de anilidas são, em geral, usadas como pré-emergente para controle de ervas de folhas largas nas culturas de milho e soja. Entre esses compostos, o alacloro e metolacloro são os mais aplicados em misturas com atrazina em milho. A Figura 7 apresenta a fórmula estrutural do metolacloro.

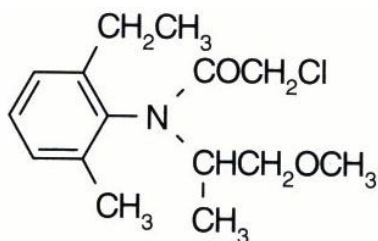


Figura 7 - Fórmula estrutural do agrotóxico metolacloro.

Possui persistência curta no ambiente. Sua degradação é afetada pela temperatura, umidade, atividade microbiana, lixiviação, tipo de solo, nitrificação, concentração de oxigênio e luz solar. O metabolismo no solo ocorre tanto por organismos aeróbicos como anaeróbico.

A presença de metolacoloro na atmosfera pode ser explicada por suas propriedades físicas e químicas. Com efeito, a sua pressão de vapor é relativamente elevada (1,7 mPa) e mostra um elevado potencial de volatilização. Isto poderia explicar a sua detecção no ar apenas após a aplicação nas culturas. Segundo Scheyer et al. (2007), esse agrotóxico tem uma curta vida útil, 2 a 6 horas, na atmosfera. Nesse estudo foi detectada a concentração de 7,7 ng m⁻³.

O metolacoloro é moderadamente tóxico ao homem. Os sinais de intoxicação são espasmos abdominais, anemia, respiração curta, urina escura, convulsões, diarreia, fraqueza, náusea, suor e tontura. É mais perigoso quando inalado do que quando ingerido.

2.2.1.6 - Piretróides

Os piretróides são inseticidas sintéticos derivados das piretrinas. O piretro foi o primeiro piretróide conhecido, extraído das flores do *Chrysanthemum cinerariaefolium*. Os constituintes químicos presentes no piretro e responsável por sua atividade inseticida são denominados piretrinas (BARBOSA, 2004).

A aletrina foi o primeiro piretróide sintetizado e comercializado a partir de 1952, na forma de oito isômeros. Posteriormente, em 1966 sintetizou-se o segundo piretróide, a bioresmetrina, cem vezes mais tóxico para moscas que o piretro, e em 1972, sintetizou-se a permetrina, representada na Figura 8. Esta última passou a ser amplamente utilizada na agricultura por sua alta toxicidade para alguns insetos e sua estabilidade à luz (BARBOSA, 2004).

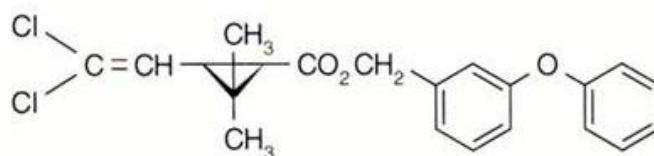


Figura 8 - Fórmula estrutural do agrotóxico permetrina.

Atualmente os inseticidas da classe dos piretróides são os mais utilizados em atividades agrícolas e em programas de saúde pública no combate de vetores de doenças. Isto se deve à elevada ação sobre artrópodes, baixa dosagem requerida, associada ao baixo risco para os usuários, baixa toxicidade para mamíferos e pouco impacto sobre o meio ambiente (BARBOSA, 2004; OVIEDO et al., 2003; SANTOS et al., 2007).

A baixa toxicidade dos piretróides para os mamíferos está relacionada com sua rápida degradação metabólica e absorção incompleta pelo trato gastrointestinal. O processo degradativo deve-se à presença, em suas moléculas de pontos suscetíveis à oxidação e hidrólise (HIRATA, 1995). De acordo com Santos et al. (2007), inicialmente acontece a hidrólise da ligação éster, seguida por reações de hidroxilação por meio do sistema enzimático Citocromo P₄₅₀ e reações de conjugação. A biotransformação resulta na formação de compostos mais polares, o que facilita sua excreção pela urina.

Entretanto, quando seres humanos são expostos a altas concentrações de piretróides, estes podem causar convulsões, afetando o sistema nervoso central e causando desregulação endócrina (YOSHIDA, 2009).

A utilização de piretróides tem provocado a contaminação de pássaros. Ensaio laboratoriais evidenciaram que os piretróides são muito tóxicos para peixes, abelhas e artrópodes aquáticos, tais como lagostas e camarões. Dessa forma, podem agir em outras espécies expostas acidentalmente durante a aplicação do produto.

A população está exposta aos piretróides principalmente pela ingestão de alimentos contaminados (QUEIROZ et al., 2001, SANTOS et al., 2007). No estudo realizado por Oviedo et al. (2003) foram encontrados resíduos de permetrina e cipermetrina em tomate e alface com concentração, em algumas amostras, superior aos limites máximos de resíduos (LMR) estabelecidos pela legislação brasileira para essas hortaliças.

Os piretróides persistem nas plantações por aproximadamente 7 a 30 dias, e como os resíduos são degradados a produtos normalmente polares, eles não se acumulam na cadeia alimentar. A velocidade de degradação dessas substâncias depende da intensidade da radiação solar.

Embora os piretróides possuam baixa toxicidade em relação a outros inseticidas, é preciso precaução na sua utilização, já que podem exercer nos vertebrados efeitos neuro e cardiotoxicos.

2.2.1.7 - Triazol

Os agrotóxicos triazóis possuem ação fungicida e, são usados em aplicação foliar de culturas de algodão, soja, aveia, cevada, feijão e trigo, no solo de cultura de banana e sementes na cultura de café (ANVISA, 2009b). A Figura 9 apresenta a fórmula estrutural do flutriafol, trizol avaliado neste estudo.

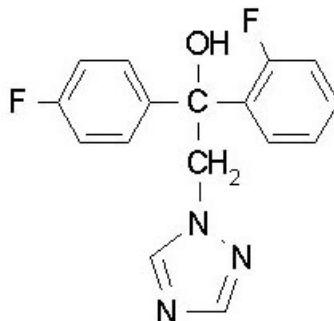


Figura 9 - Fórmula estrutural do agrotóxico flutriafol.

O flutriafol é muito usado desde 1981 por possuir elevada atividade fungicida. Possui moderada mobilidade no solo (BROMILOW et al., 1999). Embora o destino e o comportamento na água seja pouco conhecido, as altas taxas de pulverização indicam uma provável contaminação de água superficial e subterrânea. Na Irlanda do Norte, flutriafol foi adicionado aos sete novos agrotóxicos recomendados para monitoramento devido à suspeita da presença em água (GHAUCH, 2008).

Flutriafol foi encontrado em amostras de água de abastecimento público no norte da Inglaterra, mesmo não sendo utilizado durante o período de amostragem. Isso indica a persistência e a acumulação deste contaminante no solo e na água (STUART et al., 2006).

A ação deste pesticida sobre o sistema nervoso central (SNC) é pouco conhecida, no entanto, quando se considera outros fungicidas da mesma classe, como o triadimefon, é descrito que este provoca hiperatividade e comportamentos estereotipados em roedores, sendo estes efeitos associados a alterações na transmissão dopaminérgica no SNC.

2.2.2 - O consumo de agrotóxicos no Brasil

A partir da década de 60, o modelo agrícola brasileiro sofreu alterações devido à introdução de agrotóxicos e de agroquímicos (inclusive fertilizantes e corretivos agrícolas),

mecanização do campo, irrigação visando à elevação dos índices de produtividade. Juntamente com esses benefícios, alguns problemas começaram a surgir, a partir do crescimento acelerado e desordenado do setor agrícola (JARDIM et al., 2009).

A preocupação ambiental surgiu, então, a partir da década de 90, quando a disseminação dessas práticas em todo o território nacional permitiu que o Brasil vivesse um surto de desenvolvimento agrícola, caracterizado pelo aumento da fronteira agrícola e pela propagação de culturas. Uma das maiores consequências desse crescimento foi o consumo elevado e inadequado de agrotóxicos. Esses resultados puderam ser comprovados no final da década de 90, quando pesquisas do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) indicaram que o consumo de agrotóxicos no Brasil correspondeu em cerca de 307 mil toneladas de produtos comerciais, produtos formulados que contêm uma mistura de compostos em sua composição (JARDIM et al., 2009).

Em 1998, período marcado por grandes avanços na produção agrícola nacional, os agrotóxicos foram mais usados nas regiões Sudeste, Sul e Centro-Oeste, com consumo, respectivamente, de 38,9; 31,2 e 22,8% dos agrotóxicos utilizados no Brasil.

Em 2008 o Brasil tornou-se o maior consumidor mundial de agrotóxicos (RANGEL, 2008). Segundo dados da Associação Nacional de Defensivos Agrícolas (ANDEF) no primeiro semestre de 2009, foi registrado crescimento de 2% nas vendas de agrotóxico em comparação com o ano de 2008. De janeiro a maio, as vendas totalizaram R\$ 3,328 bilhões, representando um montante de R\$ 55 milhões maior que no mesmo período de 2008.

O maior crescimento foi registrado no segmento dos herbicidas (12%), seguido dos fungicidas (8%). Para os inseticidas, o setor registrou queda de 17% na comercialização dos produtos, por conta da redução nos mercados de soja, cana-de-açúcar e milho.

O elevado consumo associado às condições climáticas do país resulta em grande preocupação quanto ao comportamento ambiental destas moléculas e possível contaminação de corpos hídricos.

2.2.3 - Toxicidade dos agrotóxicos

Os agrotóxicos compreendem uma variedade de moléculas com distintas propriedades que lhes conferem diferentes graus de persistência ambiental, mobilidade e potenciais tóxico, carcinogênico, mutagênico e teratogênico ou algum efeito endócrino a diversos organismos não-alvos (ARMAS et al., 2007).

O uso excessivo, o receio da perda da produtividade da safra, a não utilização de equipamentos de proteção e pouco conhecimento dos riscos, são alguns fatores das intoxicações dos trabalhadores rurais.

A exposição aos agrotóxicos está associada, em curto e em longo prazo, com vários sintomas de saúde, como dificuldades respiratórias, problemas de memória e de pele, neoplasia, depressão, entre outros (ANVISA, 2009c).

O manejo de agrotóxico nas lavouras deve acontecer utilizando procedimentos seguros, caso contrário, pode causar a contaminação e até a desertificação do solo, a degradação dos recursos naturais, em alguns casos de forma irreversível, levando à ocorrência de desequilíbrios biológicos e ecológicos, entre eles a contaminação de lençóis freáticos e aquíferos (JARDIM et al., 2009).

Além disso, os alimentos ingeridos podem apresentar resíduos tóxicos. No estudo realizado por Sarcinelli et al. (2003), foi detectada a presença de agrotóxicos no leite materno, apontando a possibilidade de ocorrência de anomalias congênitas relacionadas ao uso de agrotóxicos.

Em Mato Grosso, o número de casos registrados de intoxicação humana por agrotóxicos de uso agrícola e doméstico foi crescente no período de 1998 a 2005. Isto se deve ao desenvolvimento agropecuário altamente dependente desses compostos, dos quais, parte deles é cancerígena, teratogênica ou mutagênica (PIGNATI; MACHADO, 2007).

A toxicidade indica o grau de perigo dos agrotóxicos à saúde humana. Ela é baseada na dose letal 50 (DL₅₀) que é um valor estatístico que determina a quantidade de agrotóxico em mg por kg de peso corporal necessária para matar 50% da amostra populacional, geralmente, de ratos ou camundongos e extrapolados para humanos a partir do peso, em estudos por intoxicações agudas quando administrada pela mesma via, por exemplo, oral.

As publicações mais recentes da Organização Mundial da Saúde (OMS) estimam que, entre trabalhadores de países em desenvolvimento, os agrotóxicos causem anualmente 70 mil intoxicações agudas e crônicas que evoluem para óbito. Além da intoxicação dos trabalhadores que tem contato direto ou indireto com esses produtos, a contaminação de alimentos, água e ar tem provocado um grande número de casos de intoxicação (FARIA et al., 2007).

Nesse contexto, o Ministério da Saúde divide os agrotóxicos em quatro classes toxicológicas (Tabela 2). É importante ressaltar que dentre as substâncias da Classe I encontram-se aquelas comprovadamente carcinogênicas e mutagênicas (LEVIGARD, 2001, JARDIM et al., 2009).

Tabela 2 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos de acordo com os efeitos à saúde humana.

Classe toxicológica	Toxicidade	DL ₅₀ oral (mg kg ⁻¹)	Faixa colorida
I	Extremamente tóxico	≤ 5	Vermelho
II	Altamente tóxico	5 < DL ₅₀ ≤ 50	Amarelo
III	Moderadamente tóxico	50 < DL ₅₀ ≤ 500	Azul
IV	Pouco tóxico	DL ₅₀ > 5000	Verde

Fonte: Ministério da Saúde (1998)

A quantidade máxima de resíduo de determinado agrotóxico que pode ser aceita em cada alimento destinado ao consumo humano é chamada de Limite Máximo de Resíduo (LMR). Estes limites são estabelecidos por legislações. Na legislação brasileira os pesticidas têm seus LMR, ou tolerância, e intervalo de segurança, ou carência, intervalo entre a aplicação do pesticida e a colheita, estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

Para água potável, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) por meio da Portaria n. 375 de 17 de março de 2005, e o Ministério da Saúde através da Portaria n. 518 de 25 de março de 2004 (Padrão de Potabilidade de Água Destinada ao Abastecimento de Populações Humanas), estabelecem limites máximos para alguns agrotóxicos. Estas legislações trazem compostos que já têm seu uso proibido no Brasil, deixando de incluir muitos de ampla utilização.

A Comunidade Econômica Europeia (EEC) estabelece como concentração máxima admissível para agrotóxicos em água potável, como substâncias individuais independente da toxicidade, o limite de 0,1 µg L⁻¹, desde que a concentração total de pesticidas não ultrapasse 0,5 µg L⁻¹ (AMARANTE JUNIOR et al., 2002; DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001; RISSATO et al., 2004). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e a Organização Mundial da Saúde também estabelecem níveis máximos individualizados por agrotóxicos em água para consumo humano, baseados em estudos toxicológicos e epidemiológicos (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001).

Não existe legislação brasileira que defina limites máximos de resíduos para qualquer pesticida em solos, água de chuva ou ar, entretanto, a legislação estabelece normas e critérios para a realização de testes preliminares para a avaliação ecotoxicológica de pesticidas no solo.

Existem limites estabelecidos para alguns agrotóxicos no ar, para exposição ocupacional, por agências internacionais como *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH), a *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) e *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGIH). Estes não são contemplados pela legislação brasileira, que prevê que na ausência destes se adote os valores estabelecidos pela ACGIH.

De modo geral, quando os agrotóxicos são aplicados seguindo as Boas Práticas Agrícolas (BPA), os LMR não são excedidos, porém, a má utilização desses compostos é que se torna preocupante, podendo deixar quantidades significativas de resíduos tanto em alimentos quanto em compartimentos ambientais (JARDIM et al., 2009).

2.2.4 - Agrotóxico e a qualidade dos recursos hídricos

A expansão populacional dos últimos anos exigiu a produção de maior quantidade de alimento (JARDIM et al., 2009). Extensas áreas são utilizadas para as práticas agrícolas e para manutenção dos altos níveis de produtividade são usados os agrotóxicos. Estes têm sido motivo de preocupação na comunidade científica porque são substâncias com elevado nível de toxicidade e o uso intenso tem gerado poluição difusa de águas superficiais e subterrâneas, contaminação da atmosfera, intoxicação de animais e pessoas (SCHEYER et al., 2007; LOURENCETTI et al., 2005).

Como consequência da utilização excessiva tanto em áreas agrícolas como urbanas, os agrotóxicos representam os compostos mais amplamente encontrados em corpos hídricos superficiais e subterrâneos do mundo todo (ARMAS et al., 2007).

A contaminação das águas superficiais e subterrâneas é favorecida pelas precipitações, pelos processos de lixiviação, intensidade das práticas agrícolas na região, tipo de cultura, estação do ano, taxa de fluxo de água que a cultura exige, natureza do solo, e a solubilidade e resistência à degradação física e bioquímica do agrotóxico (ARIAS et al., 2007; RANGEL, 2008).

Com o propósito de garantir o acesso à água potável para as gerações atual e futura, o Governo Federal brasileiro instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos e criou o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos por meio da Lei Federal n. 9.433, de 8 de janeiro de 1997 (BRASIL, 1997). A partir da publicação da referida lei foi estabelecida a elaboração dos Planos de Recursos Hídricos por bacia hidrográfica, por Estados

e para o País. Esses Planos são instrumentos de planejamento que prevêm entre outras ações a recuperação de recursos hídricos já comprometidos e a preservação da qualidade daqueles em bom estado de conservação, buscando garantir seu uso sustentável.

Neste sentido, o Estado de Mato Grosso, considerado produtor de água, por possuir as principais nascentes que compõem as Regiões Hidrográficas do Paraguai, Amazonas e Tocantins-Araguaia, está implementando o Plano Estadual de Recursos Hídricos (PERH), aprovado pela Resolução n. 26, de 2 de junho de 2009 do Conselho Estadual de Recursos Hídricos-CEHIDRO (MATO GROSSO, 2009), que promoverá a gestão dos recursos hídricos no Estado por meio de projetos, assegurando a preservação da água superficial e subterrânea tanto em quantidade como em qualidade.

2.2.5 - Dinâmica dos agrotóxicos no ambiente - presença no ar

Em geral, a aplicação dos agrotóxicos se dá por pulverização aérea ou terrestre, podendo ser manual ou mecânica. Durante a aplicação, cerca de 30 a 50% da quantidade aplicada pode ser perdida para o ar por deriva (VAN DEN BERG et al., 1999). Após a aplicação, os agrotóxicos entram na atmosfera por volatilização, a partir das culturas e solos, e pelo vento (VAN PUL et al., 1999; MILLET et al., 1996; DOBSON et al., 2006; FERRARI et al., 2003).

Segundo Hapeman et al. (2003), a distribuição ambiental dos agrotóxicos é influenciada por suas propriedades físicas e químicas (volatilidade, viscosidade, solubilidade em água, pressão de vapor, entre outras), condições meteorológicas (direção e velocidade do vento, temperatura, umidade relativa, estabilidade atmosférica, entre outras) e manejo.

Diversos fatores são apresentados como importantes na emissão e transporte de agrotóxicos na atmosfera e áreas adjacentes dos locais de aplicação, como técnicas de pulverização e fatores ambientais (GIL; SINFORT, 2005). Outros parâmetros como quantidade utilizada, formulação, tipo de cultura, característica do solo e propriedades físicas e químicas dos agrotóxicos também são citados na literatura (VAN DJIK; GUICHERIT, 1999; LEPRI et al., 1996). Devido à possibilidade de ocorrência de difusão dos agrotóxicos para áreas distantes do local de aplicação, como zonas urbanas, problemas de poluição atmosférica por agrotóxicos não ficam localizados somente em regiões agrícolas (SCHEYER et al., 2007).

Os agrotóxicos podem ser adsorvidos pelas partículas do solo. De acordo com Dobson et al. (2006), uma vez adsorvido, eles podem ser submetidos a diferentes fenômenos como a erosão hídrica ou erosão eólica, onde as pequenas partículas do solo que têm agrotóxicos adsorvidos são transportados para superfícies, pelo vento. Contudo, a intensidade desses processos é baixa, prevalecendo a volatilização como principal fator contribuinte para a entrada de agrotóxico na atmosfera.

Na Figura 10 são apresentados, esquematicamente, os processos principais que atuam na movimentação e na degradação de agrotóxicos na natureza, ilustrando os compartimentos mais prováveis onde esses compostos podem ser encontrados.

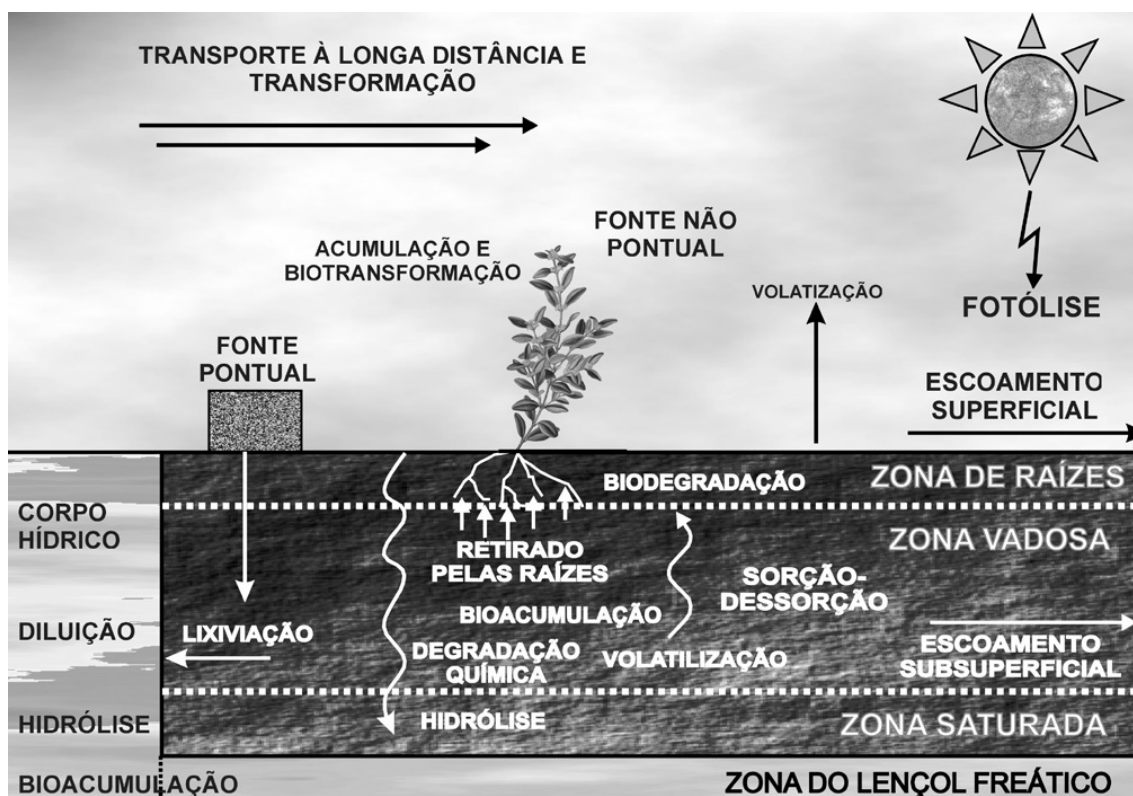


Figura 10 - Principais rotas de transporte e degradação de agrotóxicos no ambiente (JARDIM et al., 2009).

Na atmosfera, os agrotóxicos podem ser encontrados distribuídos nas fases gasosas, aquosa ou sólida (particulado) (SCHEYER et al, 2007; MILLET et al., 1997), o que afeta o transporte e o destino dos agrotóxicos em suspensão no ar (DOBSON et al, 2006). A taxa de remoção destes agentes da atmosfera depende de sua difusividade no ar como consequência

das condições meteorológicas, bem como dos processos de deposição seca (gás e partículas) e úmida (precipitação) (VAN PULL et al., 1999).

A permanência do agrotóxico na atmosfera também é influenciada por reações químicas e fotoquímicas. A reação atmosférica mais importante de transformação dos agrotóxicos é com os radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) (ATKINSON et al., 1999).

Uma vez depositado no solo ou vegetação, o agrotóxico se distribui pelas fases gasosa, aquosa e sólida (matéria orgânica ou inorgânica) dessa matriz e vegetação. Pelos processos de escoamento superficial e lixiviação, os pesticidas podem atingir os recursos hídricos superficiais e subterrâneos, respectivamente, e ser adsorvido no material em suspensão ou depositado no sedimento. Dependendo das concentrações nos vários compartimentos, o agrotóxico pode revolatilizar e ser transportado pela atmosfera, começando o ciclo novamente (VAN JAARSVED; VAN PUL, 1999).

2.2.6 - Avaliação de agrotóxicos na atmosfera

Existe uma grande dificuldade de avaliar os riscos associados à contaminação do meio ambiente. Os agrotóxicos podem ser persistentes, móveis e tóxicos no solo, na água e no ar. Tendem a se acumular no solo e na biota, e seus resíduos podem chegar aos sistemas superficiais por deflúvio superficial (*runoff*) e aos sistemas subterrâneos por lixiviação. Pouco se conhece sobre o comportamento e os processos de degradação desses produtos no meio ambiente (VEIGA et al., 2005).

Como já mencionado, a presença e a persistência de agrotóxicos no ar depende da natureza química e física, do método de aplicação e das condições atmosféricas. Alguns desses agrotóxicos com alta pressão de vapor volatilizam-se facilmente, mesmo durante as aplicações. Seus resíduos permanecem na superfície da terra e com a chuva ou irrigação intensifica-se a vaporização, fazendo com que as partículas tóxicas elevem-se à atmosfera, onde ficam suspensas. Os ventos podem conduzir essas partículas tóxicas por longas distâncias, para depois lançá-las novamente no solo ou na água.

No Brasil, ainda são escassos os estudos de investigação da presença, distribuição e destino de agrotóxicos na atmosfera.

Estudos recentes têm indicado que a atmosfera pode ser uma importante fonte de poluentes orgânicos persistentes (POP). Para desenvolver uma estratégia de redução dessa poluição, é necessário mais conhecimento sobre as várias rotas (DUYZER, 2003).

O estudo do potencial de impacto dos agrotóxicos é uma ferramenta essencial para avaliação do risco humano e ambiental, que pode ser feito por meio de monitoramento ambiental, que compreende a elaboração de métodos multirresíduos e utilização de técnicas analíticas sofisticadas, ou por medidas indiretas utilizando os modelos matemáticos.

Apesar de existirem vários modelos matemáticos, como MACRO, PEARL, PELMO, entre outros, para avaliar e prever o destino de agrotóxicos em diferentes compartimentos do ambiente, estes são pouco precisos para volatilização. Para estimar a volatilização com precisão são necessários melhorias dos modelos. Processos relevantes como a transformação, a difusão e convecção, são descritos com diferentes graus de precisão por esses modelos (FERRARI et al., 2003). Embora os modelos não reflitam exatamente a realidade, os mesmos são ferramentas importantes para avaliações simplificadas do comportamento dos agrotóxicos no ambiente.

A volatilização de agrotóxicos do solo após a aplicação é um dos importantes processos de degradação ambiental e de avaliação de riscos, e pode ser influenciada pela quantidade de matéria orgânica e da mineralogia do solo. Os estudos de Ferrari et al. (2003) demonstram que a volatilização em condições de campo, para os agrotóxicos com pressões de vapor entre 5×10^{-3} e 5×10^{-2} Pa, podem representar até 22,6% do total do destino no meio ambiente. Para essa medida, a volatilização pode afetar a qualidade do ar em torno da área agrícola.

De acordo com Briand et al. (2001), as propriedades físico-químicas que mais influenciam a distribuição dos agrotóxicos na fase gás-partícula são pressão de vapor e constante de Henry. As propriedades físicas e químicas dos compostos analisados neste estudo estão apresentadas na Tabela 3.

A taxa de volatilização é determinada pela pressão de vapor. Agrotóxicos com pressão de vapor maior que 10^{-4} Pa se volatilizam facilmente e permanecem na fase gasosa. Agrotóxicos com pressão de vapor inferior a 10^{-6} Pa são encontrados preferencialmente nas partículas (DOBSON et al., 2006), sobretudo organoclorados, que podem ser transportados para lugares distantes das áreas de aplicação.

Já a distribuição entre a fase líquida e gasosa é determinada pela constante de Henry. Apesar da volatilização dos agrotóxicos estar relacionada à sua pressão vapor, compostos com pressão de vapor elevada têm uma tendência para vaporizar, mas muitas vezes também têm constante de Henry alta e, portanto, tendem a permanecer na fase de vapor em vez da fase aquosa de uma nuvem ou gotículas de chuva. Agrotóxicos distintos podem se precipitar com concentrações semelhantes. Isso acontece quando esses apresentam pressão de vapor e

solubilidade em água elevadas, portanto as constantes de Henry dos compostos se equilibram (HÜSKES; LEVSEN, 1997).

Quanto mais elevada a pressão de vapor de um agrotóxico, maior será a sua volatilização a uma dada temperatura, e maior será o seu potencial para poluir o compartimento atmosférico (BARRIGOSI et al., 2005). Portanto, das substâncias estudadas aquelas mais sensíveis ao aumento de temperatura, avaliadas pela pressão de vapor são: trifluralina > metolacoloro > clorpirifós > metil paratiom > endossulfam > malationa > atrazina > permetrina > flutriafol.

Outras propriedades como tempo de meia vida, solubilidade em água, polaridade e composição química, podem ser usadas para avaliar a persistência ou mobilidade de um composto no ambiente. Observando a Tabela 3, das substâncias estudadas as que oferecem maiores potenciais de contaminação das águas superficiais são metolacoloro, malationa, flutriafol, atrazina, e das águas subterrâneas flutriafol, atrazina e metolacoloro, que apresentam os respectivos potenciais de lixiviação (GUS) 5,01; 3,75 e 3,32.

As características do solo como pH, conteúdo de matéria orgânica, composição mineralógica, potencial de oxirredução, entre outros, têm também influência sobre o destino dos agrotóxicos no solo. Fatores ambientais como temperatura, luminosidade e umidade são determinantes do tempo necessário para que essas substâncias se degradem, ou seja, conduzidas para outros locais (BARBOSA, 2004).

Tabela 3 - Propriedades físicas e químicas a 20-25 °C dos agrotóxicos estudados.

Agrotóxico	Pressão de Vapor (mPa)	Solubilidade em água (mg L⁻¹)	Log K_{ow}⁽¹⁾	K_{oc}⁽²⁾ (cm³ g⁻¹)	DT₅₀⁽³⁾ no solo (dias)	DT₅₀ à hidrólise (dias)	K_H⁽⁴⁾	GUS⁽⁵⁾
Atrazina	0,039	35	2,7	100	75	86	1,20 x 10 ⁻⁰⁷	3,75
Clorpirifós	1,43	1,05	4,7	8151	50	25,5	2,80 x 10 ⁻⁰⁴	0,15
Endossulfam	0,83	0,32	3,13	11500	50	20	3,29 x 10 ⁻⁰⁴	-0,10
Flutriafol	0,047 x 10 ⁻⁰²	130	2,3	252	1358	estável	6,76 x 10 ⁻¹²	5,01
Malationa	0,45	148	2,75	217	0,18	6,2	4,80 x 10 ⁻⁰⁵	-1,24
M. Paratiom	0,89	12,4	3,83	7660	49	260	2,30 x 10 ⁻⁰⁶	0,20
Metolacoloro	1,7	530	3,4	200	90	estável	4,13 x 10 ⁻⁰⁷	3,32
Permetrina	0,002	0,2	6,1	100000	13	31	7,76 x 10 ⁻⁰⁵	-1,11
Trifluralina	9,5	0,221	5,27	8765	181	estável	4,00 x 10 ⁻⁰²	0,13

Fonte: The Pesticide Properties Database (2009)

⁽¹⁾ K_{ow} = coeficiente de partição octanol/água;

⁽²⁾ K_{oc} = coeficiente de adsorção à matéria orgânica;

⁽³⁾ DT₅₀ = meia-vida;

⁽⁴⁾ K_H = constante da Lei de Henry;

⁽⁵⁾ GUS = potencial de lixiviação.

2.2.7 - Determinação de agrotóxicos na atmosfera

A determinação de agrotóxicos em matrizes ambientais (água, solo, ar e plantas alvo) e em alimentos é apontada como o ponto de partida para o estabelecimento de processos que avaliam o risco potencial destes compostos para o ambiente e para a saúde humana (FALCONER, 2002; VILLA; McLEOD, 2002).

A fim de determinar a contaminação no ambiente, vários procedimentos analíticos estão sendo desenvolvidos, mas, geralmente, eles analisam apenas uma ou duas das três fases: gasosa, líquida ou partículas (MILLET et al., 1996). Estudos multirresiduais são bastante viáveis para análise de agrotóxicos e atualmente têm sido cada vez mais pesquisados, entretanto, esses não são fáceis de serem elaborados devido às distintas características físicas e químicas dos compostos.

O primeiro relato da presença de agrotóxicos na atmosfera foi apresentado no final da década de 1950, quando havia significativo uso dos agrotóxicos clorados, primeira geração de agrotóxicos, como DDT, lindano e dieldrin (UNSWORTH et al., 1999). Os POPs são os compostos mais investigados na matriz ar, devido à elevada persistência e volatilidade (AULAGNIER et al., 2008; BAKER et al., 1996; DUYZER, 2003; JAWARD et al., 2004; LEPRI et al., 1995; HERCEG et al., 2003). A presença de agrotóxicos de elevado uso atual também vem sendo estudada nesta matriz (PECK; HORNBUCKE, 2005; YOSHIDA, 2009; SCHUMMER et al., 2009).

Os níveis de agrotóxicos no ar são geralmente baixos, assim técnicas de amostragem, pré-concentração e extração apropriadas são necessárias para atingir a sensibilidade dos instrumentos analíticos (YUSÀ et al., 2009). Os fatores que garantem a eficácia da amostragem são: quantidade de ar coletado, tipo de amostrador, fases adsorventes e condições meteorológicas (DALY et al., 2007).

A amostragem de pesticidas em ar consiste na pré-concentração dos analitos em filtro e/ou adsorventes sólidos com o auxílio de equipamentos de coleta de ar de alto e baixo volume (amostradores ativos) ou amostradores passivos (GIL; SINFORT, 2005), posterior extração dos analitos adsorvidos com técnicas de extração como soxhlet e agitação por ultrassom e identificação e quantificação por cromatografia gasosa acoplada a detectores clássicos e espectrômetro de massas e mais recentemente, devido à maior polaridade e baixa estabilidade térmica da nova geração de pesticidas, cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (ALEGRIA et al., 2006; AULAGNIER et al., 2008; BATTERMAN

et al., 2008; LEWIS et al., 1982; FERRARI et al., 2003; MURAYAMA et al., 2000; YUSÀ et al., 2009). A Figura 11 apresenta de forma esquemática amostradores ativos e passivos.

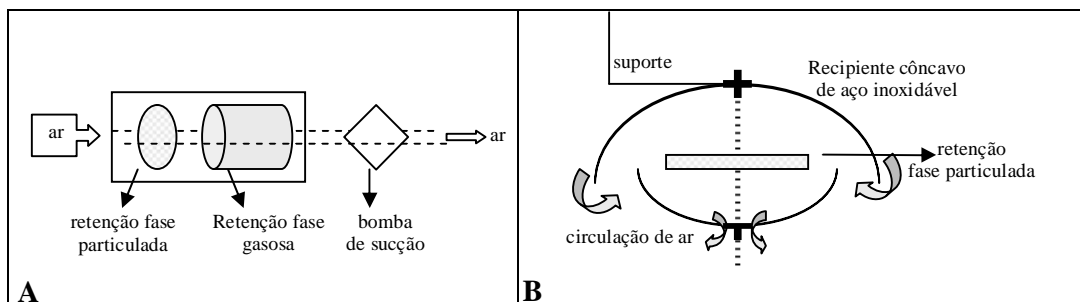


Figura 11 - Esquema de amostradores ativos (A) e passivos (B). Modificado de YUSÀ et al. (2009).

Nos amostradores ativos, os agrotóxicos presentes nas fases gasosa e particulada do ar são coletados e pré-concentrados pela passagem forçada de ar por filtros e/ou adsorventes com um auxílio de uma bomba de sucção. Os agrotóxicos presentes na fase particulada são retidos no filtro enquanto os presentes na fase gasosa são retidos pelo adsorvente. Os amostradores ativos podem ser de alto e baixo volume, dependendo da bomba de sucção utilizada. É importante mencionar que o tipo de amostrador, assim como as condições de operação como o fluxo de ar, o adsorvente utilizado e o tempo de amostragem estão estritamente relacionados com os propósitos do estudo.

Os amostradores de alto volume são utilizados e recomendados para pré-concentração de pesticidas em ambientes abertos, onde a concentração dos mesmos é baixa devido ao efeito de diluição e transporte dos mesmos pelo vento.

Os amostradores de baixo volume também são utilizados para ambientes abertos, mas devido ao baixo volume de ar amostrado vêm sendo utilizados principalmente em avaliações de exposição ocupacional e estudos controlados em laboratório. Um documento com detalhada revisão da literatura (YUSÀ et al., 2009) apresenta trabalhos que empregaram amostradores de alto e baixo volumes com distintos adsorventes, tempo de coleta e fluxo de ar. Dos trabalhos descritos, os fluxos de trabalho das bombas variam entre 0,35 a 34 m³ h⁻¹ e o tempo de coleta entre 5,5 a 168 horas.

Os amostradores passivos são instrumentos que coletam os agrotóxicos da atmosfera sem o auxílio de uma bomba de sucção. Consiste de um material com alta capacidade de retenção dos analitos de interesse. Esse tipo de sistema permite a amostragem de ar em locais

onde a logística de uso de amostradores ativos por longos períodos não seria possível, como em locais remotos com ausência de suprimento de energia.

Os amostradores passivos são capazes de coletar somente substâncias na fase gasosa do ar e a duração das amostragens variam entre semanas e meses, período mais longo do que o requerido quando são utilizados os amostradores ativos. Um dos grandes desafios do uso de amostradores passivos é estimar a concentração dos analitos em ar a partir das concentrações encontradas no material coletor contido no amostrador. Embora os amostradores passivos sejam menos confiáveis do que os amostradores ativos, os valores de concentração de pesticidas em ar encontrados pelos amostradores passivos são apontados como aproximadamente 2 a 3 vezes o valor da concentração determinada com os sistemas ativos (HARNER et al., 2006).

Tanto para os amostradores ativos como os passivos, é necessário um material capaz de reter os agrotóxicos durante a amostragem. Os agrotóxicos na fase particulada são retidos durante a amostragem ativa em filtros de fibra de vidro ou filtros de fibra de quartzo, cujos diâmetros variam entre 9 e 30 cm, dependendo do amostrador utilizado. Com relação aos agrotóxicos presentes na fase gasosa podem ser retidos em adsorventes, como a resina polimérica hidrofóbica Amberlita, XAD-2, um copolímero de estireno e divinilbenzeno (FONTANALS et al., 2007), PUF, espuma de poliuretano geralmente utilizada em colchões e travesseiros, e Tenax TA (BRIAND et al., 2002), resina com baixa área superficial e baixa afinidade por água. O XAD-2 é um dos adsorventes mais utilizados, apresenta alta área superficial, é considerado um adsorvente universal e apresenta alta eficiência na pré-concentração de herbicidas, fungicidas e inseticidas.

A eficiência de diferentes tipos de adsorventes tem sido avaliada de forma isolada e em conjunto. Dobson et al. (2006) realizaram um estudo comparativo de alguns materiais adsorventes. Os seguintes adsorventes e combinações de adsorventes foram comparados: XAD-2 com PUF, XAD-4 com PUF, XAD-2 com uma combinação (“sanduíches”) PUF-XAD-2-PUF, e PUF com a combinação PUF-XAD-4-PUF. Segundo os autores, a eficiência de aprisionamento dos agrotóxicos nos “sanduíches” são maiores, seguido das resinas XAD-2 e XAD-4, e PUFs. No entanto, embora os “sanduíches” sejam ligeiramente melhores do que XAD-2, a utilização de XAD-2 é recomendada, porque os “sanduíches” são mais compactos, de forma que menos ar é bombeado, e os adsorventes têm menos contato com o ar.

Uma relação de diferentes estudos apresentados na literatura sobre determinação de diversas classes de agrotóxico em ar, descrevendo os procedimentos de amostragem, adsorvente, procedimento de extração e de quantificação discutidos neste trabalho, é

apresentada na Tabela 4. Nota-se que a maioria dos métodos utiliza soxhlet para a extração dos agrotóxicos do adsorvente. Esta é uma técnica laboriosa, pois exige elevada quantidade de solvente e tempo. Entretanto, alguns pesquisadores têm recomendado o desenvolvimento de metodologias analíticas cada vez mais simples, rápidas e de baixo custo (SABIK et al., 2000). Uma alternativa é a extração por ultrassom.

Similarmente aos estudos que identificam e quantificam pesticidas em matrizes ambientais como solo, água e sedimento, a determinação de pesticidas em ar também requer métodos analíticos simples, precisos e exatos. Esses parâmetros são considerados importantes em estudos mais complexos como os de monitoramento ambiental, devido ao elevado número de análises requeridas (SPADOTTO et al., 2004). Monitoramento do ar pode ser realizado tanto de maneira estacionária pela colocação de amostradores em locais estratégicos ou através de dispositivos portáteis colocados na zona de respiração das pessoas, e que funciona silenciosamente, sem interferência no modo de vida ou nos locais habitados (LEWIS e MACLEOD, 1982).

A escolha de uma técnica analítica e a elaboração de um método deve levar em conta a natureza química do composto a ser analisado e a complexidade da matriz de onde se deseja extrair o agrotóxico (GIL; SINFORT, 2005).

A confiabilidade dos resultados obtidos nesses estudos é também importante, uma vez que podem ser utilizados para estabelecer limites de qualidade do ar e em estudos de avaliação de risco humano (BAKER et al., 1996) e ambiental (DUYZER, 2003).

Tabela 4 - Descrição de estudos que determinam agrotóxicos em ar atmosférico.

Agrotóxicos	Concentração observada (ng m ⁻³)	Amostrador/vazão de coleta	Extração	Adsorvente	Técnica Analítica	LD (pg m ⁻³)	País	Local de amostragem	Referência
11 (herbicidas, inseticidas)	0,052-7,98	Alto volume (10-15 m ³ h ⁻¹)	Soxhlet, 24 h, n-Hx:DCM	FFV; XAD-2	CG-ECD; CLAE-UV	-----	França	Rural; remoto; urbano	SANUSI et al. (1999)
9 POPs	0,00001-0,00168	Alto volume	Soxhlet, 8 h, acet.; Ultrassom, 30 min, n-Hx	PUF; QFF	CG-ECD	1,4-73	China	Rural; litoral urbano	LAMMEL et al. (2007)
40 (inseticidas, OPPs, herbicidas, fungicidas)	0,0066-40,7	Alto volume (250 L min ⁻¹)	Soxhlet, 12 h, acet.	QFF; XAD-2/PUF	CG-ECD; CG-EM	4,0-20	Canadá	Rural	YAO et al. (2006)
23 (PAAs, e POPs)	0,0008-3,853	Alto volume (5,8 m ³ h ⁻¹)	Soxhlet, 24 h, DCM:EP	QFF; XAD-2/PUF	CG-ECD	-----	Estados Unidos	Rural	SOFUOGLU et al. (2001)
22 POPs	0,001-1,271	Alto volume (500 L min ⁻¹)	Soxhlet, 24 h, EP:DCM	QFF; PUF	CG-EM (NICI)	0,002-0,13	Estados Unidos	Rural; urbano	GIOIA et al. (2005)
POPs	0,0008-0,631	Baixo volume (77 L min ⁻¹)	Soxhlet, 24 h, n-Hx:acet.	FFQ	CG-ECD; CG-EM	0,005-0,1	China	Urbano	XU et al. (2005)
POPs	0,0003-0,453	Alto volume (0,7 m ³ min ⁻¹)	Soxhlet, 16 h, DCM	FFV; PUF	CG-EM	0,1	Reino Unido	Urbano	HARRAD et al. (2004)
11 (herbicidas, inseticidas)	0,001-40,7	Alto volume (5-29 m ³ h ⁻¹)	Soxhlet, 12 h, n-Hx:DCM	FFV; XAD-2	CG-ECD; CLAE-UV	-----	França	Rural; remoto; urbano	SANUSI et al. (2000)
10 (herbicidas)	0,0286-40,7	Alto volume (12,5 m ³ h ⁻¹)	Soxhlet, 8 h, acet.	Filtro borosilicato; XAD-2/PUF	CG-MS; CG-EM/EM	5-0,25	Canadá	Rural	WAITE et al. (2005)
2 (herbicidas)	0,04-62,0	Alto volume (8,33 m ³ h ⁻¹)	Soxhlet, 16 h, acet.	Filtro borosilicato; PUF/XAD-2	CG-ECD; CG-EM	40	Canadá	Rural	CESSNA et al. (2000)
17 POPs	0,001-81,3	Alto volume (10-15 m ³ h ⁻¹)	Soxhlet, 12 h, n-Hx:DCM	FFG; PUF	CG-ECD	5,0-8,0	França	Urbano	SCHEYER et al. (2005a)
24 POPs	0,0008-3,853	Alto volume (20,8 m ³ h ⁻¹)	Soxhlet, 16 h, EP	FFG; PUF	CG-EM (NICI)	0,1-14	México	Rural	ALEGRIA et al. (2006)
44 POPs	0,00003-0,28	-----	Soxhlet, 24 h, EP	PUF	CG-EM	0,24-9	Reino Unido	Rural/remoto; urbano	JAWARD et al. (2004)

OPP: organofosforado; DP: produto de degradação; PAAs: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; POPs: poluentes orgânicos persistentes; FFV: filtro de fibra de vidro; FFQ: filtro de fibra de quartzo; XAD: resina polimérica Amberlita; PUF: espuma de poliuretano; n-Hx: n-hexano; DCM: diclorometano; Acet: acetona; Bz: benzeno; AcEt: acetato de etila; EE: éter etílico; EP: éter de petróleo; ELP: extração com líquido pressurizado; CG: cromatografia gasosa; EM: espectrômetro de massas; ECD: detector de captura de elétrons; CLAE: cromatografia líquida; UV: detector ultravioleta visível; NICI: ionização química negativa; EI: impacto eletrônico.

Tabela 4 - Descrição de estudos que determinam agrotóxicos em ar atmosférico (cont.).

Agrotóxicos	Concentração observada (ng m ⁻³)	Amostrador/vazão de coleta	Extração	Adsorvente	Técnica Analítica	LD (pg m ⁻³)	País	Local de Amostragem	Referência
14 POPs	0,002-0,136	Alto volume (34 m ³ h ⁻¹)	Soxhlet, 24 h, acet: n-Hx	FFQ; XAD-2	CG-ECD	-----	Estados Unidos	Rural	BURHLER et al. (2001)
19 POPs	0,01-1,2	Passivo	Soxhlet, 18 h, EP	PUF	CG-EM	0,7-1,3	Estados Unidos	Rural	GOUIN et al. (2005)
POPs	0,0025-0,099	Passivo	Soxhlet, 24 h, EP	PUF	CG-EM (NICI)	0,01-0,48	Chile	Remoto; urbano	POZO et al. (2004)
15 (herbicidas, herbicidas)	0,00013-5130	Alto volume (2,3 m ³ h ⁻¹ a 12,5 m ³ h ⁻¹)	Soxhlet, 24 h, n-Hx: EE	FFV; PUF	CLAE-UV	70-13800	Estados Unidos	Rural; Urbano	BARAUD et al. (2003)
27 (herbicidas, fungicidas, inseticidas)	0,021-163,1	Alto volume (10-15 m ³ h ⁻¹)	Soxhlet, 12 h, DCM:n-Hx	XAD-2; FFV	CG-EM/EM	2,5-1250	França	Urbano	SCHEYER et al. (2005b)
20 Organoclorados	0,004-3,853	Alto volume (250 m ³)	ELP, n-Hx-DCM-EE	FFQ; PUF	CG-EM (EI)	0,4-1,6	China	Urbano	YANG et al. (2008)
28 (herbicidas, fungicidas, inseticidas)	ND-40,7	Alto volume (10-15 m ³ h ⁻¹)	Soxhlet, 12 h, n-Hx:DCM	FFV; XAD-2	CG-EM/EM	2,5-1250	França	Rural;Urbano	SCHEYER et al. (2007)
10 OPPs + 14 OPPs - DP	0,0009-0,226	Alto volume (2700 m ³)	ELP, AcEt	FFV; PUF/XAD-2	CLAE-EM/EM	0,2-10	Canadá	Rural	RAINA et al. (2008)
3 fungicidas	0,0061-82,2	Alto volume (2700 m ³)	ELP, AcEt	FFV; PUF/XAD-2	CG-EM (NICI)	0,8-3,8	Canadá	Rural	BAILEY; BELZER, (2007)
5 herbicidas	0,09-4,2	Alto volume (8,33 m ³ h ⁻¹)	Soxhlet, 12 h, acet	Filtro borossilicato; PUF/XAD-2	CG-EM	40	Canadá	Rural	WAITE et al. (2004)
9 (fungicidas, inseticidas, acaricidas)	0,155-1,371	Alto volume (30 m ³ h ⁻¹)	ELP, acEt	FFQ	CLAE-EM/EM	6,5-32,8	Espanha	Rural; Urbano	COSCOLLÀ et al. (2008)
Organoclorados	0,0001-2,868	Alto volume (0,35 m ³ h ⁻¹)	Soxhlet, 24 h, EP	FFV; PUF	CG-ECD; CG-EM (NICI)	0,1	Belize	Urbano	ALEGRIA et al. (2000)

OPP: organofosforado; DP: produto de degradação; PAAs: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; POPs: poluentes orgânicos persistentes; FFV: filtro de fibra de vidro; FFQ: filtro de fibra de quartzo; XAD: resina polimérica Amberlita; PUF: espuma de poliuretano; n-Hx: n-hexano; DCM: diclorometano; Acet: acetona; Bz: benzeno; AcEt: acetato de etila; EE: éter etílico; EP: éter de petróleo; ELP: extração com líquido pressurizado; CG: cromatografia gasosa; EM: espectrômetro de massas; ECD: detector de captura de elétrons; CLAE: cromatografia líquida; UV: detector ultravioleta visível; NICI: ionização química negativa; EI: impacto eletrônico; ND: não detectado.

Tabela 4 - Descrição de estudos que determinam agrotóxicos em ar atmosférico (cont.).

Agrotóxicos	Concentração observada (ng m ⁻³)	Amostrador/vazão de coleta	Extração	Adsorvente	Técnica Analítica	LD (pg m ⁻³)	País	Local de Amostragem	Referência
20 (herbicidas, fungicidas, inseticidas)	0,002-1,73	Alto volume (10 – 15 m ³ h ⁻¹)	Soxhlet, 24 h, n-Hx:DCM	FFV; XAD-2/PUF, XAD-4/PUF, XAD-2/PUF/XAD-2/PUF, PUF/PUF/XAD-4/PUF	CLAE	2,5-1250	França	Urbano	DOBSON et al. (2006)
91 (herbicidas, inseticidas e fungicidas)	0,002-8	Alto volume (75 m ³ dia ⁻¹)	Soxhlet, 24 h, DCM	FFV; PUF/XAD-2	CG-EM	0,2-100	Canadá	Rural	AULAGNIER et al. (2008)
51 (herbicidas, fungicidas, inseticidas)	ND-612,4	Alto volume (0,2 a 0,8 m ³ min ⁻¹)	Soxhlet, 24 h, n-Hx :acet	FFV; XAD-2	CG-EM (EI)	0,71-110	Estados Unidos	Rural; urbano	PECK; HORNBUCKE (2005)
9 (fungicidas, herbicidas, inseticida)	0,07-458	Alto volume (10,8 m ³ h ⁻¹ a 19,0 m ³ h ⁻¹)	Soxhlet, 12 h, n-Hx	XAD-2; PUF	CG-EM	0,70-89	Canadá	Rural	WHITE et al. (2006)
Organoclorados	0,00002-0,133	Alto volume (230 L min ⁻¹)	Soxhlet, 36 h, Bz:n-Hx	FFQ; PUF	CG-EM	0,01-8	África do Sul	Urbano	BATTERMAN et al. (2008)
POPs	0,00045-5,4	Passivo	Soxhlet, 18 h, DCM	PUF	CG-EM	-----	Índia	Rural; urbano	ZHANG et al. (2008)
7 (herbicidas, fungicidas)	0,014-16,33	Alto volume (8 a 10 m ³ h ⁻¹)	Soxhlet, 12 h, n-Hx:DCM	FFV; XAD-2	CG-EM	-----	França	Urbano	SAURET et al. (2008)
8 (inseticidas, herbicidas)	0,0002-1,266	Passivo Alto volume (34,2 m ³ h ⁻¹)	Soxhlet, 18 h, DCM	FFV; XAD-2; XAD-2/PUF	CG	-----	Costa Rica	Urbano	GOUIN et al. (2008)
17 (inseticidas, acaricidas)	-----	Alto volume (50 L min ⁻¹)	Ultrassom, 16 h, AcEt	FFV; PUF	CG-EM	0,5-2,5	Alemanha	-----	ELFLEIN et al. (2003)

OPP: organofosforado; DP: produto de degradação; PAAs: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; POPs: poluentes orgânicos persistentes; FFV: filtro de fibra de vidro; FFQ: filtro de fibra de quartzo; XAD: resina polimérica Amberlita; PUF: espuma de poliuretano; n-Hx: n-hexano; DCM: diclorometano; Acet: acetona; Bz: benzeno; AcEt: acetato de etila; EE: éter etílico; EP: éter de petróleo; ELP: extração com líquido pressurizado; GC: cromatografia gasosa; EM: espectrômetro de massas; ECD: detector de captura de elétrons; CLAE: cromatografia líquida; UV: detector ultravioleta visível; NICI: ionização química negativa; EI: impacto eletrônico; ND: não detectado.

2.2.8 - Validação de métodos de análise de agrotóxicos na atmosfera

Para as matrizes solo, água e sedimento, o procedimento mais utilizado para a validação dos métodos analíticos é o estudo de recuperação utilizando amostras fortificadas ou material de referência certificado, quando disponíveis (RIBANI et al., 2004). A validação de métodos para análise de agrotóxicos em ar ainda não é uma prática sistemática e somente alguns estudos descritos na literatura apresentam dados sobre parâmetros de validação.

A avaliação da eficiência da extração dos analitos presentes no adsorvente utilizado durante a amostragem é o procedimento mais utilizado nesse tipo de estudo (ALEGRIA et al., 2006; AULAGNIER et al., 2008; BATTERMAN et al., 2008; FERRARI et al., 2003), sendo que alguns trabalhos avaliam possíveis perdas dos analitos retidos no adsorvente, passando ar pelo cartucho fortificado com os padrões dos pesticidas (BAKER et al., 1996; FERRARI et al., 2003). Embora haja uma preocupação com relação à eficiência da extração dos agrotóxicos retidos no adsorvente, a otimização e avaliação da eficiência da coleta da amostra não vem sendo investigada.

2.2.9 - Ocorrência de agrotóxicos na atmosfera

Os agrotóxicos presentes nas fases gasosa, particulada e líquida do ar podem oferecer risco à saúde humana e ao ambiente. Considerando as formas de deposição dos agrotóxicos da atmosfera, o homem está exposto aos pesticidas presentes no ar por absorção dérmica, inalação e ingestão.

Estudos de avaliação da distribuição de agrotóxicos no ar são ainda escassos no Brasil. Como apresentado na Tabela 4, a quase totalidade dos trabalhos vem sendo realizados em países de clima temperado. De uma forma geral, nessas regiões as altas concentrações dos agrotóxicos no ar são dependentes da sazonalidade, ocorrendo nos meses da primavera e verão, coincidente com o período de aplicação e temperaturas mais elevadas.

Alguns trabalhos apresentados na literatura vêm tentando associar a presença de agrotóxicos encontrados em amostras de ar coletadas em áreas rural e urbana (MOTELAY et al., 2005; HERCEG et al., 2003) e a presença de agrotóxicos nas matrizes ar e água de chuva (AULAGNIER et al., 2008; DUYZER, 2003). Embora valores de concentrações mais elevadas venham sendo encontradas próximo aos pontos de aplicação (MAJEWSKI et al.,

1998), diversos agrotóxicos têm sido detectados em locais distantes dos pontos de aplicação como zonas urbanas e áreas remotas (Tabela 4).

3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1 - Localização e descrição da área de estudo

Este estudo foi desenvolvido no município de Lucas do Rio Verde fundado em 4 de julho de 1988 a 350 km ao norte da capital Cuiabá, entre as latitudes 12°38'69"S e 13°28'06"S e longitude entre 55°51'44"O e 56°38'56"O. Sua população atual é de aproximadamente 42 mil habitantes (Prefeitura Municipal de Lucas do Rio Verde, 2008).

O clima dominante na região é tropical, com duas estações bem definidas, uma chuvosa, de setembro a abril, com pluviosidade média anual de 2.333 mm, e outra seca, maio a setembro, com umidade relativa do ar abaixo de 40%. A temperatura média anual é de 25 °C (Prefeitura Municipal de Lucas do Rio Verde, 2008).

O relevo característico é plano com solos argilosos ou areno-argilosos, com predomínio de Latossolos Vermelho Amarelo distróficos (80%), areias quartzosas e solos hidromórficos (Prefeitura Municipal de Lucas do Rio Verde, 2008).

Neste município desenvolve-se tanto atividade de agricultura familiar, responsável pelo abastecimento do mercado local com a produção de hortifrutigranjeiros, quanto atividade de monocultura, especialmente o plantio de soja.

Segundo o Censo Agropecuário de 2006, o município produziu: 27.186 toneladas de algodão, correspondendo a 7.102 hectares de área plantada; 596.030 toneladas de milho, correspondendo 147.057 hectares de área plantada; 684.032 toneladas de soja, correspondendo 224.420 hectares (IBGE, 2007).

Por isso, a gestão pública tem investido na agroindustrialização, por meio de incentivos à instalação de empresas, concedendo isenção de impostos e disponibilizando lotes às mesmas.

3.2 - Seleção dos agrotóxicos

O município de Lucas do Rio Verde tem se destacado como um dos principais polos do agronegócio pelos elevados índices de produtividade, sendo responsável por 1% de toda produção brasileira de grãos, embora sua área ocupe apenas 0,04% do território nacional. (Prefeitura Municipal de Lucas do Rio Verde, 2008). Um contribuinte para essa produtividade é o consumo intensivo de agrotóxico que atuam no combate de pragas ou doenças

indesejáveis às lavouras. De acordo com o Instituto de Defesa Agropecuária de Mato Grosso - INDEA-MT, na safra de 2008/2009 foram pulverizados mais de cem ingredientes ativos diferentes nas lavouras de soja e milho, principais culturas da região.

Pelo exposto, entende-se a necessidade de um estudo para o conhecimento das concentrações dos agrotóxicos no ar atmosférico e na água da chuva, uma vez que, os recursos hídricos superficiais podem ser contaminados pela presença desses compostos nessas matrizes.

Inicialmente foi realizada uma entrevista com alguns proprietários de fazendas nas proximidades da área urbana de Lucas do Rio Verde. Nesta entrevista foram solicitadas informações da área plantada, produto plantado, período, frequência e forma de aplicação dos agrotóxicos (ANEXO C).

A partir das informações coletadas, os agrotóxicos estudados foram selecionados considerando a existência dos padrões primários dos princípios ativos disponíveis no Laboratório de Resíduos de Biocidas da UFMT, a possibilidade de todos serem analisados por cromatografia gasosa com espectrômetro de massas e por já terem sido detectados em amostras de água pluviais, superficiais e subterrâneas e solo/sedimento em estudos realizados por Laabs et al. (2002), Cunha (2003), Souza et al. (2004), Dores (2004) e Nogueira (2008) em regiões do estado do Mato Grosso com intensa atividade agrícola.

A relação dos agrotóxicos avaliados em amostras de ar e água de chuva está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Agrotóxicos avaliados em amostras de ar e água de chuva de dezembro de 2008 a junho de 2009 no município de Lucas do Rio Verde.

Classe Química	Princípio Ativo
Organofosforado	clorpirifós, malationa e metil paratiom
Triazina	atrazina
Dinitroanilina	trifluralina
Acetanilida	metolacloro
Piretróide	permetrina
Triazol	flutriafol
Organoclorado	α - e β -endossulfam e sulfato de endossulfam (metabólito)

Todos os analitos selecionados apresentam pressão de vapor superior a 10^{-5} Pa (Tabela 3, item 2.2.6), sendo distribuídas principalmente na fase gasosa (BIDLEMAN et al.,

1988; HUSKES e LEVSEN, 1997). Levando em conta essa informação e, tendo em vista que no período de amostragem a quantidade de particulado é reduzida devido à estação chuvosa, os agrotóxicos foram analisados apenas na fase gasosa do ar.

3.3 - Reagentes e solventes

Para a realização das análises foram utilizados: acetona PA e grau HPLC, das marcas Quemis e Tedia; acetato de etila e diclorometano grau HPLC, Tedia; n-hexano, tolueno, metanol grau HPLC, Mallinckrodt Chemicals, Mallinckrodt Ultimar, J. T. Baker, respectivamente; água ultra-purificada Milli-Q a 18,0 MΩ/cm; fase sólida sílica gel Bakerbond™ octadecyl (C-18) 40 μm Prep LC Packing, J. T. Baker; sulfato de sódio anidro PA, ACS.

Os padrões primários certificados dos agrotóxicos: atrazina, malationa, metil paratiom e trifluralina foram adquiridos da marca Pestanal, clorpirifós de Dr. Ehrenstorfer GmbH, flutriafol, permetrina, α - e β -endossulfam e sulfato de endossulfam de Analytical Standard, e metolacloro da Chem Service.

3.4 - Vidrarias

As vidrarias utilizadas nas análises foram lavadas inicialmente com detergente comum e água em abundância e, posteriormente, deixadas submersas por aproximadamente 24 horas, em solução aquosa a 2% de detergente Extran Alcalino MA-01 (Merck), sendo que após esse período, enxaguou-se com água da torneira, água deionizada e pequenas porções de acetona PA, para garantir a limpeza. Em seguida, foram secas em estufa com circulação de ar à temperatura de 150 °C, exceto as vidrarias de precisão, as quais foram secas à temperatura de 70 °C por um tempo de 1 a 2 horas.

3.5 - Equipamentos

Análise:

- Balança analítica, com resolução de 0,0001 mg - Bel Marck 210 A
- Banho ultrassônico - Modelo: 3510R-MTH - Branson

- Agitador tipo Vórtex - Modelo: AP-56 - Phoemix
- Suporte para evaporação com nitrogênio - Tecnal
- Estufa - Nevoni NV 1.4
- Bomba de vácuo - Vacuubrand MZ 2C
- Evaporador rotatório - Büchi R-134
- Mufla - Rornitec UL 1400
- pHmetro - TECNOPON MPA-210P
- Sistema de filtração e secagem a vácuo Millipore
- Sistema de extração/eluição a vácuo para cartuchos SPE J. T. BAKER

Sistema de coleta de ar:

- Bomba de sucção de baixo volume e ajustável - SKC
- Calibrador de vazão para as bombas - SKC
- Cartuchos com resina XAD-2 e fibra de vibro, 140 mg (80 x 40 mg), SKC

Sistema de coleta de água de chuva:

- Frasco de vidro âmbar de 4 L e funil

3.6 - Instrumento e condições cromatográficas otimizadas

A identificação e quantificação dos agrotóxicos foram realizadas em um cromatógrafo a gás Agilent modelo HP 6890 com detector de massas modelo HP 5973 e injetor automático modelo HP 7683 com oito vias. A coluna cromatográfica utilizada foi modelo HP 19091M - 433, fase HP-5 análise de traços (5% de fenil metil siloxano), capilar, 30,0 m x 250 μm x 0,25 μm nominal (temperatura máxima 325°C).

A programação de temperatura do forno otimizada foi: temperatura inicial 92 °C por 2,5 min, aquecimento a 15 °C min^{-1} até 175 °C, permanência nesta temperatura por 13 min e aquecimento a 20 °C min^{-1} até 280 °C, permanecendo nesta por 5 min, tempo total de corrida 31,28 min. O software de aquisição de dados e controle do equipamento foi o Chemstation.

Outras condições de análise foram:

- Pressão no injetor - 10,06 psi
- Fluxo na coluna - 1,0 mL min^{-1}

- Injetor - modo “splitless”
- Fluxo da purga - 25,0 mL min.⁻¹
- Gás de arraste - hélio
- Volume injetado - 1,0 µL

3.6.1 - Identificação e quantificação dos agrotóxicos

A identificação e a quantificação dos resíduos de agrotóxico foram realizadas utilizando padrões analíticos certificados, tempo de retenção e monitoramento de íons selecionados, pela medida de um íon principal (*target ion*) e dois íons secundários (*qualifier ions*) característicos do espectro de massas de cada substância (Tabela 6).

Tabela 6 - Agrotóxicos estudados, tempo de retenção e íons monitorados por CG-EM.

Agrotóxicos	Tempo de Retenção (min)	Íon principal	Qualifier 1	Qualifier 2
		m z ⁻¹		
Atrazina	13,36	200,00	215,00	202,00
Clorpirifós	22,10	196,90	198,90	313,90
α-endossulfam	24,29	240,80	238,0	242,00
β-endossulfam	25,49	194,90	240,80	236,80
¹ S-endossulfam	26,20	271,80	273,80	386,80
Fenantreno	14,02	188,10	184,10	189,10
Flutriafol	24,54	123,00	164,00	219,00
Malationa	21,59	173,00	124,90	127,00
Metil paratiom	17,85	262,90	109,00	124,90
Metolacloro	21,75	162,10	238,00	240,00
Permetrina	28,77	183,00	163,00	165,00
Trifluralina	11,74	306,00	264,00	290,00

¹S-endossulfam: sulfato de endossulfam

Para obtenção dos cromatogramas e espectros de massas de cada substância, foi ajustada a programação de temperatura, posteriormente fez-se a injeção de solução de trabalho de padrões analíticos com concentração de 10,0 µg mL⁻¹, de modo a conseguir boa resolução para todos os agrotóxicos, usando o método de aquisição do cromatograma em “scan”.

As substâncias foram identificadas pelo seu tempo de retenção e a confirmação da identificação foi feita pela comparação das abundâncias relativas dos três íons de cada analito obtidas no cromatograma gerado, usando o método SIM (*selected ion monitoring*) com aqueles do espectro de massa, obtido no método SCAN. As amostras foram injetadas usando o método de maior sensibilidade e seletividade SIM.

3.7 - Seleção dos pontos de amostragem e período de coleta

Para avaliar a dispersão atmosférica e a deposição úmida dos agrotóxicos em Lucas do Rio Verde, foram coletadas amostras de ar e água de chuva no período de dezembro de 2008 a junho de 2009, que corresponde com a estação chuvosa e com a época da safra de soja e milho, e por consequência com a época de aplicação intensiva de agrotóxico.

Como já mencionado, este trabalho é integrante de um projeto de pesquisa em parceria com a Fundação Oswaldo Cruz, cujas perspectivas são avaliar os efeitos da exposição dos agrotóxicos sobre a saúde humana e o comportamento ambiental dos mesmos.

Portanto, os pontos de amostragem foram escolhidos considerando os objetivos gerais deste trabalho, preocupando-se com a geração de informações que pudessem auxiliar a compreensão de outros fatores, como a avaliação da exposição humana. Foram então selecionados pontos de coleta em locais com aglomeração de pessoas, assim apresentados: dois pontos de amostragem situados na área rural - Escola Municipal São Cristóvão e Fundação Rio Verde, um ponto na área urbana - Escola Estadual Dom Bosco, e um ponto na periferia da cidade - Centro Tecnológico de Formação Profissional - CETEC. A Figura 12 apresenta a localização dos pontos de amostragem.

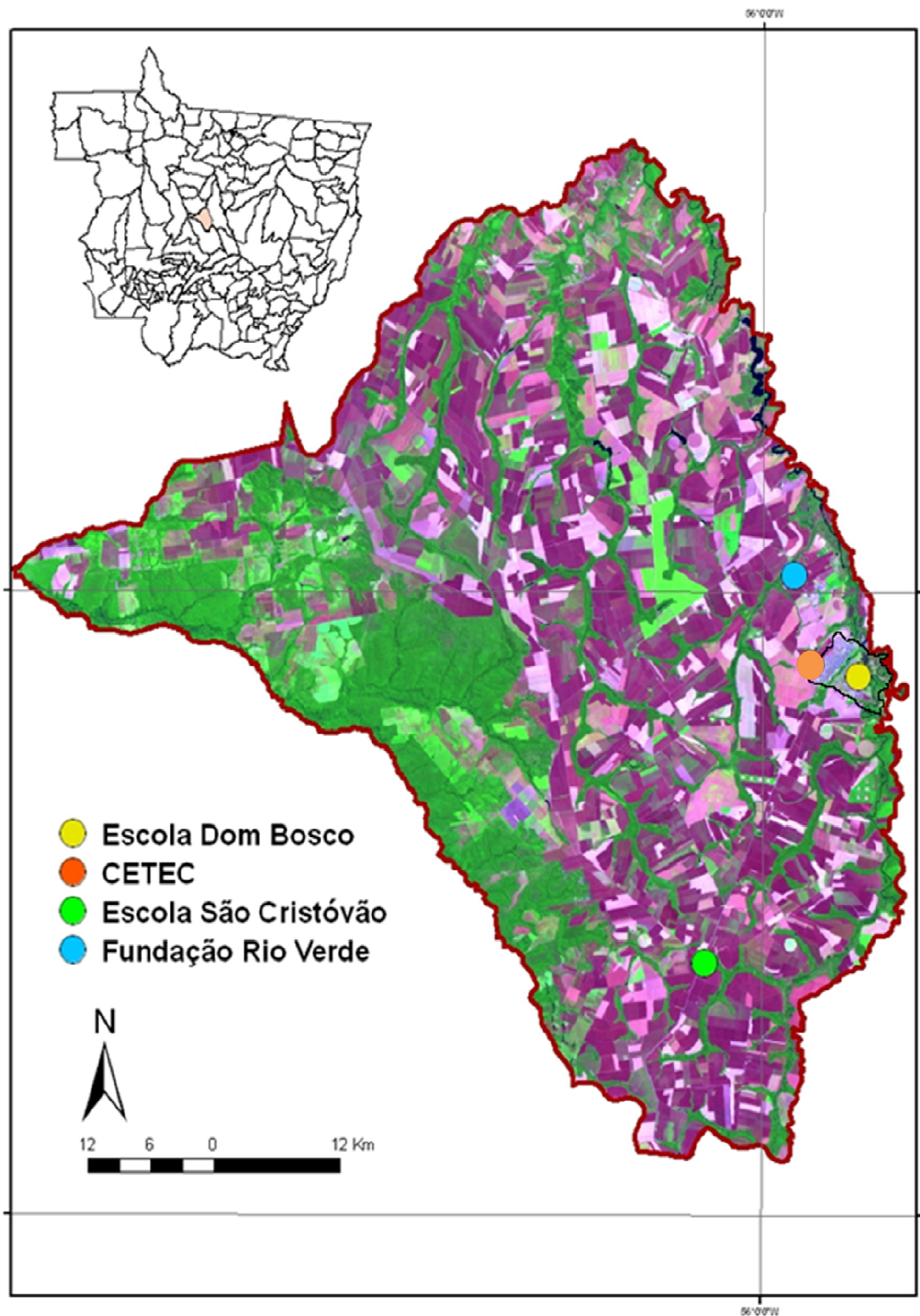


Figura 12 - Localização dos pontos de coletas de amostras de ar e água de chuva no município de Lucas do Rio Verde.

3.7.1 - Amostragem de ar

A amostragem dos agrotóxicos em ar foi realizada semanalmente, sendo que pelo menos duas amostras foram coletadas por mês em cada ponto de amostragem, utilizando uma bomba de sucção de ar de baixo volume, com vazão constante ajustada para 2 L min^{-1} , por um período de oito horas, acoplada a um cartucho adsorvente contendo XAD-2 (120 mg, 80 x 40 mg). As extremidades do cartucho de XAD-2 foram quebradas apenas no momento em que a bomba era ligada.

A primeira seção do cartucho (80 mg) entra em contato direto com o ar e a segunda (40 mg) tem a função de adsorver o excedente, Figura 13.

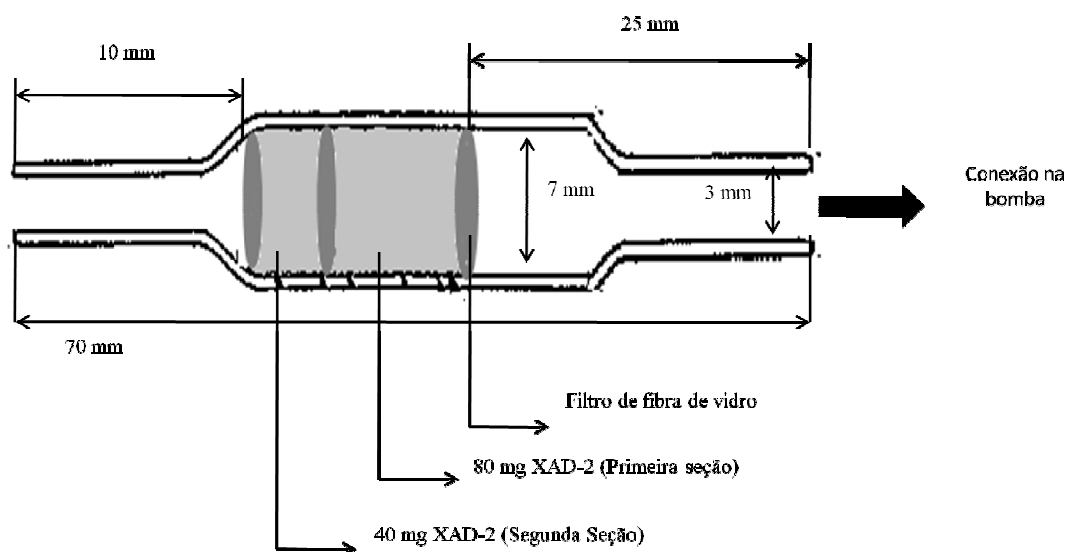


Figura 13 - Esquema do cartucho da resina XAD-2.

Apesar de existirem outros materiais para coleta de agrotóxicos no ar, como XAD-4, PUF, fibra de vidro, sílica gel, discos de extração, impingers, filtros de carvão ativado ou de fibra (ELFLEIN et al., 2003), escolheu-se XAD-2 por ser considerado adsorvente universal e muito eficiente para amostragem de compostos voláteis, inclusive agrotóxico de média a alta polaridade de diferentes classes (DOBSON et al., 2006; SANUSI et al., 1999; PECK; HORNBUCKE, 2005; AULAGNIER et al., 2008), pela facilidade de limpeza e reaproveitamento (ROSA, 2003).

O amostrador de baixo volume também é indicado para coleta de ar em ambientes abertos (YUSÀ et al., 2009). A escolha desse equipamento para a realização desse estudo se deve à sua facilidade de transporte e calibração, e possuir bateria recarregável, possibilitando

a amostragem durante as oito horas. A bomba de amostragem foi aferida, antes e depois da amostragem.

Em cada ponto de coleta foi montada uma bomba. Estas foram instaladas em lugares cobertos e com ventilação, a uma altura média de dois metros, Figura 14.



Figura 14 - Coletor de amostra de ar.

Depois das oito horas de coleta os cartuchos foram lacrados e identificados, envolvidos com filme de PVC e papel alumínio e mantidos em recipiente refrigerado a -5°C até o momento da análise, por um período máximo de 30 dias. As duas sessões (40 e 80 mg) de resina XAD-2 do cartucho adsorvente foram extraídas separadamente.

3.8 - Dados meteorológicos de Lucas do Rio Verde

Os dados meteorológicos como pluviosidade diária, temperatura diária (máxima, média e mínima), direção e velocidade do vento, referentes ao período dezembro-2008 a junho-2009 foram obtidos junto à Estação Meteorológica da Fundação Rio Verde, um centro de pesquisa agropecuária do município.

3.9 - Otimização e validação do procedimento de extração dos resíduos de agrotóxicos da resina XAD-2

3.9.1 - Padrões e soluções de trabalho

As soluções estoque para validação do método de extração dos resíduos de agrotóxicos da resina XAD-2 foram preparadas a partir dos padrões primários dos agrotóxicos em estudo, com concentração aproximada de $100 \mu\text{g mL}^{-1}$. Da solução estoque de cada agrotóxico foi preparada uma solução intermediária mista de $5 \mu\text{g mL}^{-1}$. As soluções estoque e a solução intermediária foram conservadas em freezer.

As soluções de trabalho foram preparadas a partir da solução intermediária mista de $5 \mu\text{g mL}^{-1}$, nas concentrações de 1000, 500, 200, 100 e 75 ng mL^{-1} . Como padrão interno foi utilizada solução de fenantreno deuterado a $403,5 \text{ ng mL}^{-1}$. As soluções estoque, intermediária e de trabalho foram preparadas em acetona e o padrão interno em tolueno.

3.9.2 - Obtenção da amostra testemunha

A amostra testemunha foi obtida em Cuiabá. Nas proximidades da cidade não existe nenhuma área de lavoura, portanto, não deve conter resíduos de agrotóxico. Essa análise em branco consistiu em submeter uma amostra não contaminada ao mesmo procedimento analítico com a finalidade de verificar a existência de algum interferente que pudesse dificultar a análise dos agrotóxicos.

3.9.3 - Procedimento analítico

A eficiência do método foi avaliada por meio de experimentos de recuperação, que consiste na adição de soluções com diferentes concentrações do analito na amostra e posterior determinação da concentração do analito adicionado através do método analítico aplicado (BRITO et al., 2003).

Os testes de fortificação foram realizados em tubos de ensaio utilizando 80 mg da resina XAD-2, que corresponde à massa presente na primeira seção do cartucho. Esta é uma adaptação das metodologias propostas por NIOSH (1994) e ROSA (2003).

A cada tubo de ensaio foi adicionado 400 μL da solução mista em acetona contendo os agrotóxicos em estudo nas concentrações de 1000, 500, 200, 100 e 75 ng mL^{-1} , obtendo os níveis de fortificação de 400, 200, 80, 40 e 30 ng. Foram feitas seis replicatas para cada nível de fortificação e duas replicatas para os brancos. Posteriormente os tubos foram agitados em vórtex durante 1 minuto seguido de repouso em temperatura ambiente até total volatilização do solvente, por aproximadamente dez horas sendo as extrações realizadas após este período.

Para avaliar a eficácia da extração dos agrotóxicos adicionados à resina XAD-2 foram testados três sistemas de solventes: n-hexano:diclorometano na proporção de 1:1 (v/v), n-hexano e n-hexano:acetato de etila na proporção 7:3 (v/v). Cada solução foi testada em duplicata e para cada uma foram feitos dois brancos.

Os agrotóxicos adsorvidos à resina XAD-2 foram extraídos adicionando-se 2 mL do sistema de solventes em cada tubo de ensaio. Em seguida os tubos foram agitados por 15 minutos em ultrassom. Este procedimento foi repetido três vezes. Ao final de cada 15 minutos, o extrato foi transferido para um balão em formato de pêra.

Após a extração, o eluente foi concentrado a um volume de aproximadamente 1 mL em evaporador rotatório a 40 °C sob pressão de 270 mbar e rotação de 80 rpm. Posteriormente este volume foi transferido para um *insert* com capacidade de 400 μL . Sob atmosfera de nitrogênio o extrato do *insert* foi levado à quase secura e, em seguida adicionou-se 300 μL de padrão interno fenantreno deuterado na concentração de 403,5 ng mL^{-1} em tolueno. A Figura 15 apresenta o esquema simplificado de extração dos agrotóxicos adsorvidos na resina XAD-2.

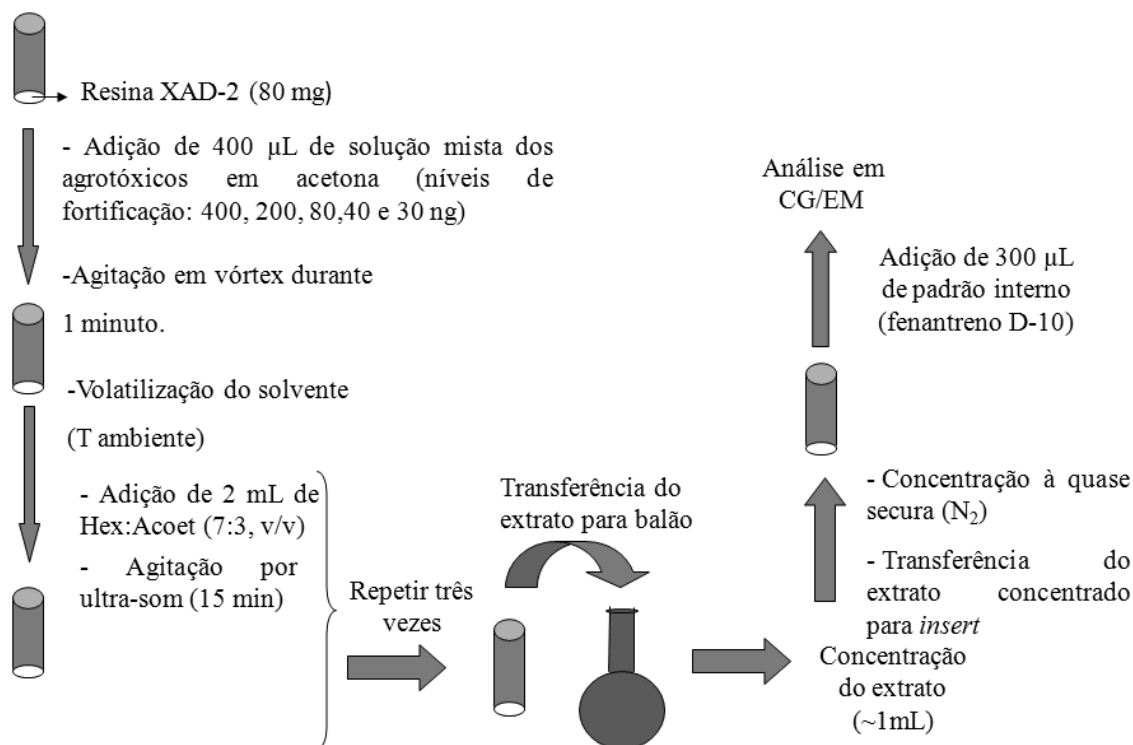


Figura 15 - Esquema simplificado do método de extração dos agrotóxicos adsorvidos na resina XAD-2.

A análise quantitativa foi realizada em cromatógrafo a gás com espectrômetro de massas, por meio de curvas analíticas obtidas pela injeção de soluções padrões preparadas em tolueno, dos agrotóxicos analisados nas concentrações de 1000, 500 e 100 ng mL⁻¹ e posterior determinação destas concentrações pelo método analítico otimizado. Embora a literatura recomende curvas analíticas de cinco pontos para minimização dos erros (RIBANI et al., 2004; BRITO et al., 2003), neste estudo foram utilizados apenas três. O conjunto de agrotóxicos avaliados neste trabalho já foi estudado por Nogueira (2008) no intervalo de concentração de 100 a 5000 ng mL⁻¹, apresentando boa relação linear. Para minimização dos custos e redução de tempo de análise decidiu-se trabalhar com somente três concentrações, 100 a 1000 ng mL⁻¹, sendo que os requisitos de linearidade foram garantidos.

O sistema de solventes n-hexano:acetato de etila na proporção 7:3 (v/v) apresentou melhores valores de recuperação das substâncias adicionadas. Desta forma, o método foi validado utilizando esse sistema como solução de dessorção.

Toda resina XAD-2 utilizada nos ensaios de recuperação foi reaproveitada. Após a realização do processo de extração das amostras fortificadas a resina utilizada foi colocada em um erlenmeyer e adicionados 20 mL de n-hexano:acetato de etila na proporção 7:3 (v/v). Posteriormente o erlenmeyer foi agitado por ultrassom por 60 minutos a 40 °C, seguido de

decantação de todo solvente. A resina foi mantida em estufa por um período de 30 minutos a 50 °C. A eficiência da limpeza foi acompanhada por análise cromatográfica mostrando total ausência dos agrotóxicos estudados. Assim nova fortificação foi realizada.

3.9.4 - Parâmetros do método avaliados

A partir da otimização do método, os seguintes parâmetros foram avaliados: limite de detecção e quantificação do método e do equipamento, linearidade, sensibilidade, exatidão, precisão, estabilidade da amostra, perdas de agrotóxico da resina XAD-2 durante a amostragem.

3.9.4.1 - Linearidade e sensibilidade do equipamento

A linearidade corresponde à capacidade do método em gerar resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em análise (RIBANI et al., 2004). Esse parâmetro pode ser avaliado pelo coeficiente de determinação da curva analítica.

A sensibilidade de um método indica sua capacidade de diferenciar duas concentrações próximas, com determinado nível de confiança (LANÇAS, 2004). Constitui o coeficiente angular da curva analítica.

Para a obtenção da curva analítica foi determinada primeiramente a faixa de trabalho. O intervalo escolhido foi 100 a 1000 ng mL⁻¹ sendo o limite mínimo próximo do limite de detecção do equipamento e o máximo cobrindo a faixa de concentração esperada para os agrotóxicos no ar. Para avaliação da sensibilidade e linearidade soluções padrões dos agrotóxicos estudados foram injetados nas condições cromatográficas estabelecidas, e curvas analíticas da resposta do detector em função da concentração foram construídas.

3.9.4.2 - Determinação do limite de quantificação e detecção do equipamento

O limite de quantificação do equipamento (LQE) e o limite de detecção do equipamento (LDE) foram estimados por meio das equações 1 e 2, respectivamente, utilizando os parâmetros da curva analítica da resposta do detector em função da concentração

(RIBANI, 2004), obtidas a partir da injeção de soluções padrão dos agrotóxicos nas condições cromatográficas otimizadas.

$$LQE = \frac{10 \cdot s}{S} \quad (1)$$

$$LDE = \frac{3 \cdot s}{S} \quad (2)$$

Em que:

s = desvio padrão da resposta, que pode ser a estimativa do desvio padrão do branco, da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação

S = é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica

3.9.4.3 - Determinação do limite de quantificação do método

O limite de quantificação do método (LQM) é definido como a menor concentração do analito, que pode ser quantificada na amostra, com exatidão e precisão.

Para análise de resíduos de agrotóxicos, o limite de quantificação do método corresponde ao menor nível de fortificação analisado com recuperação $\geq 70\%$, coeficiente de variação $\leq 20\%$ e que seja um valor igual ou maior que o limite de detecção ($LQM \geq LDM$) (THIER; ZEUMER, 1987; BRITO et al., 2003).

3.9.4.4 - Determinação do limite de detecção do método

O limite de detecção do método (LDM) corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser detectado, porém, não necessariamente quantificado como um valor exato (LANÇAS, 2004).

Foi estimado pelos experimentos de recuperação (THIER; ZEUMER, 1987; BRITO et al., 2003) mediante a regressão linear da reta ajustada da massa fortificada em função da massa recuperada. A equação da reta foi expressa pela equação:

$$y = ax + b \quad (3)$$

Em que:

y: valor estimado no ajuste para a concentração medida

x: nível de fortificação

a: coeficiente angular

b: coeficiente linear

Em seguida, calculou-se o desvio padrão combinado (S_{comb}), a partir do desvio padrão do menor nível de fortificação (s_A) e do desvio padrão do branco (s_B), fazendo:

$$S_{comb} = \sqrt{\frac{(m-1)s_A^2 + (n-1)s_B^2}{m+n-2}} \quad (4)$$

Em que:

S_{comb} : desvio padrão combinado

s_A : desvio padrão medidos no mais baixo nível de fortificação empregado no experimento

m: número de determinações efetuadas no menor nível de fortificação

s_B : desvio padrão das respostas das determinações do branco

n: número de determinações do branco

E por fim, calculou-se a estimativa do limite de detecção usando a expressão:

$$LDM = \frac{2 \cdot t_{n-1, 99\%} \cdot S_{com}}{S} \quad (5)$$

Em que:

LDM: limite de detecção do método

s_{comb} : desvio padrão combinado

S: sensibilidade

$t_{(n-1, 99\%)}$: t de Student unilateral, com n graus de liberdade e nível de confiança de 99%

3.9.4.5 - Avaliação da exatidão do método

A exatidão é o grau de concordância entre o valor real do analito na amostra e o estimado pelo processo analítico (BRITO et al., 2003) e pode ser determinada por material de referência certificado (MRC), comparação do método proposto com um método de referência, ensaios de recuperação ou estudos colaborativos.

Neste estudo, os ensaios de recuperação foram empregados para verificação da precisão e da exatidão, por indicar a quantidade de determinado analito recuperado no processo, em relação à quantidade real presente na amostra. Este é o método mais utilizado para análise de resíduos de agrotóxicos.

Para avaliação da exatidão foram feitas 30 determinações, sendo estas com 5 níveis de concentração e 6 réplicas em cada nível.

A quantidade percentual recuperada pelo processo foi calculada usando a fórmula:

$$\%Rec = \frac{m_D}{m_{AD}} * 100 \quad (6)$$

Em que:

%Rec: percentagem de recuperação dos agrotóxicos

m_D : massa (ng) do agrotóxico presente no extrato, determinada pela análise cromatográfica

m_{AD} : massa (ng) do agrotóxico adicionada à amostra

Métodos que analisam resíduos de agrotóxicos são considerados exatos quando os percentuais de recuperação se mantiverem na faixa entre 70 e 120% (THIER; ZEUMER, 1987).

Estatisticamente, uma das maneiras de se confirmar a exatidão do método é através do teste de hipótese, estabelecendo-se como hipótese nula (H_0): $Rec = 100\%$ e como hipótese alternativa (H_1): $Rec \neq 100\%$.

O valor de t experimental foi calculado de acordo com a Equação 7:

$$t_{exp} = \frac{(x_{rec} - \mu)\sqrt{n}}{s_{rec}} \quad (7)$$

Em que: x_{rec} é a média da recuperação do método, μ é o valor esperado (100%), n o tamanho da amostra (6) e s_{rec} o desvio padrão das médias da recuperação de cada nível de fortificação.

Aceita-se a hipótese nula quando $|t_{exp}|$ determinado for menor do que o t de Student tabelado, com (n-1) graus de liberdade e 99% de confiança.

3.9.4.6 - Avaliação da precisão do método

A precisão avalia a concordância entre as várias medidas efetuadas na mesma amostra. Pode ser determinada como desvio padrão, variância ou coeficiente de variação (CV) das diversas medidas efetuadas (BRITO et al., 2003).

Para este estudo a precisão foi expressa como coeficientes de variação, obtidos a partir dos valores referentes ao ensaio de recuperação. O CV é calculado pela seguinte equação:

$$CV\% = \frac{s}{M} \times 100 \quad (8)$$

Na qual: s = desvio-padrão das recuperações e M = média das recuperações

São considerados adequados para análise de resíduos de agrotóxicos CV iguais ou inferiores a 20% (THIER; ZEUMER, 1987).

3.9.4.7 - Avaliação da estabilidade dos princípios ativos adsorvidos à resina XAD-2

A estabilidade dos agrotóxicos foi avaliada fortificando-se a primeira porção da resina XAD-2 do cartucho (80 mg) em dois níveis de fortificação (menor - 30 ng e maior - 400 ng) dos agrotóxicos em estudo e mantidos durante 30 dias à temperatura de -5 °C. Após este período os compostos foram extraídos utilizando o procedimento analítico proposto.

3.9.4.8 - Avaliação de perdas dos agrotóxicos adsorvidos à resina XAD-2 durante a amostragem

Cartuchos de resina XAD-2 foram fortificados no nível mais alto (400 ng) para verificação de perdas dos agrotóxicos adsorvidos à resina durante a passagem de ar. Estes após a fortificação e total volatilização do solvente foram conectados à bomba de sucção de ar de baixo volume e a mesma foi mantida em funcionamento com as condições utilizadas para a coleta das amostras de ar. Este ensaio foi realizado em duplicata.

3.10 - Análise de resíduos de agrotóxicos em amostras de água de chuva

3.10.1 - Amostragem de água de chuva

As amostras de água de chuva foram coletadas no período de dezembro-2008 a junho-2009 nos mesmos pontos onde foram coletadas as amostras de ar. O coletor de água de

chuva compreende um conjunto constituído por um coletor, funil de aço inox com abertura de 30 cm de diâmetro, e um receptor, frasco de vidro âmbar com capacidade de quatro litros, Figura 16.



Figura 16 - Coletor de água de chuva.

Após cada evento de chuva, as amostras de água foram transferidas para frascos de vidro âmbar de 1 L e armazenadas em refrigerador a 4 °C até a realização da análise. O coletor e o receptor foram mantidos sempre limpos para garantir resultados confiáveis.

Neste estudo foram analisadas amostras de deposição úmida total. Não foram analisadas amostras de deposição seca porque as quantidades de agrotóxicos depositados via seca são normalmente muito pequenos em comparação com aqueles da deposição úmida (SIEBERS et al., 1991; DUBUS et al., 2000).

3.10.2 - Procedimento de extração

Os resíduos de agrotóxicos em amostras de água de chuva foram analisados pelo método de extração validado por Dores et al. (2006) utilizando C₁₈ (sílica porosa ligada a radicais octadecil) como fase sólida. A Figura 17 apresenta o esquema simplificado de extração de agrotóxicos da água de chuva para análise em CG/EM.

A fase sólida C₁₈ foi acondicionada em cartuchos de vidro utilizando 10 mL de metanol e 10 mL de água deionizada.

Uma alíquota de 500 mL de água de chuva foi inicialmente filtrada em membrana de fibra de vidro com poro de 0,47 µm e realizado o ajuste do pH na faixa de 6,5 a 7,5 pela adição de solução 0,01 mol L⁻¹ de NaOH ou HCl, sendo em seguida pré-concentrada no cartucho de C₁₈. Estes foram centrifugados por 5 minutos para retirar o excesso de água.

Os agrotóxicos foram eluídos adicionando-se porções de 10 mL de acetato de etila, 10 mL n-hexano:acetato de etila na proporção 7:3 (v/v) e 5 mL de hexano sobre o cartucho. O eluato foi filtrado em lã de vidro e 2 g de sulfato de sódio anidro, acrescentando-se mais 5 mL de hexano para garantir total extração dos resíduos do filtro.

Após a extração e adição de 5 gotas de tolueno, o eluato foi concentrado à quase seca em evaporador rotatório a 45 °C sob pressão de 270 mbar e rotação de 80 rpm.

O concentrado foi transferido para *vials* com capacidade de 1,5 mL e redissolvido em tolueno adicionando-se 100 µL de padrão interno fenantreno deuterado na concentração de 1,345 µg mL⁻¹.

A análise quantitativa dos agrotóxicos estudados foi realizada em cromatógrafo a gás com espectrômetro de massas.

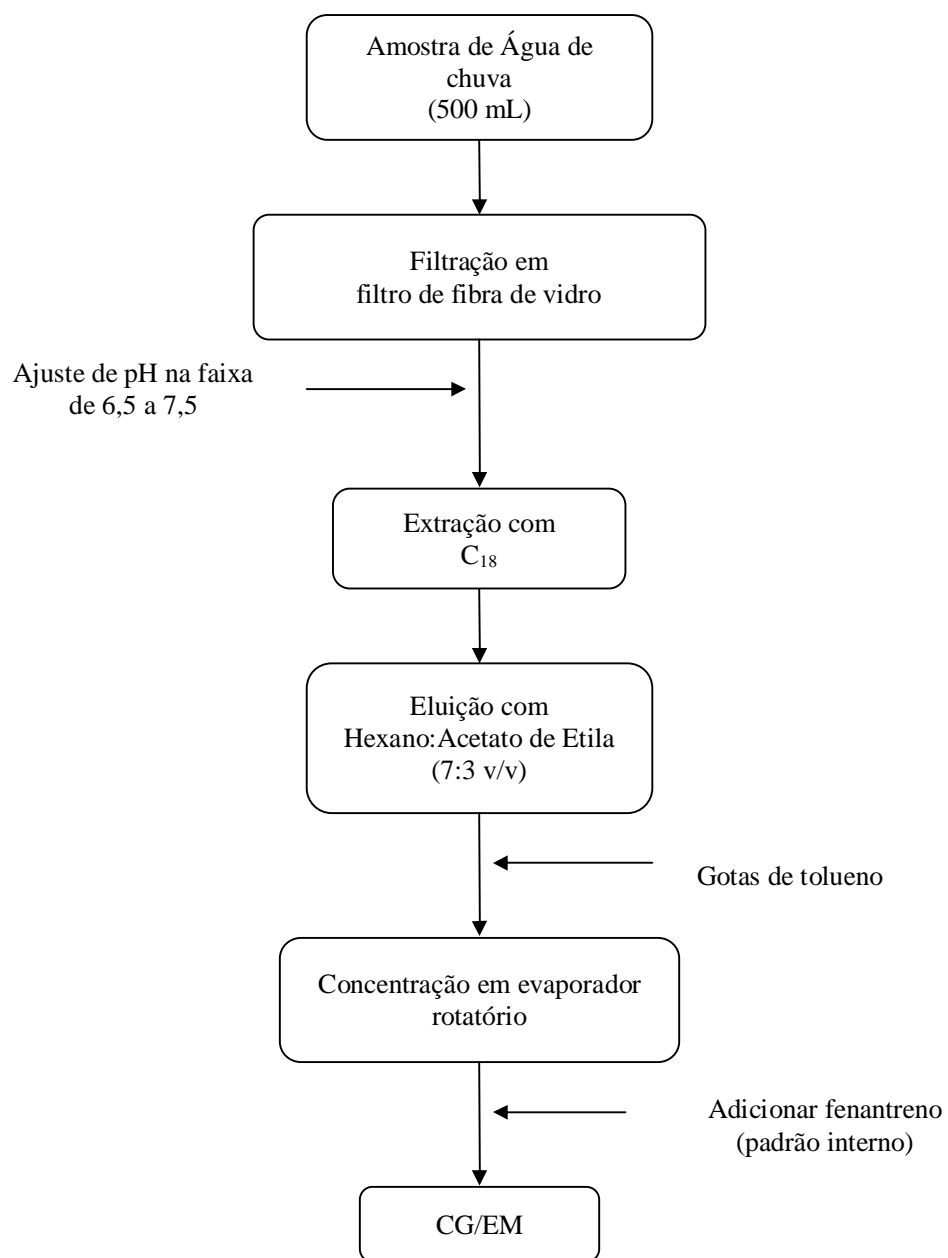
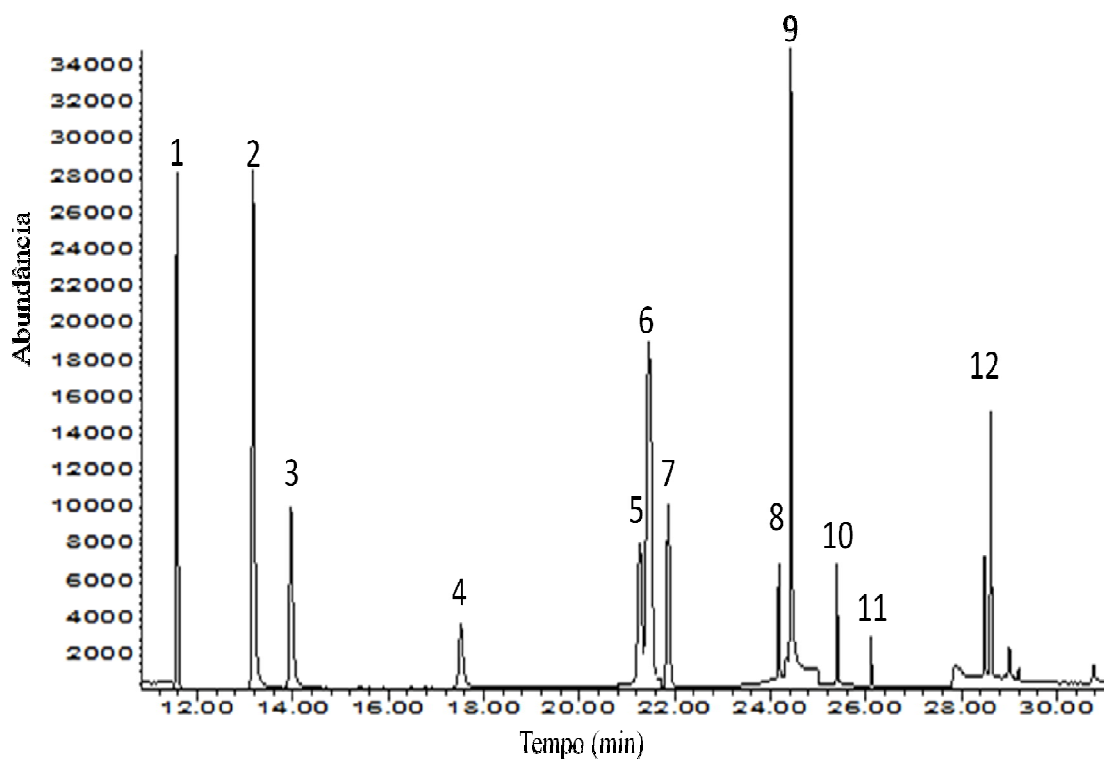


Figura 17 - Representação esquemática do procedimento de extração de resíduos de agrotóxicos em água de chuva para determinação por CG-EM.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Análise cromatográfica

Uma vez que, para a determinação da maior parte dos compostos analisados, é descrito na literatura o uso de cromatografia gasosa e cromatografia líquida (Tabela 4, item 2.2.7), a cromatografia gasosa com detector de massas foi escolhida por ser uma técnica sensível e eficiente, permitir o monitoramento dos íons e a confirmação da identidade da substância combinando tempo de retenção e espectro de massa. As condições cromatográficas utilizadas (descritas no item 3.6) resultaram em boa resolução cromatográfica (Figura 18).



1-Trifluralina, 2-Atrazina, 3-Fenantreno D-10 (Padrão Interno), 4-Metil paratiom, 5-Malationa, 6-Metolacloro, 7-Chlorpirifós, 8-Alfa endossulfam, 9-Flutriafol, 10-Beta endossulfam, 11-Sulfato de endossulfam, 12-Permetrina

Figura 18 - Perfil cromatográfico da mistura dos agrotóxicos estudados na concentração de 1000 ng mL^{-1} .

4.1.1 - Avaliação da linearidade e limites de detecção e quantificação do equipamento

Observou-se elevada relação linear, retas com inclinação de aproximadamente 45°, entre o intervalo de trabalho analisado e a resposta do detector. Coeficientes de determinação (r^2) satisfatórios foram obtidos para todos os agrotóxicos em estudo ($> 0,95$). As equações das curvas analíticas obtidas, assim como o intervalo de trabalho estão apresentadas na Tabela 7. As curvas analíticas para cada agrotóxico estudado estão apresentadas no Anexo A.

Tabela 7 - Equações das regressões lineares, coeficiente de determinação (r^2) para a relação entre a resposta do detector e a concentração dos analitos e limites de detecção (LDE) e quantificação do equipamento (LQE).

Agrotóxicos	Intervalo de trabalho (ng mL ⁻¹)	Equações da reta	Coeficiente de determinação (r^2)	LDE (ng mL ⁻¹)	LQE (ng mL ⁻¹)
Trifluralina	100-1005	$y = 0,250 x + 0,0301$	0,999	100	400
Atrazina	99-994	$y = 0,445 x + 0,0399$	1,000	100	300
Metil Paratimom	105-1005	$y = 0,0438 x + 0,0169$	0,953	500	1500
Malationa	107-1069	$y = 0,0997 x + 0,0291$	0,990	100	1100
Metolacloro	109-1086	$y = 0,577 x + 0,0656$	0,997	100	300
Clorpirifós	97-974	$y = 0,132 x + 0,0177$	0,997	100	400
α -endossulfam	100-1006	$y = 0,0378 x + 0,00586$	0,999	100	800
Flutriafol	100-1000	$y = 0,251 x + 0,0261$	1,000	100	300
β -endossulfam	101-1001	$y = 0,036 x + 0,00197$	0,999	100	300
¹ S-endossulfam	99-987	$y = 0,0398 x + 0,00397$	0,999	100	300
Permetrina	101-1015	$y = 0,288 x + 0,0103$	0,999	20	100

¹S-endossulfam: sulfato de endossulfam

A sensibilidade foi avaliada analisando os coeficientes angulares (inclinação da equação de regressão linear) das retas (Tabela 7) geradas por regressão linear na etapa de determinação da linearidade. De modo geral, os coeficientes angulares obtidos possuem a mesma ordem de grandeza e, considerando o intervalo de concentração avaliado, esses valores são coerentes, ou seja, pequenas variações na concentração geram variações nos sinais medidos suficientemente capazes de diferenciar duas concentrações próximas.

A cromatografia gasosa, por si só, é uma técnica analítica altamente sensível, e quando esta é acoplada ao espectrômetro de massas aumenta a especificidade tornando a identificação e a quantificação dos analitos muito mais precisas.

Os limites de detecção (LDE) e quantificação do equipamento (LQE) foram estimados utilizando os parâmetros da curva analítica, obtidas a partir da injeção de soluções padrão dos agrotóxicos analisados. Os valores obtidos (Tabela 7) são considerados satisfatórios, principalmente para o propósito das análises de resíduos de agrotóxicos em amostras de ar.

4.2 - Controle de qualidade

O procedimento analítico foi acompanhado por um rigoroso controle de qualidade. Foram realizadas análises em brancos para verificar a existência de interferentes durante a extração das amostras fortificadas, após o procedimento de limpeza da resina XAD-2, e amostra testemunha.

Como o local de estudo é altamente agrícola e encontra-se a aproximadamente 400 km do local onde as amostras foram analisadas, havia a possibilidade de contaminação das mesmas durante o período de armazenamento ou transporte. Com o objetivo de verificar vestígios indesejáveis que pudessem dificultar a identificação dos agrotóxicos analisados foram armazenados cartuchos de resina XAD-2 limpos junto com as amostras de ar em todos os pontos de coleta.

Os cromatogramas das análises em branco não apresentaram nenhum interferente no mesmo tempo de retenção dos agrotóxicos estudados, logo o método foi suficientemente seletivo. O Anexo B apresenta um cromatograma da mistura dos agrotóxicos analisados a 100 e 1000 ng mL⁻¹ e um cromatograma da amostra testemunha.

4.3 - Otimização do método

A otimização do método de análise dos agrotóxicos, selecionados neste estudo, em ar foi baseado em trabalhos apresentados na literatura (ROSA, 2003; NIOSH, 1994) e alguns trabalhos descritos na Tabela 4 (item 2.2.7).

O adsorvente XAD-2 foi selecionado considerando sua elevada capacidade de retenção de diversas classes de pesticidas (AULAGNIER et al., 2008). Para os ensaios de

recuperação utilizou-se 80 mg, que corresponde à massa de adsorvente contida na primeira sessão do cartucho de amostragem.

Dos três sistemas de solvente (n-hexano, n-hexano:diclorometano (1:1, v/v), n-hexano:acetato de etila (7:3, v/v)) testados para avaliar a eficiência da extração dos agrotóxicos adicionados à resina XAD-2, o que apresentou melhores valores de recuperação e coeficientes de variação foi n-hexano:acetato de etila 7:3 (v/v) (Tabela 8).

Tabela 8 - Sistemas de solventes avaliados como solvente de dessorção dos agrotóxicos da resina XAD-2.

Agrotóxico	Massa adicionada na resina (ng)	% Recuperação* (CV, %)		
		n-Hx:AcEt (7:3, v/v)	n-Hx:DCM (1:1, v/v)	n-Hx
Trifluralina	201,00	47 (20)	69 (17)	35 (9)
Atrazina	198,76	120 (7)	130 (29)	81 (26)
Metil Paratim	201,00	146 (14)	165 (11)	136 (3)
Malationa	213,84	107 (7)	105 (31)	67 (14)
Metolacoloro	217,18	90 (0)	90 (21)	63 (13)
Clorpirifós	194,82	75 (14)	63 (27)	46 (11)
α -Endossulfam	201,18	74 (8)	73 (22)	50 (11)
Flutriafol	200,00	74 (13)	62 (12)	45 (3)
β -Endossulfam	201,78	76 (20)	58 (23)	44 (1)
S-endossulfam ¹	197,34	82 (7)	85 (19)	59 (11)
Permetrina	203,01	111 (19)	100 (15)	78 (3)

*média de 2 repetições; ¹S-endossulfam: sulfato de endossulfam

Isto posto, avaliou-se o desempenho do método utilizando hexano:acetato de etila (7:3, v/v) com base nos parâmetros de validação exatidão e precisão, limite de detecção (LDM) e quantificação do método (LQM), e estabilidade dos agrotóxicos na resina XAD-2.

4.4 - Avaliação da eficiência do método extração

4.4.1 - Determinação da exatidão e precisão do método

A exatidão e a precisão do método foram avaliadas por estudo de recuperação, em cinco níveis de fortificação e seis repetições cada. A exatidão foi avaliada pelas porcentagens de recuperação e a precisão por meio do coeficiente de variação (CV). As porcentagens de recuperação, CV e o teste de hipótese estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultado dos ensaios de recuperação para cinco níveis de fortificação (n=6).

Agrotóxico	Nível de fortificação (ng)	Recuperação (%)			CV (%)	t _{calculado} (99%)
		Intervalo	¹ Média	s		
Trifluralina	30,15	92-99	97	0,7	2,5	2,62
	40,20	91-101	96	1,7	4,5	
	80,40	72-85	77	4,8	7,7	
	201,00	81-102	94	16,6	8,8	
	402,00	64-77	71	18,0	6,4	
Atrazina	29,81	96-110	103	1,5	4,9	1,81
	39,75	97-103	100	1,0	2,4	
	79,50	79-96	87	5,8	8,3	
	198,76	90-100	96	6,6	3,5	
	397,52	85-92	88	8,5	2,4	
M. Paratiom	30,15	163-166	165	0,4	1,1	2,64
	40,20	121-133	128	1,9	3,7	
	80,40	91-111	99	6,6	8,3	
	201,00	84-171	158	31,0	9,8	
	401,96	115-139	127	38,0	7,5	
Malationa	32,08	118-134	123	1,9	4,7	3,55
	42,77	105-127	120	3,6	6,9	
	85,54	90-110	101	6,9	8,0	
	213,84	113-137	126	17,5	6,5	
	427,68	89-119	108	45,0	9,7	

¹Média das recuperações

Tabela 9 - Resultado dos ensaios de recuperação para cinco níveis de fortificação (n=6) (cont.).

Agrotóxico	Nível de fortificação (ng)	Recuperação (%)			CV (%)	t _{calculado} (99%)
		Intervalo	¹ Média	s		
Clorpirifós	29,22	98-120	112	2,5	7,7	0,57
	38,96	100-112	108	2,0	4,9	
	77,93	81-95	89	4,8	7,0	
	194,82	101-109	106	6,7	3,2	
	389,64	95-99	97	6,1	1,6	
α -endossulfam	30,18	63-95	81	4,1	16,7	7,88
	40,24	75-93	83	2,8	8,3	
	80,47	66-84	76	6,2	10,1	
	201,18	85-93	90	5,7	3,2	
	402,36	81-90	85	12,0	3,5	
Flutriafol	30,00	81-94	84	1,5	5,9	0,54
	40,00	100-110	107	1,6	3,8	
	80,00	79-97	89	6,3	8,9	
	200,00	91-115	108	17,9	8,3	
	400,00	67-116	100	71,1	17,7	
Metolacoloro	32,58	97-116	111	2,5	7,0	0,94
	43,44	91-107	100	2,6	5,9	
	86,87	75-90	83	5,2	7,2	
	217,18	90-100	96	7,1	3,4	
	434,36	85-92	88	13,4	3,5	
β -endossulfam	30,27	75-87	82	1,2	4,7	5,20
	40,36	82-89	86	1,4	4,0	
	80,71	70-85	78	5,3	8,4	
	201,78	89-97	94	6,0	3,1	
	403,56	86-93	90	11,6	3,2	

¹Média das recuperações

Tabela 9 - Resultado dos ensaios de recuperação para cinco níveis de fortificação (n=6) (cont.).

Agrotóxico	Nível de fortificação (ng)	Recuperação (%)			CV (%)	t ^{calculado} (99%)
		Intervalo	¹ Média	s		
Sulfato de endossulfam	29,60	90-104	97	2,4	8,3	0,92
	39,47	89-108	99	2,6	6,7	
	78,94	80-94	88	4,9	7,1	
	197,34	97-111	107	10,1	4,8	
	394,68	87-104	97	24,7	6,4	
Permetrina	30,45	91-108	100	1,9	6,5	0,64
	40,60	96-101	98	0,8	1,9	
	81,20	77-100	88	7,6	10,7	
	203,01	112-133	120	14,1	5,8	
	406,02	100-125	109	36,0	8,1	

¹Média das recuperações

O método utilizado foi eficiente, preciso e exato, para os agrotóxicos estudados, exceto metil paratiom, uma vez que as porcentagens de recuperação estiveram na faixa entre 70 e 120% e os coeficientes de variação foram inferiores a 20% (Tabela 9), conforme recomendado por Thier e Zeumer (1987) para análise de resíduos de agrotóxicos.

A recuperação do metil paration não foi satisfatória, superior ao limite máximo recomendado (THIER; ZEUMER, 1987), entretanto, o coeficiente de variação foi menor que 20%. Isto indica que o método foi reprodutivo, ou seja, a precisão do método foi boa. A aplicação deste método para a análise desta substância pode gerar resultados sobreestimados, mas permite a análise qualitativa, uma vez que possui precisão.

No conjunto, os resultados obtidos estão de acordo com outros trabalhos apresentados na literatura para análise de agrotóxicos em ar. Na norma NIOSH (1994) são descritos valores de recuperação de 92 a 95% para os organofosforados contemplados neste estudo. As recuperações obtidas por Rosa (2003) também estão dentro desse intervalo de recuperação. Elflein et al. (2003) obtiveram recuperação para malationa, clorpirifós e permetrina na ordem de 98, 96 e 107%, respectivamente.

A recuperação média obtida por Aulagnier et al. (2008) foi $80 \pm 19\%$, para todos agrotóxicos avaliados neste trabalho, com exceção do flutriafol.

Para confirmar a exatidão do método, os resultados foram submetidos ao teste de significância, utilizando o Teste t de Student, com intervalo de 99% de confiança e 5 graus de liberdade. Segundo Amarante Júnior et al. (2002) este intervalo é o mais indicado em níveis de concentração mais baixos. O uso de um nível de confiança mais restrito (90 ou 95%) aumentaria a probabilidade de ocorrer erro tipo “falso negativo”, isto é, poder-se-ia rejeitar resultado que na realidade é verdadeiro.

Comparando o módulo dos valores de t_{calc} apresentado na Tabela 9, observou-se que a maior parte foi menor que o valor de t de Student tabelado (4,03), com 99% de confiança e 5 graus de liberdade, com exceção de alfa e beta endossulfam. Como $|t_{\text{calc}}| \leq t_{\text{tab}}$, aceita-se a hipótese nula (H_0), ou seja, não se pode afirmar com 99% de confiança que existam diferenças significativas entre o valor esperado e o encontrado, entre as recuperações obtidas e o valor esperado (100%), mostrando que o método é suficientemente exato.

Para os agrotóxicos α - e β -endossulfam o módulo de t_{calc} foi maior que t_{tab} , portanto rejeita-se a hipótese nula (H_0), indicando que existem diferenças significativas entre as recuperações obtidas e o valor esperado. Embora não satisfaça esse teste, o método é considerado exato, pois as recuperações estão compreendidas na faixa entre 70 e 120%.

4.4.2 - Determinação do limite de detecção e quantificação do método

Os LDM e LQM foram estimados pelos experimentos de recuperação e corrigidos para o volume de ar coletado, $0,96 \text{ m}^3$ (Tabela 10).

Os valores de limite de detecção do método estão entre 3,7 e 17,9 ng m^{-3} , e foram calculados considerando a sensibilidade do método, o desvio padrão do menor nível de fortificação e a análise do branco (THIER; ZEUMER, 1987). O limite de quantificação do método foi determinado como o menor nível de fortificação para o qual se obteve recuperação entre 70 a 120%, portanto, valores compreendidos entre 30,7 e 33,9 ng m^{-3} , e coeficiente de variação menor que 20%.

Em um estudo na Baía do Mississipi, Estados Unidos, Foremam et al. (2000) obtiveram limites de detecção para o clorpirifós, malationa e metil paratiom de 24, 58 e 35 pg m^{-3} , respectivamente. O volume semanal amostrado foi aproximadamente 850 m^3 usando bomba de alto volume, com vazão de $1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$, com interrupções.

Tabela 10 - Limites de detecção e quantificação do método.

Agrotóxico	LDM (ng m⁻³)	LQM (ng m⁻³)
Trifluralina	9,1	31,3
Atrazina	10,6	31,0
Metil Paratiom	3,7	31,4
Malationa	9,7	33,4
Metolacoloro	13,7	33,9
Clorpirifós	12,4	30,4
α -Endossulfam	17,9	31,4
Flutriafol	9,2	31,2
β -Endossulfam	9,0	31,4
Sulfato de endossulfam	12,0	30,7
Permetrina	9,4	31,6

Limites de quantificação para amostras atmosféricas entre 2,5 e 625 pg m⁻³ e limites de detecção entre 8 e 88 pg m⁻³ foram reportados por Scheyer et al. (2007) para os agrotóxicos avaliados neste trabalho, quando usado amostrador de ar de alto volume, que coleta quantidades grandes de ar, 10 a 1400 m³, aproximadamente, Tabela 4 (item 2.2.7).

Neste sentido, os valores de limites de detecção e quantificação do método determinados neste trabalho estão coerentes considerando o volume de ar coletado.

4.4.3 - Avaliação da estabilidade dos princípios ativos adsorvidos à resina XAD-2

A estabilidade das amostras foi avaliada por meio de fortificação de cartuchos no menor e maior nível, mantidos sob refrigeração (- 5 °C) durante um período de 30 dias. Este é o tempo máximo que as amostras ficaram armazenadas após a coleta e início das análises.

As Tabelas 11 e 12 apresentam o percentual de recuperação, desvio padrão e coeficiente de variação dos estudos de estabilidade realizados.

Tabela 11 - Percentual de recuperação, desvio padrão e coeficiente de variação da fortificação de 400 ng para avaliação da estabilidade dos agrotóxicos no cartucho utilizado na amostragem.

Agrotóxico	Massa Adicionada (ng)	Recuperação (%)			
		Intervalo	Média (n=2)	s	CV (%)
Trifluralina	402,0	52-60	56	23,1	10,2
Atrazina	397,5	58-70	64	31,9	12,5
M. Paratiom	402,0	68	68	0,3	0,1
Malationa	427,7	61-68	65	18,8	6,8
Metolacoloro	434,4	57-65	61	25,2	9,5
Clorpirifós	389,6	63-69	66	16,0	6,2
α -Endossulfam	402,4	56-64	60	21,9	9,1
Flutriafol	400,0	58-73	66	43,2	16,4
β -Endossulfam	403,6	62-68	65	18,3	7,0
S- endossulfam	394,7	49-72	61	65,1	27,2
Permetrina	406,0	65-79	72	40,6	13,9

Tabela 12 - Percentual de recuperação, desvio padrão e coeficiente de variação da fortificação de 30 ng para avaliação da estabilidade dos agrotóxicos no cartucho utilizado na amostragem.

Agrotóxico	Massa Adicionada (ng)	Recuperação (%)			
		Intervalo	Média (n=2)	s	CV (%)
Trifluralina	30,1	61-71	66	1,5	7,6
Atrazina	29,8	63-75	71	2,1	10,0
M. Paratiom	30,1	nd*	nd	nd	nd
Malationa	32,1	97-115	109	3,3	9,3
Metolacoloro	32,6	62-78	71	2,6	11,4
Clorpirifós	29,2	83-99	92	2,5	9,2
α -Endossulfam	30,2	48-63	55	2,2	13,4
Flutriafol	30,0	54-66	61	1,8	10,0
β -Endossulfam	30,3	42-55	49	2,0	13,6
S- endossulfam	29,6	60-70	66	1,6	9,8
Permetrina	30,5	64-76	71	1,8	8,6

nd: não detectado (<LD)

Os resultados indicam que, de maneira geral, a estabilidade dos agrotóxicos nas condições avaliadas é semelhante. No nível de fortificação superior, as recuperações foram mais baixas, possivelmente pela perda dos agrotóxicos por aderência nas paredes do cartucho de vidro, no momento da fortificação, ainda que tenha sido utilizado um volume pequeno (80 μL) de solução. Isso não foi notado durante a otimização do método de extração provavelmente porque as fortificações foram realizadas em tubos de ensaio, onde a resina se encontrava menos compactada que no cartucho, sendo possível uma melhor homogeneização e contato dos analitos com a resina.

Por outro lado, os valores de recuperação considerados adequados são estabelecidos em função da concentração do analito e, neste sentido quando as concentrações são muito baixas, como no caso das avaliadas neste estudo, os valores aceitos podem variar. Para concentração na ordem de ng m^{-3} e pg m^{-3} são aceitos intervalos de recuperação de 60 a 115% e 40 a 120%, respectivamente (AOAC, 1993).

Assim os valores de recuperação obtidos neste teste podem ser considerados apropriados e, portanto, as amostras podem ser armazenadas durante o período e a condição de temperatura avaliada, ou seja, 30 dias a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Entretanto, estes resultados mostram também que as análises devem ser realizadas o mais rapidamente possível dentro deste intervalo para minimizar as perdas.

4.4.4 - Avaliação de perdas dos agrotóxicos adsorvidos à resina XAD-2 durante a amostragem

Cartuchos contendo XAD-2 foram fortificados para verificação de perdas dos agrotóxicos adsorvidos à resina durante a passagem de ar, usando as mesmas condições de amostragem. A Tabela 13 apresenta o percentual de recuperação, desvio padrão e coeficiente de variação obtidos nesta avaliação.

O percentual de recuperação variou de 67 a 88%, e o CV foi menor que 20% para todos os agrotóxicos, exceto para trifluralina, cuja recuperação foi de somente 37%. A baixa recuperação para trifluralina pode ter sido devida a sua maior volatilidade ($P_v = 9,5\text{ mPa}$; Tabela 3 - item 2.2.6) quando comparada com os demais compostos estudados.

Tabela 13 - Percentual de recuperação, desvio padrão e coeficiente de variação do teste para avaliação de perdas dos agrotóxicos da resina XAD-2 durante a amostragem.

Agrotóxico	Massa Adicionada (ng)	Recuperação (%)			
		Intervalo	Média (n=2)	s	CV (%)
Trifluralina	401,9	36-39	37	7,0	4,6
Atrazina	397,5	67-73	70	16,1	5,8
M. Paratiom	402,0	81-88	85	19,9	5,8
Malationa	427,7	83-89	86	19,7	5,3
Metolacoloro	434,4	69-73	71	14,0	4,5
Clorpirifós	389,6	70-77	74	18,0	6,3
α -Endossulfam	402,4	67-73	70	16,6	5,9
Flutriafol	400,0	65-68	67	9,8	3,7
β -Endossulfam	403,6	75-79	77	10,5	3,4
¹ S-endossulfam	394,7	88-89	88	3,8	1,1
Permetrina	406,0	75-80	77	15,6	5,0

¹S-endossulfam: sulfato de endossulfam

Os resultados obtidos neste teste são considerados adequados e indicam que o tempo de amostragem, oito horas, o fluxo de 2 L min⁻¹ juntamente com o método de extração dos agrotóxicos da resina XAD-2, utilizando agitação por ultrassom, é uma alternativa simples, rápida e eficiente para análise quantitativa dos nove agrotóxicos avaliados neste estudo em ar atmosférico, exceto metil paratiom e trifluralina, quando comparado com aqueles métodos apresentados na Tabela 4 (item 2.2.7) que em sua maioria empregam extração por soxhlet, técnica que exige extração demorada e maior consumo de solvente do que a proposta neste trabalho.

A resina XAD-2 também é apropriada para a análise quantitativa desses agrotóxicos, principalmente para retenção de agrotóxicos organoclorados, fato esse verificado no estudo desenvolvido por Dobson et al. (2006), especialmente para α - e β -endossulfam. Apesar de terem baixa volatilidade, foram detectados em níveis acima do limite de quantificação no estudo de Dobson et al. (2006).

4.5 - Determinação da concentração de agrotóxicos nas amostras de ar

O procedimento analítico descrito anteriormente foi aplicado para analisar sete agrotóxicos (atrazina, malationa, metolacloro, clorpirifós, α - e β -endossulfam, sulfato de endossulfam, flutriafol e permetrina) em amostras de ar, coletadas em quatro pontos localizados na zona urbana e rural no município de Lucas do Rio Verde. Um total de 61 amostras de ar foram coletadas entre dezembro de 2008 e junho de 2009. A Tabela 14 especifica os agrotóxicos encontrados e as respectivas datas de amostragem de ar atmosférico. Nas demais datas de coleta não foram detectados agrotóxicos.

Tabela 14 - Agrotóxicos detectados nas amostras de ar (ng m^{-3}).

Local de Coleta	Data de coleta	Agrotóxicos detectado
Fundação Rio Verde (Rural 1)	19/02/09	¹ α -endossulfam – <LQM
	05/03/09	² Atrazina – <LQM
	19/03/09	Atrazina <LQM
	27/03/09	α -endossulfam – <LQM
Escola Dom Bosco (Urbano)	03/12/08	α -endossulfam – <LQM
	22/01/09	α -endossulfam – <LQM
	05/02/09	α -endossulfam – <LQM
Centro Tecnológico de Formação Profissional (Periferia)	12/02/09	α -endossulfam – <LQM
	19/02/09	α -endossulfam – <LQM
	26/02/09	α -endossulfam – <LQM Atrazina - <LQM
Comunidade São Cristóvão (Rural 2)	03/12/08	³ β -endossulfam - <LQM
	05/02/09	α -endossulfam - <LQM
	19/02/09	Atrazina - <LQM
	26/02/09	α -endossulfam – <LQM

¹LQM - $31,4 \text{ ng m}^{-3}$

²LQM - $31,4 \text{ ng m}^{-3}$

³LQM - $31,0 \text{ ng m}^{-3}$

Dentre os agrotóxicos estudados, somente atrazina, α - e β -endossulfam foram encontrados nas amostras de ar acima do limite de detecção do método, mas inferior ao limite

de quantificação. O sinal foi identificado visualmente no cromatograma, mas não foi quantificado.

O β -endossulfam foi identificado apenas em uma das coletas em um dos pontos localizado na área rural. O isômero α - foi o mais frequentemente detectado, totalizando 16% das amostras analisadas. A maior frequência de detecção do isômero α - pode ser atribuída ao fato de que o β -endossulfam é menos estável e se converte em seu isômero α - no ambiente após a aplicação (YAO et al., 2006; AULAGNIER et al., 2008).

Endossulfam é largamente utilizado em lavoura de milho e soja e tem sido detectado em amostras de ar em diversos países. No trabalho realizado por Yao et al. (2006) este inseticida foi detectado em todas as amostras de ar analisadas, com concentração para α - e β - de 5710 e 1960 pg m^{-3} , respectivamente. Alegria et al. (2006) obtiveram concentrações variando de 367 e 287 pg m^{-3} no México. Níveis de endossulfam entre 49 e 564 pg m^{-3} e média de 261 pg m^{-3} foram observados por Gouin et al. (2008) em amostras gasosas coletadas na Costa Rica. No trabalho desenvolvido no Canadá por Daly et al. (2007) foi detectada concentrações superiores a 100 pg m^{-3} .

A atrazina foi detectada nos pontos localizados na periferia da cidade e na área rural na Fundação Rio Verde que é uma área experimental, na qual podem ocorrer aplicações em frequências e concentrações diferentes das usadas pelos agricultores, logo este resultado não é representativo do uso comum deste herbicida. Este agrotóxico foi detectado em algumas amostras de ar no estudo realizado por Yao et al. (2006). A média mensal observada foi relativamente baixa, 51 pg m^{-3} . Coupe et al. (1998) encontraram concentrações máximas de 3 ng m^{-3} em área urbana e 19 ng m^{-3} em áreas rurais.

Endossulfam e atrazina foram detectados nas amostras de ar coletadas na época de maior aplicação, compreendido nos meses de dezembro a março. As quantidades pulverizadas foram de 0,5 e 2,0 L ha^{-1} , respectivamente, em lavouras de soja e milho. A atrazina foi pulverizada apenas uma vez na plantação de milho e o endossulfam três vezes, sendo uma vez na soja e duas vezes no milho (Anexo C).

Dos dois agrotóxicos detectados nas amostras de ar, endossulfam apresentou a maior frequência de detecção possivelmente pelas quantidades aplicadas e também por possuir pressão de vapor (0,83 mPa) alta em comparação com a atrazina (0,039 mPa), o que justifica uma maior tendência a volatilizar-se. De modo geral, as concentrações de atrazina encontradas em amostras atmosféricas são baixas por consequência da pequena pressão de vapor (SCHEYER et al., 2007). Entretanto, esse foi o herbicida mais concentrado nas amostras de água de chuva, coletadas nos mesmos pontos de amostragem de ar. Isto se deve à sua maior afinidade pela fase aquosa do ar por possuir baixa constante de Henry ($1,20 \times 10^{-7}$) e

elevada solubilidade (35 mg L^{-1}) em água. Assim que o agrotóxico é volatilizado no ar, eles são reparticionados nas fases aquosa, gasosa e particulado de acordo com propriedades físicas e químicas, principalmente a contante de Henry e a pressão de vapor (DOBSON et al., 2006). O endossulfam possui baixa solubidade em água ($0,32 \text{ mg L}^{-1}$) e constante de Henry ($3,29 \times 10^{-4}$) superior à da atrazina, portanto, é mais favorável a dispersão desse agrotóxico para outras regiões do que sofrer deposição úmida (DUBUS et al., 2000).

Fatores como diluição e condições meteorológicas podem ter contribuído para a não quantificação desses agrotóxicos nas amostras de ar.

A diluição dos agrotóxicos na atmosfera é indicada como um fator importante que contribui para detecção de baixas concentrações em ambientes abertos (DOBSON et al., 2006). Segundo a literatura, as maiores concentrações são detectadas em ambientes fechados, cerca de 10 a 100 vezes as encontradas na atmosfera de ambientes abertos (LEWIS; MACLEOD, 1982), cujas concentrações são da ordem de $0,1$ a 10 ng m^{-3} (DOBSON et al., 2006). No estudo realizado por Rosa (2003), os níveis médios de organofosforados foram maiores para as amostras coletadas dentro das residências do que aquelas coletas nas proximidades das lavouras.

Os agrotóxicos volatilizados na atmosfera podem sofrer deposição úmida. As concentrações de atrazina e endossulfam nas amostras de ar não atingiram o limite de quantificação do método provavelmente por terem sido precipitados com a chuva. O período de detecção desses agrotóxicos coincidiu com as chuvas mais intensas em Lucas do Rio Verde entre os meses de dezembro, fevereiro e abril, cujas médias mensais foram de 241,7, 313,0 e 208,9 mm, respectivamente (Figura 19).

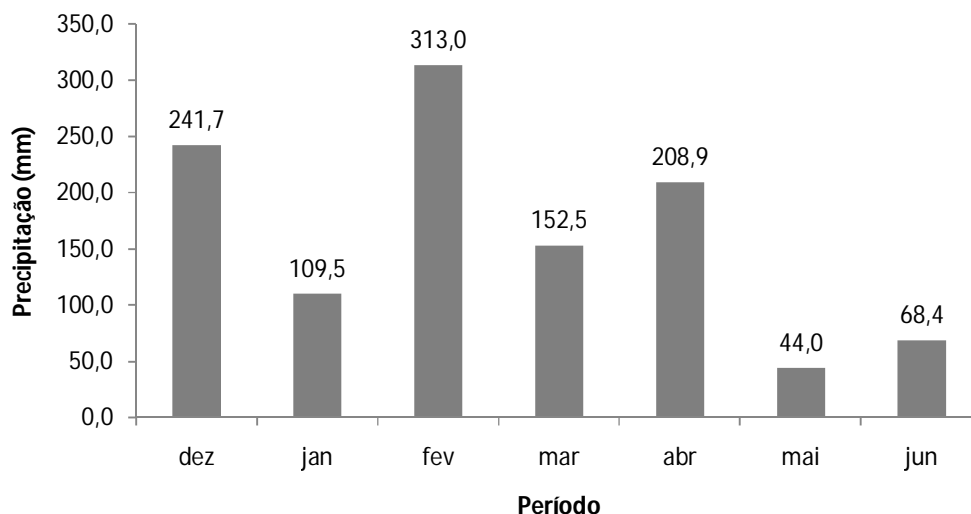


Figura 19 - Precipitação mensal no período de dezembro-2008 a junho-2009.

Somam-se à pluviosidade as elevadas temperaturas. No período de amostragem, as temperaturas diárias do ar em Lucas do Rio Verde se mantiveram na faixa de 12 a 35 °C com médias mensais oscilando de 23,6 a 26 °C (Figura 20). As temperaturas mais elevadas ocorreram em janeiro e março. A velocidade do vento diária variou de 0 a 6,8 km h⁻¹, com médias mensais variando de 1,1 a 3,1 km h⁻¹ (Figura 21). A direção norte foi predominante no período. Esses fatores colaboram para a degradação fotoquímica, reduzindo a meia-vida do agrotóxico no ar, bem como provocando a dispersão dos mesmos para regiões longínquas (HAPEMAN et al., 2003; GIL; SINFORT, 2005; VAN PULL et al., 1999).

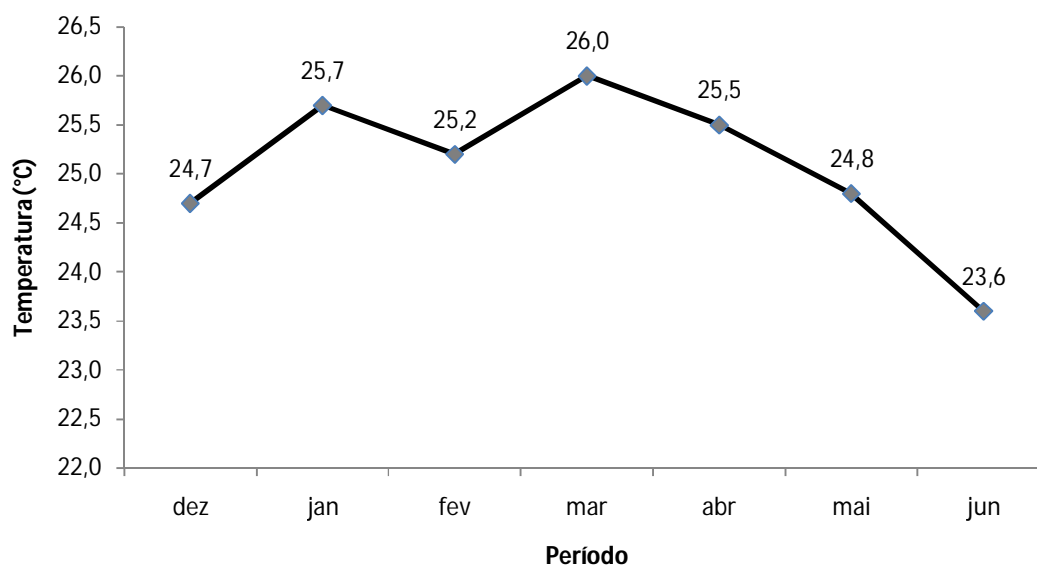


Figura 20 - Temperatura média no período de dezembro-2008 a junho-2009.

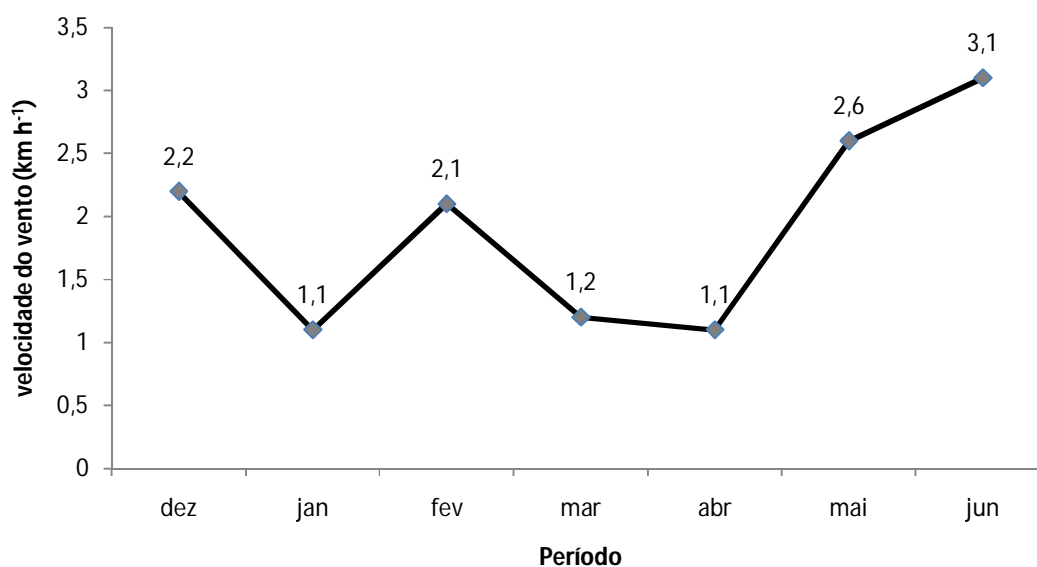


Figura 21 - Velocidade do vento (média mensal) no período de dezembro-2008 a junho-2009.

Os agrotóxicos flutriafol, malationa e metolacloro foram detectados nas amostras de água de chuva. A deposição úmida destes agrotóxicos é favorecida pelas elevadas solubilidades (130, 148 e 530 mg L⁻¹, respectivamente) em água e baixas constantes de Henry (6,76x10⁻¹², 4,80x10⁻⁵ e 4,13x10⁻⁷, respectivamente). Essas propriedades associadas às condições meteorológicas como pluviosidade, temperatura e ventos, e baixas concentrações atmosféricas podem ter colaborado para a não detecção desses agrotóxicos nas amostras de ar.

Scheyer et al. (2006) afirmam que a detecção de agrotóxico na atmosfera exige uma boa estabilidade e alta volatilidade para que eles permaneçam no ar, e de acordo com o mesmo estudo, dos agrotóxicos investigados, os herbicidas alacloro, atrazina, diflufenicam, metolacloro e trifluralina são os mais frequentemente detectados em amostras atmosféricas.

Os agrotóxicos encontrados com maior frequência em amostras gasosas no estudo realizado por Aulagnier et al. (2008) foram trifluralina, metolacloro e captana, com concentrações médias variando de 4 pg m⁻³ a 8 ng m⁻³, e estes foram relacionados a cultivos de milho e soja, as duas principais culturas da região estudada, destacando que as principais fontes provêm de aplicações locais. Alguns dos agrotóxicos detectados no ar foram encontrados em amostras de precipitação, mostrando que a deposição úmida pode ocorrer e que têm um impacto sobre os ecossistemas aquáticos.

No Brasil ainda são escassos os estudos de investigação da presença de agrotóxicos em ar atmosférico. Tem-se conhecimento de apenas um trabalho realizado no município de Nova Friburgo, Rio de Janeiro (ROSA, 2003). Nesse estudo avaliou-se a presença de oito organofosforados (metil paraoxon, fenitroton oxon e fenitroton, metil paration, malation, clorpirifos, metil azinfos e paraoxon) em ar interior e exterior de residências localizadas próximo a área de cultura, utilizando bomba de sucção de ar de baixo volume com fluxo constante de 2 L min⁻¹ durante 2 horas, e cartucho XAD-2. As concentrações dos agrotóxicos encontrados variaram de 0,02 a 0,5 µg m⁻³.

O conhecimento dos níveis de agrotóxico nas diferentes matrizes ambientais é muito importante, pois pode ser usado para avaliar os riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Este estudo é inédito no estado de Mato Grosso, e apresenta uma análise prévia de alguns dos compostos usados na agricultura nacional.

4.6 - Determinação da concentração de agrotóxicos nas amostras de água de chuva

As amostras de água de chuva foram coletadas nos mesmos pontos e no mesmo período de amostragem das amostras de ar, no município de Lucas do Rio Verde. Foram analisadas 39 amostras de água de chuva e, em 69% destas apresentaram resíduos de agrotóxicos detectáveis.

Entre os agrotóxicos estudados, foram encontrados atrazina, malationa, metolacoloro, alfa endossulfam e flutriafol. Metil paratiom e beta endossulfam foram encontrados somente em um ponto localizado na área urbana. As concentrações detectadas variaram de 0,05 a 4,90 $\mu\text{g L}^{-1}$, e os que apresentaram maiores frequências de detecção foram malationa, atrazina e endossulfam. Os agrotóxicos com suas respectivas concentrações por ponto de coleta e frequência de detecção, encontrados em água de chuva, estão discriminados na Tabela 15.

O herbicida mais concentrado na água de chuva na região de Lucas do Rio Verde foi a atrazina, sendo detectada em todos os pontos de amostragem. As concentrações máximas para esse agrotóxico foram medidas durante os períodos de aplicações intensivas entre os meses fevereiro/março/abril e de maiores intensidades pluviométricas (Figura 19), e este possivelmente é o motivo para a baixa detecção nas amostras de ar. Nesse período foram registradas também as maiores temperaturas médias do ar (Figura 20) induzindo maior volatilização durante e após as pulverizações.

No ponto de amostragem localizado na Fundação Rio Verde foi encontrada a maior concentração de atrazina (Tabela 15, Figura 22). Como já mencionado, esta é uma área experimental e as pulverizações ocorrem em frequências e concentrações distintas das utilizadas pelos agricultores. No entanto, é uma informação importante para o controle dos ensaios realizados pela instituição, para não tornar esse local uma fonte pontual de contaminação. O ponto de amostragem que apresentou maior frequência de detecção (44%) foi a área urbana (Dom Bosco). Neste local foi observada também concentração superior à área rural (São Cristóvão - 30 km a oeste da cidade). Isso provavelmente foi devido ao transporte desse herbicida da região de São Cristóvão para o centro urbano, uma vez que a direção predominante do vento nos dias das amostragens foi no sentido nordeste.

Tabela 15 - Intervalo de concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) por ponto de coleta e frequência de detecção (%) dos agrotóxicos analisados em amostras de água de chuva, no município de Lucas do Rio Verde, entre os meses dezembro-2008 a junho-2009.

Agrotóxico	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) (Frequência de detecção, %)			
	São Cristóvão	Fundação Rio Verde	Dom Bosco	CETEC
Trifluralina	nd*	nd	nd	nd
Atrazina	nd-1,11 (25)	nd-3,82 (35)	nd-1,87 (44)	nd-0,27 (40)
M. Paratiom	nd	nd	nd-4,9 (17)	nd
Malationa	nd	nd-0,16 (50)	nd-0,44 (33)	nd-0,32 (20)
Metolacloro	nd	nd-0,12 (25)	nd-0,20 (17)	nd
Clorpirifós	nd	nd	nd	nd
α -Endossulfam	nd-0,4 (37)	nd-0,39 (35)	nd-0,52 (17)	nd
Flutriafol	nd	nd-0,06 (25)	nd-0,05 (22)	nd
β -Endossulfam	nd	nd	nd-0,44 (39)	nd
¹ S-endossulfam	nd	nd	nd	nd
Permetrina	nd	nd	nd	nd

*nd - não detectado (<LD); ¹S-endossulfam: sulfato de endossulfam

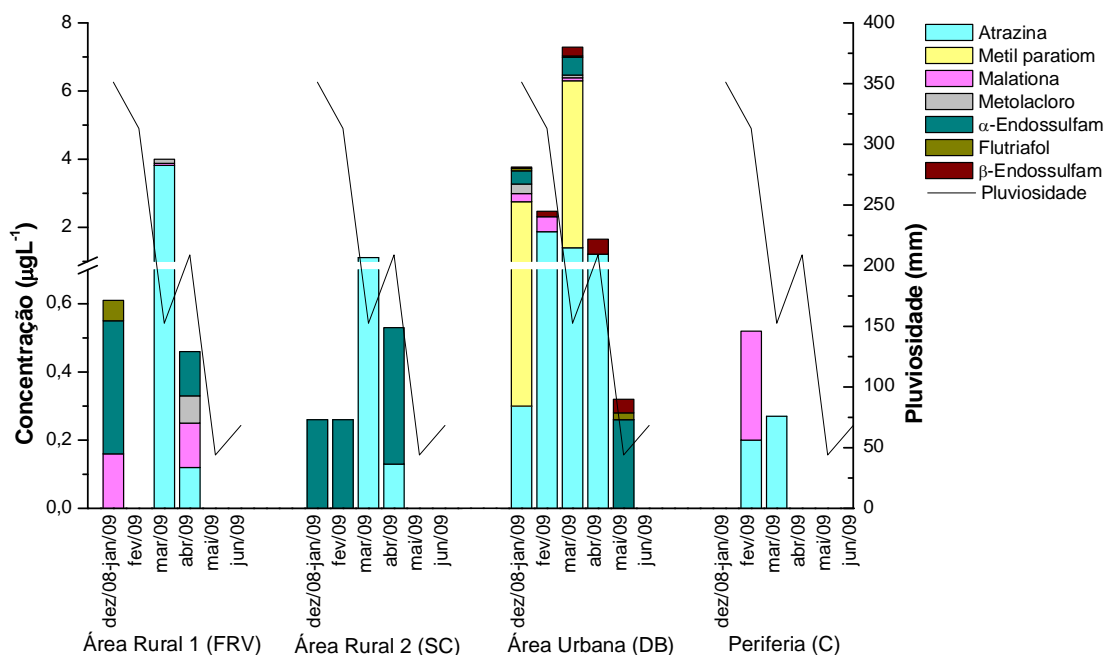


Figura 22 - Precipitação e concentração dos agrotóxicos detectados nas amostras de água de chuva (FRV: Fundação Rio Verde; SC: Comunidade São Cristóvão; DB: Escola Estadual Dom Bosco; C: Centro Tecnológico de Formação Profissional).

Por suas características químicas como baixa reatividade, alta mobilidade e solubilidade, a atrazina pode sofrer deposição atmosférica, escoamento superficial ou lixiviação e permanecer no solo e em água superficial e subterrânea por períodos longos (COUTINHO et al., 2005). Resíduos de atrazina e seu metabólito desetilatrazina (DEA) foram detectados por Dores et al. (2006) em amostras de água superficial (0,156 e 0,206 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) e subterrânea (0,063 e 0,078 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) na região de Primavera do Leste, MT. Concentrações entre 0,6 e 2,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ também foram detectadas na bacia do rio Corumbataí por Armas et al. (2007), e de 0,19 a 0,63 $\mu\text{g L}^{-1}$ na microbacia de Agudo, RS, por Bortoluzzi et al. (2006).

Endossulfam foi pulverizado nas lavouras de soja e milho entre dezembro e abril, de forma terrestre e aérea (Anexo C). As concentrações máximas detectadas dos isômeros α - e β - nas amostras de água de chuva foram de 0,39 e 0,52 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Essas concentrações foram superiores às encontradas por Nogueira (2008), entretanto as frequências de detecção foram bem menores quando comparadas com esse estudo.

Considerando o total de amostras de água de chuva coletada, o endossulfam foi detectado em 23% das amostras. A atrazina, por outro lado, foi mais frequentemente detectada (35%). Essa diferença de comportamento entre esses dois agrotóxicos pode ser explicada pela constante de Henry e solubilidade em água. Endossulfam apresenta constante de Henry moderada ($3,29 \times 10^{-04}$) e solubilidade (0,32 mg L^{-1}) baixa, ao contrário, a atrazina apresenta baixa constante de Henry ($1,2 \times 10^{-07}$) e uma boa solubilidade em água (35 mg L^{-1}), portanto endossulfam possui baixa afinidade com a fase aquosa enquanto que a precipitação da atrazina é favorecida.

Em alguns dias de amostragem de ar e água de chuva houve coincidência de detecção de atrazina e α -endossulfam, Figuras 23 e 24, demonstrando a deposição úmida dos mesmos.

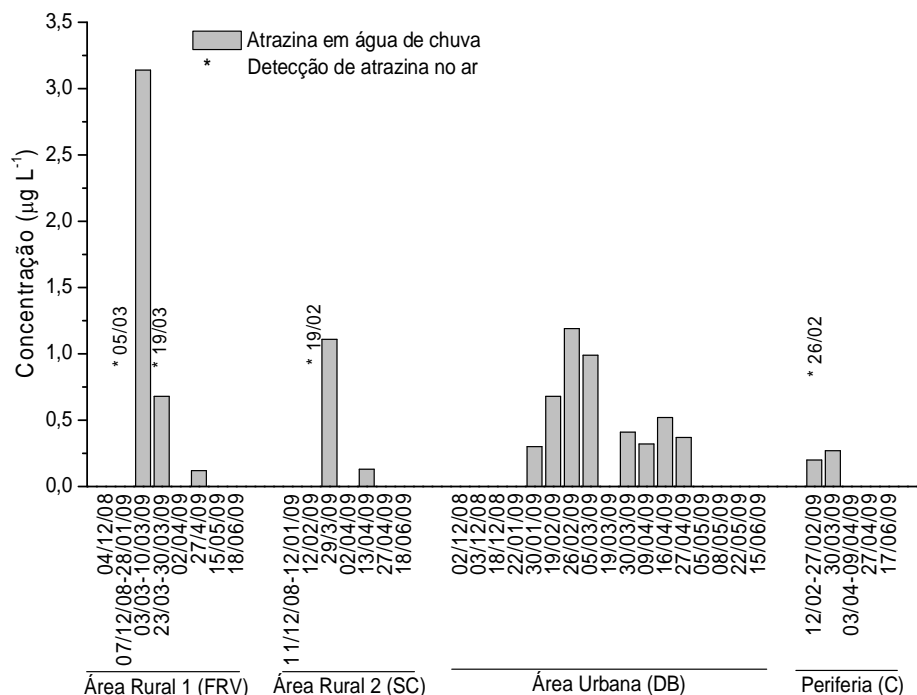


Figura 23 - Concentrações de atrazina por ponto de coleta em amostras de ar e água de chuva.

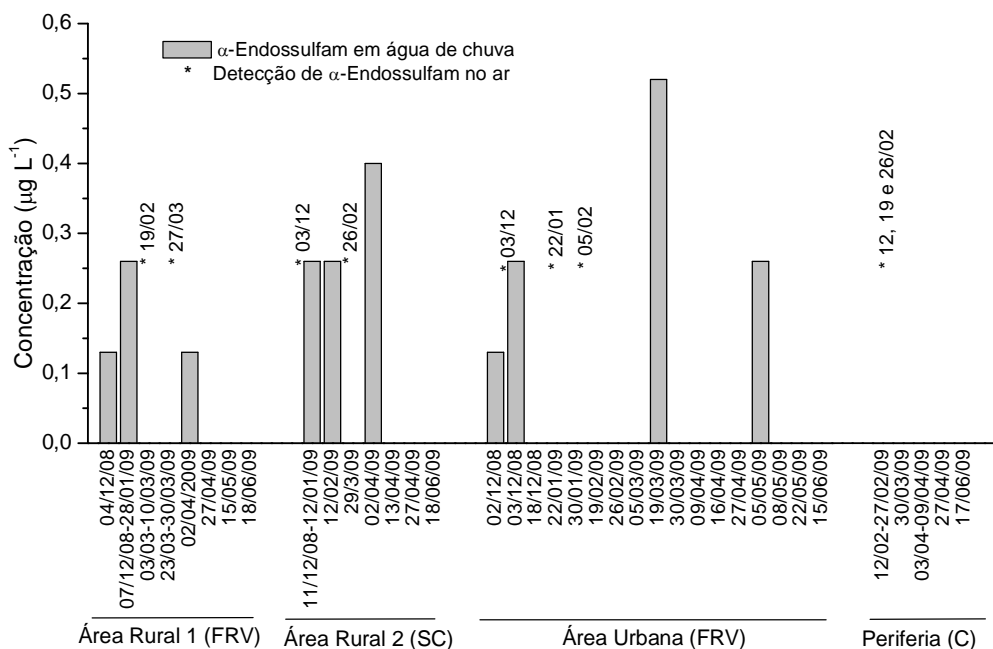


Figura 24 - Concentrações de α -endossulfam por ponto de coleta em amostras de ar e água de chuva.

O metil paratiom foi detectado em apenas duas amostras coletadas na área urbana (Dom Bosco) e foi o agrotóxico encontrado com concentração mais elevada. Na entrevista (Anexo C) realizada com agricultores da região de Lucas do Rio Verde não foi mencionado a

utilização desse agrotóxico, no entanto, dados do Instituto de Defesa Agropecuária (INDEA) indicam consumo de mais de 90 mil litros de produto formulado desse inseticida no ano de 2007 no município. Provavelmente ocorreu um evento de chuva logo após a aplicação em lavouras próximas do local de coleta. Apesar da baixa frequência de detecção (17%) esse pico de concentração é um alerta do uso incorreto deste agrotóxico principalmente nas adjacências do local de coleta, uma escola.

Também não foi citada a utilização dos agrotóxicos malationa, metolacloro e flutriafol na entrevista com os agricultores. Apesar dos três agrotóxicos serem altamente solúveis em água, de modo geral as concentrações detectadas foram baixas, possivelmente por terem sido pouco pulverizado na região, ser resultado de transporte atmosférico de lavouras mais distantes do local de amostragem ou por possuir pressão de vapor baixa, com exceção do metolacloro, o que induz uma menor volatilização.

Nogueira (2008) realizou amostragem de água superficial, subterrânea e pluvial no mesmo município em três dos quatro pontos de coleta do presente estudo, na área urbana e nos dois pontos da área rural. A autora encontrou os mesmos agrotóxicos detectados neste estudo, juntamente com endossulfam sulfato, clorpirifós, cipermetrina e monocrotofós. As concentrações detectadas variaram de 0,01 a 1,14 $\mu\text{g L}^{-1}$. O composto que apresentou maior concentração nesse estudo foi a atrazina (1,14 $\mu\text{g L}^{-1}$) em uma amostra coletada na Fundação Rio Verde.

Laabs et al. (2002) investigou a presença de 32 agrotóxicos em amostras de sedimento, água superficial e de chuva no Pantanal Mato-grossense. Das 91 amostras de água de chuva analisadas foram identificados agrotóxicos em 87%, com concentrações variando de 0,01 a 27,6 $\mu\text{g L}^{-1}$. Dentre os agrotóxicos investigados pelos autores os que apresentaram maiores frequências de detecção foram atrazina, simazina, ametrina, alacloro, metolacloro, trifluralina e endossulfam (especialmente beta-endossulfam e sulfato de endossulfam).

Esses resultados refletem o uso intenso de agrotóxicos nas lavouras do estado de Mato Grosso. Ainda que a Portaria 375 do CONAMA de 2005 e a Portaria 518/ MS/2004 não estabeleçam limites máximos de resíduos de agrotóxicos em águas de chuva, a presença dessas substâncias neste recurso é preocupante, uma vez que, contaminam as águas superficiais e subterrâneas, podendo causar danos à saúde humana e animais.

Todos os agrotóxicos detectados na área agrícola foram também detectados nas amostras coletadas na área urbana (Dom Bosco) com concentração superior à área rural, embora se esperasse maior frequência de detecção na Comunidade São Cristóvão, por ser cercado de lavouras. Apesar do amostrador de água, na área urbana, ter sido instalado num

ambiente ventilado pode ter acontecido o confinamento dos agrotóxicos e conseqüentemente aumento da concentração.

Da mesma maneira ocorreu no ponto de amostragem localizado na periferia (CETEC), no qual foram encontrados apenas dois agrotóxicos: atrazina e malationa. Esse resultado pode ser explicado pelas condições climáticas da região. No período de maior detecção predominou ventos nas direções norte, noroeste, nordeste, sudoeste e sudeste, transportando os agrotóxicos para a área urbana.

Van Dijk e Guicherit (1999) relataram contaminação por agrotóxicos de águas pluviais em regiões onde eles não são usados. Isso demonstra a potencialidade do transporte e, conseqüentemente, a contaminação dos ecossistemas longe do local de sua aplicação.

Enfim, os resultados obtidos neste estudo representam o uso intenso de agrotóxico no município de Lucas do Rio Verde e suscitam grande preocupação porque os agrotóxicos detectados possuem distintos níveis de toxicidade, alguns têm potencial de bioacumulação ao longo da cadeia alimentar, persistencia no ambiente, e como comprovado, pelas elevadas concentrações detectadas nas amostras coletadas na área urbana quando comparada com as encontradas nas amostras coletadas na área agrícola, podem ser transportados e depositados em regiões distantes, de acordo com as condições atmosféricas como: vento, temperatura, diferença de pressão e precipitação.

4.7 - Conseqüências aos recursos hídricos da dispersão de agrotóxicos

A ocorrência de agrotóxico na atmosfera e sua subsequente deposição tem sido cada vez mais investigada em países europeus, desde a década de 90 (DUBUS et al., 2000). No Brasil, ainda são raros os estudos da presença de agrotóxico no ar e sua relação com a água de chuva, embora, esta seja uma forma muito simples e barata para a avaliação espacial e temporal da contaminação atmosférica por agrotóxico (SCHEYER et al., 2007).

Esses estudos são pertinentes e fundamentais para discussão das implicações do potencial de impacto ambiental e a possibilidade de prever a deposição e o transporte de longa distância. No entanto, ainda existem dificuldades em estabelecer métodos para a extração e determinação de quantidades traços de agrotóxicos principalmente devido às distintas propriedades químicas e físicas dos compostos, que são estimadas para as condições de clima temperado. Associadas a estas, estão as condições meteorológicas como umidade, ventos, temperatura e radiação solar que influenciam a volatilização, o transporte, o destino, e o reparticionamentos dos agrotóxicos para as diversas fases da atmosfera (DOBSON et al.,

2006) e que pode variar significativamente entre os locais ou os períodos de amostragem. Scheyer et al. (2006) relatam que em razão dessas complicações mesmo em regiões onde o uso de agrotóxico é intensivo o número de substâncias detectadas é muito baixo em relação ao que é monitorado.

A região de Lucas do Rio Verde desenvolve práticas agrícolas altamente dependentes de agrotóxico, logo apontam para a possibilidade de contaminação dos recursos hídricos. É importante ressaltar que as quantidades de agrotóxicos aplicados por si só não contribuem diretamente para a condição de risco de contaminação dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos, pois depende das propriedades físicas e químicas dos compostos e de sua interação na água e no solo, da existência de área de recarga de aquífero, da ausência de vegetação ao longo dos cursos d'água, e do clima, especialmente a temperatura e a pluviosidade.

Em Lucas do Rio Verde os solos são argilosos, com predomínio de Latossolos Vermelho-Amarelo distróficos (80%) que são bem drenados e permeáveis. Nas áreas agrícolas, foi observado nas visitas *in loco* a quase inexistência de vegetação nativa e, ao longo dos cursos d'água existem faixas estreitas de vegetação. Em conversa informal com os agricultores foi informado esta preocupação, e os mesmos nos disseram que eles já estão realizando a recomposição das Áreas de Proteção Permanente (APPs). Estas características tornam os recursos hídricos superficiais e subterrâneos mais vulneráveis à contaminação por carreamento superficial a partir das lavouras e por lixiviação nos solos agrícolas, respectivamente.

Outra preocupação recente é quanto ao transporte atmosférico local, regional e até global dos agrotóxicos. Problemas locais são relacionados à pulverização, e as concentrações podem ser bastante elevadas. Quando os agrotóxicos são submetidos ao transporte regional ou global são diluídos na atmosfera, mas mesmo assim podem representar risco de contaminação para regiões não-agrícolas.

O transporte atmosférico é intensificado com a pulverização aérea dos agrotóxicos. Esse tipo de pulverização foi utilizado pelos agricultores de Lucas do Rio Verde quando a lavoura apresentou um estágio avançado de infestação ou quando a ocorrência de alguma praga exigiu aplicação rápida. Em uma entrevista com alguns proprietários de lavouras circunvizinhas a área urbana do município foi relatada a pulverização terrestre tratorizada como a principal forma de aplicação das substâncias nas lavouras (Anexo C).

O transporte local e regional de agrotóxico na atmosfera foi verificado em Lucas do Rio Verde por meio da detecção de seis dos nove agrotóxicos estudados na área urbana, com concentração superior às encontradas na área rural. Fatores como o relevo plano e ventos de

até 2 km h⁻¹ no período de amostragem contribuíram para maior dispersão dos agrotóxicos na região, logo os impactos atmosféricos dos agrotóxicos são mais prováveis nas proximidades das áreas de aplicação.

Esta é uma informação importante, porque indica uma possível desatenção da direção dos ventos pelos agricultores no momento das pulverizações, ou ainda, como as temperaturas atmosféricas da região são elevadas (Figura 21) favoreceram o aumento da volatilização da superfície do solo e da vegetação após as aplicações. O transporte aéreo devido às temperaturas elevadas de ambientes tropicais foi alertado por Laabs et al. (2002). Os autores detectaram pelo menos um agrotóxico em 74% das amostras de água analisadas no Pantanal Mato-grossense, distante de áreas agrícolas.

De acordo com Hüskes e Levsen (1997), taxas de volatilização a partir do solo ou das plantas podem ser muito grandes, com perdas de agrotóxicos de aproximando 90% no prazo de três dias, mesmo para agrotóxicos com pressão de vapor menor que 10,3 mbar, sendo a volatilização da superfície da vegetação geralmente maior do que no solo.

De modo geral, as concentrações dos agrotóxicos detectadas nas amostras de ar e água de chuva em Lucas do Rio Verde mostram-se relevantes para ocasionar impactos aos recursos hídricos, uma vez que a incidência de chuva no período em que coincide com a aplicação dos agrotóxicos intensifica o transporte desses compostos por escoamento superficial e lixiviação no perfil do solo provocando a contaminação das águas superficiais e subterrânea, solo e sedimento.

A ocorrência de agrotóxico nos recursos hídricos de Lucas do Rio Verde já foi evidenciada por Nogueira (2008). Nesse estudo foram encontrados atrazina, metolacloro, clorpirifós, flutriafol e sulfato de endossulfam com concentrações variando de 0,01 a 0,21 µg L⁻¹ em água superficial. Malationa foi detectado apenas uma vez na concentração de 0,12 µg L⁻¹. Nas amostras de água subterrânea foram detectados os mesmos agrotóxicos da água superficial, mas os que apresentaram maiores frequências de detecção foram o metolacloro e o flutriafol. As concentrações dos agrotóxicos encontrados em água subterrânea variaram de 0,01 a 0,28 µg L⁻¹. Dentre os agrotóxicos determinados pela autora somente malationa e endossulfam ultrapassaram os valores máximos permitidos pela Resolução 375 do CONAMA de 2005 para água superficial.

A dependência dos agrotóxicos para a proteção das culturas no município de Lucas do Rio Verde pode danificar a qualidade dos recursos hídricos. Os resultados reportados neste estudo poderão auxiliar a adoção de medidas que norteiem o uso correto dos agrotóxicos, observando os limites máximos para cada cultura, e a prevenção da contaminação dos recursos hídricos, a partir de um levantamento das áreas mais vulneráveis.

5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados da validação demonstram que o método proposto é preciso e exato para determinação de sete agrotóxicos (atrazina, malationa, metolacloro, clorpirifós, α - e β -endossulfam, metabólito sulfato de endossulfam, flutriafol e permetrina) analisados no intervalo de trabalho estudado (30 a 400 ng), uma vez que a recuperação média variou de 71 a 126% e coeficiente de variação entre 1,6 e 17,7%. Estes valores são adequados para o nível avaliado e para análise de resíduos de agrotóxicos. Os limites de detecção e quantificação do método determinados estão compreendidos entre 3,7 e 17,9 ng m⁻³ e 30,7 e 33,9 ng m⁻³, respectivamente. Além dos parâmetros de validação, avaliou-se também a estabilidade da amostra e perdas dos agrotóxicos adsorvidos à resina durante a passagem de ar pelo cartucho. Os resultados alcançados em todos estes testes foram considerados apropriados para as condições analisadas.

Este método foi utilizado para avaliação da presença de agrotóxicos em área urbana e rural do município de Lucas do Rio Verde, um grande consumidor de agrotóxico. Das 61 amostras de ar analisadas foi detectado endossulfam e atrazina, sendo o primeiro com maior frequência de detecção.

Nas amostras de água de chuva coletadas no mesmo período e pontos de amostragem de ar foram detectados α - e β -endossulfam, atrazina, malationa, metolacloro, flutriafol e metil paratiom, com concentração variando de 0,05 a 4,90 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os agrotóxicos que apresentaram maiores frequências de detecção foram malationa, atrazina e endossulfam.

De modo geral, os níveis encontrados foram baixos, mas indicam maior contaminação na área urbana, notado pela detecção de endossulfam em 16% das amostras de ar e de seis dos nove agrotóxicos analisados nas amostras de água de chuva coletadas na área central urbana, com concentração, em alguns casos, superior à área rural. Isso comprova o transporte atmosférico dos agrotóxicos na região de estudo e a deposição úmida dos mesmos.

Este é um dos primeiros estudos realizados no Brasil, e apresenta uma análise prévia de alguns dos compostos usados na agricultura, especificamente no município de Lucas do Rio Verde, que será utilizado para orientar futuros planejamentos de monitoramento em regiões com intensa atividade agrícola, bem como o destino dessas substâncias e seus efeitos nas variadas matrizes ambientais e à saúde humana.

6 - PERSPECTIVAS FUTURAS

Dos nove agrotóxicos avaliados neste estudo, resíduos de dois (endossulfam e atrazina) foram detectados nas amostras de ar e de seis (endossulfam, atrazina, malationa, metil paratiom, flutriafol e metolacloro) nas amostras de água de chuva, sendo que o local de coleta localizado no centro da cidade mostrou-se mais contaminado. Estes resultados evidenciam a utilização intensiva desses compostos na região de Lucas do Rio Verde, e indicam o comprometimento da qualidade das águas superficiais e subterrâneas.

O propósito deste estudo foi cumprido. Na discussão dos resultados há informações que poderão auxiliar o desenvolvimento de investigações do destino, da persistência e da toxicidade dos agrotóxicos para melhor entendimento dos efeitos aos recursos hídricos de Lucas do Rio Verde.

A compreensão dos riscos de contaminação dos recursos hídricos por agrotóxico envolve a quantificação dos resíduos e a combinação destas informações com as propriedades físicas e químicas dos compostos e das matrizes avaliadas, bem como das condições meteorológicas e das características ambientais do local estudado. Estas avaliações são complexas e as propriedades dos agrotóxicos são geralmente estabelecidas para condições de clima temperado, que não são viáveis para prever o comportamento dos mesmos compostos em outras regiões, como as de clima tropical. Por isso a obtenção do maior número de informação se faz necessário para a agilidade das avaliações.

Neste sentido sugere-se:

- determinar a concentração dos agrotóxicos em solo, água superficial e subterrânea;
- coletar maior volume de ar, para a quantificação dos agrotóxicos;
- aumentar o número de pontos de coleta para observar as variações espaciais;
- fazer um mapeamento hidrográfico;
- identificar as áreas com maior probabilidade de contaminação;
- caracterizar detalhadamente o solo;
- observar as condições meteorológicas da região, no momento da amostragem, pois a volatilização, a dispersão pela atmosfera e a deposição são fenômenos que ocorrem em função destas variáveis.

Os dados produzidos neste trabalho associados a essas informações poderão facilitar o aprofundamento dos estudos de avaliação dos impactos desses compostos aos recursos hídricos do município de Lucas do Rio Verde.

7 - REFERÊNCIAS

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

ALEGRIA, H.; BIDLEMAN, T. F.; FIGUEROA, M. S. Organochlorine pesticides in the ambient air of Chiapas, Mexico. **Environmental Pollution**, v. 140, p. 483-491, 2006.

AMARANTE JUNIOR, O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, v. 25, p. 589-593, 2002.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária e Ambiental). **Nota técnica reavaliação toxicológica do ingrediente ativo endossulfam**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/2a163c8040677e54814eeb137b78f2dc/endossulfam.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em 02 de Fevereiro de 2010a.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária e Ambiental). **Sistema de informação sobre agrotóxico - SIA**. Disponível em: <http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm_pesquisa_ingrediente.asp>. Acesso em 22 de Julho de 2009b.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária e Ambiental). Problemas **de saúde relacionados à exposição por agrotóxicos, 2003**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/residuos/index.htm#>>. Acesso em 22 de Julho de 2009c.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. Peer verified method program: manual on polices and procedures. Arlington, VA, 1993.

ARAÚJO, S. M. M.; LEMOS, R. N. S.; QUEIROZ, M. E. R.; NUNES, G. S. Uso de inseticidas organofosforados nos pólos de produção na Ilha de São Luís (MA): condições de trabalho e contaminação de hortaliças. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 11, p. 159-179, 2001.

ARIAS, A. R. L.; BUSS, D. F.; ALBUQUERQUE, C.; INÁCIO, A. F.; FREIRE, M. M.; EGLER, M.; MUGNAI, R.; BAPTISTA, D. F. Utilização de bioindicadores na avaliação de impacto e no monitoramento da contaminação de rios e córregos por agrotóxicos. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 12, p. 61-72, 2007.

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; AMÂNCIO, A. V.; CORREA, R. M. L.; GUERCIO, M. A. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na Bacia do rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. **Química Nova**, v. 28, p. 975-982, 2005.

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. P. F.; CAMARGO, P. B.; ABAKERLI, R. B. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, v. 30, p. 1119-1127, 2007.

ATKINSON, R.; GUICHERIT, R.; HITES, R. A.; PALM, WOLF-ULRICH, SEIBER, J. N.; VOOGT, P. Transformations of pesticides in the atmosphere: a state of the art. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 115, p. 219-243, 1999.

AULAGNIER, F.; POISSANT, L.; BRUNET, D.; BEAUVAIS, C.; PILOTE, M.; DEBLOIS, C.; DASSYLVA, N. Pesticides measured 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.

BAILEY, R.; BELZER, W. Large volume cold on-column injection for gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry analysis of selected pesticides in air samples. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 1150-1155, 2007.

BAKER, L. W.; FILTZELL, D. L.; SEIBER, J. N.; PARKER, T. R.; SHIBAMOTO, T.; POORE, M. W.; LONGLEY, K.; TOMLIN, R. P.; PROPPER, R.; DUNCAN, D. W. Ambient Air Concentrations of Pesticides in California. **Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 1365-1368, 1996.

BARAUD, L.; TESSIER, D.; AARON, J. J.; QUISEFIT, J. P.; PINART, J. A multi-residue method for characterization and determination of atmospheric pesticides measured at two French urban and rural sampling sites. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 377, p. 1148-1152, 2003.

BARBOSA, L. C. A. **Os pesticidas, o homem e o meio ambiente**. Viçosa: UFV, 2004. 215 p.

BARRIGOSI, J. A. F.; LANNA, A. C.; FERREIRA, E. Inseticidas registrados para a cultura do arroz e análise de parâmetros indicadores de seu comportamento no ambiente. **Embrapa Informação Tecnológica**, 2005.

BATTERMAN, S. A.; CHERNYAK, S. M.; GOUNDEN, Y.; MATOOANE, M.; NAIDOO, R. N. Organochlorine pesticides in ambient air in Durban, South Africa. **The Science of the Total Environment**, v. 397, p. 119-130, 2008.

BRASIL. **Lei n. 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 e afins, e dá outras providências. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 12 de julho de 1989.

BRASIL. **Lei n. 9.433**, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 9 de janeiro de 1997.

BRASIL. **Lei n. 9.974**, de 06 de junho de 2000. Altera 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 e afins, e dá outras providências. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 07 de junho de 2000.

BRASIL. **Decreto n. 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 e afins, e dá outras providências. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 08 de janeiro de 2002.

BRASIL. **Decreto n. 5.549**, de 22 de setembro de 2005. Dá nova redação e revoga dispositivos do Decreto no 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que 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 e afins. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 23 de setembro de 2005.

BRASIL. **Decreto n. 5.981**, de 06 de dezembro de 2006. Dá nova redação e inclui dispositivos ao Decreto no 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que 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 e afins. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 07 de dezembro de 2006.

BRIAND, O.; BERTRAND, F.; SEUX, R.; MILLET, M. Comparison of different sampling techniques for the evaluation of pesticide spray drift in apple orchards. **The Science of the Total Environment**, v. 288, p. 199-213, 2002a.

BRIAND, O.; MILLET, M.; BERTRAND, F.; CLEMENT, M.; SEUX, R.; Assessing the transfer of pesticides to the atmosphere during and after application. Development of a multiresidue method using adsorption on Tenax and thermal desorption-GC/MS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 374, p. 848-857, 2002b.

BRITO, N. M.; AMARANTE JUNIOR, O. P. ; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L.; Validação de métodos analíticos: Estratégia e discussão. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-146, 2003.

BROMILOW, R. H.; EVANS, A. A.; NICHOLLS, P. H. Factors affecting degradation rates of five triazole fungicides in two soil types: 2. Field studies. **Pesticide Science**, v. 55, p. 1135-1142, 1999.

BUEHLER, S.; BASU, I.; HITES, R. A. A Comparison of PAH, PCB, and pesticide concentrations in air at two rural sites on Lake Superior. **Environmental Science & Technology**, v. 35, p. 2417-2422, 2001.

CAMPANHOLA, C. Inovação tecnológica frente aos desafios do agronegócio. Agronline.com.br. Disponível em: <<http://www.agronline.com.br/artigos>>. Acesso em 17 de maio de 2009.

CESSNA, A. J.; WAITE, D. T.; KERR, L. A.; GROVER, R. Duplicate sampling reproducibility of atmospheric residues of herbicides for paired pan and high-volume air samplers. **Chemosphere**, v. 40, p. 795-802, 2000.

CHARLIER, C. J.; PLOMTEUX, G. J. Influence of pesticide residues on human health. **Acta Clinica Belgica**, v.1, p.44-49, 1999.

CHRISTOFIDIS, D. Recursos hídricos e irrigação no Brasil. In: Workshop Disponibilidade de Água e Irrigação no Nordeste. Brasília, p. 34, 1999.

CHRISTOFIDIS, D. Impactos socioeconômicos da agricultura irrigada. In: Seminário Nacional: Agricultura Irrigada e Desenvolvimento Sustentável. Brasília, 2009.

CORBI, J. J.; STRIXINO, S. T.; SANTOS, A.; GRANDE, M. DEL. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar (estado de São Paulo, Brasil). **Química Nova**, v. 29, p. 61-65, 2006.

COSCOLLÀ, C.; YUSÀ, V.; MARTÍ, P.; PASTOR, A. Analysis of currently used pesticides in fine airborne particulate matter (PM 2.5) by pressurized liquid extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1200, p. 100-107, 2008.

COUPE, R. H.; MANNING, M. A.; FOREMAM, W. T.; GOOLSBY, D. A.; MAJEWSKI, M. S. Occurrence of pesticides in rain and air in urban and agricultural areas of Mississippi. **The Science of the Total Environment**, v. 248, p. 227-240, 1998.

COUTINHO, C. F. B.; TANIMOTO, S. T.; GALLI, A.; GARBELLINI, G. S.; TAKAYAMA, M.; AMARAL, R. B. do.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Pesticidas: mecanismo de ação, degradação e toxidez. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 15 p. 65-72, 2005.

CUNHA, M. L. F. **Determinação de resíduos de pesticidas em sedimentos dos principais rios do pantanal mato-grossense por CG/EM**. Dissertação (Mestrado em Saúde e Ambiente) - Instituto de Saúde Coletiva, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2003.

CUNHA, N. R. da S. **A intensidade da exploração agropecuária na região dos cerrados e potencia de degradação ambiental**. Tese (Doutorado) apresentada à Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

DALL'AGNOL, A.; HIRAKURI, M. H. Realidade e perspectivas do Brasil na produção de alimentos e agroenergia, com ênfase na soja. **Embrapa Informação Tecnológica**, n° 59, 2008.

DALY, G.; LEI, Y. D.; TEIXEIRA, C.; MUIR, D. C. G.; WANIA, F. Pesticides in Western Canadian Mountain Air and Soil. **Environmental Science & Technology**, v. 41, p. 6020-6025, 2007.

DOBSON, R.; SCHEYER, A.; RIZET, A. L.; MIRABEL, O.; MILLET, M. Comparison of the efficiencies of different types of adsorbents at trapping currently used pesticides in the gaseous phase using the technique of high-volume sampling. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, p. 1781-1789, 2006.

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

DORES, E. F. G. C. **Contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas em Primavera do Leste, Mato Grosso**. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

DORES, E. F. G. de C.; NAVICKIENE, 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 Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 866-873, 2006.

DUBUS, I. G.; HOLLIS, J. M.; BROWN, C. D. Pesticides in rainfall in Europe. **Environmental Pollution**, v. 110, p. 331-344, 2000.

DUYZER, J. Pesticide concentrations in air and precipitation in the Netherlands. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 5, 77N-80N, 2003.

ELFLEIN, L.; PREISS-BERGER; LEVSEN, K.; WUNSCH, G. Development of a gas chromatography–mass spectrometry method for the determination of household insecticides in indoor air. **Journal of Chromatography A**, v. 985, p. 147-157, 2003.

FALCONER, K. Pesticide environmental indicators and environmental policy. **Journal of Environmental Management**, v. 65, p. 285-300, 2002.

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.

FERRARI, F.; TREVISAN, M.; CAPRI, E. Predicting and measuring environmental concentration of pesticides in air after soil application. **Journal of Environmental Quality**, v. 32, p. 1623-1633, 2003.

FONTANALS, N.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F. New materials in sorptive extraction techniques for polar compounds. **Journal of Chromatography A**, v. 1152, p. 14-31, 2007.

FOREMAN, W. T.; MAJEWSKI, M. S.; GOOLSBY, D. A.; WIEBE, F. W.; COUPE, R. H. Pesticides in the atmosphere of the Mississippi River Valley, part II-air. **The Science of the Total Environment**, v. 248, p. 213-216, 2000.

GAO, J.; LINGHUA LIU; XIAORU LIU; ZHOU, H.; JIN LU; HUANG, S.; WANG, Z. The occurrence and spatial distribution of organophosphorous pesticides in Chinese surface water. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 82, p. 223-229, 2009.

GARCÍA, J. E. **Introducción a los plaguicidas**. São José, Costa Rica: Editora Estatal a Distância, 1997. 476 p.

GHAUCH, A. Rapid removal of flutriafol in water by zero-valent iron powder. **Chemosphere**, v. 71, p. 816-826, 2008.

GIOIA, R.; OFFENBERG, J. H.; GIGLIOTTI, C. L.; TOTTEN, L. A.; DU, S.; EISENREICH, S. J. Atmospheric concentrations and deposition of organochlorine pesticides in the US Mid-Atlantic region. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 2309-2322, 2005.

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

GOUIN, T.; HARNER, T.; BLANCHARD, P.; MACKAY, D. Passive and active air samplers as complementary methods for investigating Persistent Organic Pollutants in the Great Lakes Basin. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 9115-9122, 2005.

GOUIN, T.; WANIA, F.; RUEPERT, C.; CASTILHO, L. E. Field testing passive air samplers for current use pesticides in a tropical environment. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 6625-6630, 2008.

GRIZA, F. T.; ORTIZ, K. S.; GEREMIAS, D.; THIESEN, F. V. Avaliação da contaminação por organofosforados em águas superficiais no município de Rondinha-Rio Grande do Sul. **Química Nova**, v. 31, p. 1631-1635, 2008.

GUARDINO, X.; OBIOLS, J.; ROSELL, M. G.; FARRAN, A.; SERR, C. Determination of chlorpyrifos in air, leaves and soil from a greenhouse by gas-chromatography with nitrogen-phosphorus detection, high-performance liquid chromatography and capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 823, p. 91-96, 1998.

HAPEMANH, C. J.; McCONNELLMc, L. L.; RICE, C. P. 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**, v. 59, p. 681-690, 2003.

HARNER, T.; BARTKOW, M.; HOLOUBEK, I.; KLÁNOVA, J.; WANIA, F.; GIOIA, R.; MOECKEL, C.; SWEETMAN, A. J.; JONES, K. C. Passive air sampling for persistent organic pollutants: Introductory remarks to the special issue. **Environmental Pollution**, v. 144, p. 361-364, 2006.

HARRAD, S., MAO, H. Atmospheric PCBs and organochlorine pesticides in Birmingham, UK: concentrations, sources, temporal and seasonal trends. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 1437-1445, 2004.

HECK, M.C.; COSTABEBER, I.; EMANUELLI, T. Aspectos farmacocinéticos e degradação no meio ambiente dos compostos organoclorados. **Boletim da SBCTA**, v.35, p.33-40, 2001.

HERCEG, R. S.; KRAUTHACKER, B. Comparison of ambient air levels of PCBs and organochlorine pesticides at two sites in Zagreb, Croatia. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 71, p. 1034-1041, 2003.

HIRATA, R. Piretróides: estrutura química - atividade biológica. **Química Nova**, v. 18, p. 368-374, 1995.

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

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em 29 de setembro de 2008.

JARDIM, I. C. S. F.; ANDRADE, J. A.; QUEIROZ, S. C. N. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global - um enfoque às maçãs. **Química Nova**, v. 32, p. 996-1012, 2009.

JAVARONI, R. de C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 22, p. 58-64, 1999.

JAWARD, F. M.; FARRAR, N. J.; HARNER, T.; SWEETMAN, A. J.; JONES, K. C. Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and organochlorine pesticides across Europe. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 34-41, 2004.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A. A.; WANTZEN, M. .; SILVA, C.J.; ZECH, W. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of the Northeastern Pantanal Basin, Brasil. **Journal of Environmental Quality**, v.31, p. 1636-1648, 2002.

LAMMEL, G.; GHIM, Y.; GRADOS, A.; GAO, H.; HÜHNERFUSS, H.; LOHMANN, R. Levels of persistent organic pollutants in air in China and over the Yellow Sea. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 452-464, 2007.

LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de Análise**. São Carlos: RiMa, 2004. 62 p.

LARINI, L. **Toxicologia dos Praguicidas**. Sao Paulo: Editora Manóle, 1999. 230p.

LEPRI, L.; DESIDERE, P.; CINI, R.; MASI, F.; VAN ERK, M. S. Transport of organochlorine pesticides across the air/sea interface during the aerosol process. **Analytica Chimica Acta**, v. 317, p. 149-160, 1995.

LEVIGARD, Y. E. **A interpretação dos profissionais de saúde acerca das queixas do nervoso no meio rural: uma aproximação ao problema das intoxicações por agrotóxicos.** Dissertação (Mestrado em Saúde Pública), Escola Nacional de Saúde Pública/FIOCRUZ, Rio de Janeiro, 2001.

LEWIS, R. G.; MACLEOD, K. E. Portable sampler for pesticides and semivolatile industrial organic chemicals in air. **Analytical Chemistry**, v. 54, p. 310-315, 1982.

LOIOLA, M. L.; SOUZA, F. Estatísticas sobre irrigação no Brasil segundo o Censo Agropecuário 1995-1996. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, p. 171-180, 2001.

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

MAIA, A. G.; DEDECCA, C. S.; VIEIRA FILHO, J. E. R.; SILVEIRA, J. M. A Evolução Recente da Ocupação e do Rendimento no Setor Agrícola. In: XLIII CONGRESSO DA SOBER, Ribeirão Preto, 2005.

MAJEWSKI, M.; FOREMAN, W.; GOOLSBY, D.; NKAHAKI, N. Airborne pesticide residues along the Mississippi River. **Environmental Science & Technology**, v. 32, p. 3689, 1998.

MATO GROSSO. **Plano Estadual de Recursos Hídricos.** SEMA - Secretaria de Estado do Meio Ambiente. Cuiabá: KCM Editora, 2009. 184 p.

MILLET, M.; WORTHAM, H.; SANUSI, A.; MIRABEL, P. A multiresidue method for determination of trace levels of pesticides. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 31, p. 543-556, 1996.

MORAES, A. C. L. **Contribuição para o estudo das intoxicações por carbamatos: o caso do chumbinho no Rio de Janeiro.** Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 1999.

MORAES, D. S. L.; JORDÃO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Revista Saúde Pública**, v. 36, p. 370-374, 2002.

MORAES, N. V.; GRANDO, M. D.; VALERIO, D. A. R.; OLIVEIRA, D. P. Exposição ambiental a desreguladores endócrinos: alterações na homeostase dos hormônios esteroidais e tireoideanos. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 21, p. 1-8, 2008.

MOTELAY-MASSEI, A.; HARNER, T.; SHOEIB, M.; DIAMOND, M.; STERN, G.; ROSENBERG, B. Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons. 2. Seasonal trends for PAHs, PCBs, and organochlorine pesticides. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 5763-5773, 2005.

MURAYAMA, H.; MUKAI, H.; MITOBE, H.; MORIYAMA, N. Simple method for determining trace pesticides in air using extraction disks. **Analytical Sciences**, v. 16, p. 257-263, 2000.

NIOSH. National Agency of Occupational Safety and Health. Organophosphorus pesticides: Method 5600, Issue 1. Manual of Analytical Methods, 4th edition, 1994.

NERO, L. A.; MATTOS, M. R.; BELOTI, V.; BARROS, M. A. F.; NETTO, D. P.; FRANCO, B. D. G. M. Organofosforados e carbamatos no leite produzido em quatro regiões leiteiras no Brasil: ocorrência e ação sobre *Listeria monocytogenes* e *Salmonella* spp. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 201-204, 2007.

NOGUEIRA, E. N. **Resíduos de agrotóxicos em águas superficiais, subterrâneas e pluviais na região de Lucas do Rio Verde, Mato Grosso**. Monografia (Bacharelado) - Departamento de Química, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2008.

OLIVEIRA, A. U. BR-163 Cuiabá-Santarém: geopolítica, grilagem, violência e mundialização. In: TORRES, M. (org.). *Amazônia revelada: os descaminhos ao longo da BR-163*. Brasília: CNPq, 2005.

OLIVEIRA, L. A. G. **Determinação de resíduos de agrotóxicos organoclorados em laranja por dispersão de matriz em fase sólida (MSPD)**. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Produção Sustentável) - Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2006.

OVIEDO, M. T. P.; TOLEDO, M. C. F.; VICENTE, E. Resíduos de agrotóxicos piretróides em hortaliças. **Pesticida: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 13, p. 9-18, 2003.

PECK, A. M.; HORNBUCKLE, K. C. Gas-phase concentrations of current-use pesticides in Iowa. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 2952-2959, 2005.

PIGNATI, W. A.; MACHADO, J. M. H. O agronegócio e seus impactos na saúde dos trabalhadores e da população do estado de Mato Grosso. In: PIGNATI, W. A. **Os riscos, agravos e vigilância em saúde no espaço de desenvolvimento do agronegócio do Mato Grosso**. Tese de Doutorado, Rio de Janeiro: Fiocruz/Ensp, p. 81-105, 2007.

POZO, K.; HARNER, T.; SHOEIB, M.; URRUTIA, R.; BARRA, R.; PARRA, O.; FOCARDI, S. Passive-Sampler derived air concentrations of Persistent Organic Pollutants on a North-South transect in Chile. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 6529-6537, 2004.

PPDB (2009). 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 8 de Março de 2009.

PREFEITURA MUNICIPAL DE LUCAS DO RIO VERDE. Desenvolvimento com responsabilidade socioambiental, 2008.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, v.24, p. 68-76, 2001.

RAINA, R.; SUN, L. Trace level determination of selected organophosphorus pesticides and their degradation products in environmental air samples by liquid chromatography-positive ion electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 43, p. 323-332, 2008.

RANGEL, C. F. **Monitoramento de agrotóxicos em águas brutas e tratadas destinadas ao consumo humano, utilizando método multi-resíduo por EFS/CG-EM**. Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

REBOUÇAS, A. da C. Água e desenvolvimento rural. **Estudos Avançados**, v.15, p. 327-344, 2001.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. 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, 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, p. 739-743, 2004

ROSA, A. C. S. **Avaliação da contaminação no ar por organofosforados na área rural do município de Nova Friburgo**. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Fundação Oswaldo Cruz, FIOCRUZ, Rio de Janeiro, 2003.

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

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P.; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. **Pesticida: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 13, p. 53-58, 2003.

SANTOS, J. S.; HECK, M. C.; COSTABEBER, I. H.; BOGUSZ JUNIOR, S.; EMANUELLI, T. Ingesta diária dos organoclorados lindano, hexaclorobenzeno e p,p'-diclorodifenil dicloroetileno a partir de leite esterilizado. **Pesticida: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 15, p. 85-92, 2005.

SANTOS, M. A. T.; AREAS, M. A.; REYES, F. G. Piretróides: uma visão geral. **Alimento e Nutrição**, v. 18, p. 339-349, 2007.

SANUSI, A., MILLET, M., MIRABEL, PH., WORTHAM, H. Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 4941-4951, 1999.

SANUSI, A.; MILLET, M.; MIRABEL, Ph.; WORTHAM, H. Comparison of atmospheric pesticide concentrations measured at three sampling sites: local, regional and long-range transport. **The Science of the Total Environment**, v. 263, p. 263-277, 2000.

SARCINELLI, P. N.; PEREIRA, A. C. S.; MESQUITA, A. S.; OLIVEIRA-SILVA, J. J.; MEYER, A.; MENEZES, M. A. C.; ALVES, S. R.; MATTOS, R. C. O. C.; MOREIRA, J. C.; WOLFF, M. Dietary and reproductive determinants of plasma organochlorine levels in pregnant women in Rio de Janeiro. **Environmental Research**, v. 91, p. 143-150, 2003.

SAURET, N.; WORTHAM, H.; PUTAUD, JEAN-PHILIPPE, MIRABEL, P. Study of the effects of environmental parameters on the gas/ particle partitioning of current-use pesticides in urban air. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 544-553, 2008.

SCHEYER, A.; GRAEFF, C.; MORVILLE, S.; MIRABEL, P.; MILLET, M. Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France). **Chemosphere**, v. 58, p. 1517-1524, 2005a.

SCHEYER, A.; GRAEFF, C.; MORVILLE, S.; MIRABEL, P.; MILLET, M. A multiresidue method using ion-trap gas chromatography-tandem mass spectrometry with or without derivatisation with pentafluorobenzylbromide for the analysis of pesticides in the atmosphere. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 381, p. 1226-1233, 2005b.

SCHEYER, A.; MORVILLE, S.; MIRABEL, P.; MILLET, M. Variability of atmospheric pesticide concentrations between urban and rural areas during intensive pesticide application. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 3604-3618, 2007.

SCHUMMER, C.; MOTHIRON, E.; APPENZELLER, B. M. R.; RIZET, A.; WENNIG, R.; MILLET, M. Temporal variations of concentrations of currently used pesticides in the atmosphere of Strasbourg, France. **Environmental Pollution**, p. 1-9, 2009, doi:10.1016/j.envpol.2009.08.019

SIEBERS, J.; GOTTSCHILD, D.; NOLTING, H. G. Untersuchungen ausgewählter Pflanzenschutzmitteln und polyaromatischer Kohlenwasserstoffe in Niederschlägen Südost-Niedersachsens - Erste Ergebnisse aus den Jahren 1990/91. **Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes**, v. 43, p. 191-200, 1991.

SOFUOGLU, A.; ODABASI, M.; TASDEMIR, Y.; KHALILI, N. R.; HOLSEN, T. M. Temperature dependence of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon and organochlorine pesticide concentrations in Chicago air. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 6503-6510, 2001.

SOUZA, V.; CARBO, L.; DORES, F. G. C.; RIBEIRO, M. L.; VECCHIATO, A. B.; WEBER, O. L. S.; PINTO, A. A.; SPADOTTO, C. A.; CUNHA, M. L. F. **Determinação de pesticidas em águas de poços tubulares em áreas de cultura de algodão na microregião de Primavera do Leste, Mato Grosso**. XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Cuiabá, MT: 2004.

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

STONE, L. F.; MOREIRA, J. A. A. Efeitos de sistemas de preparo do solo no uso da água e na produtividade do feijoeiro. **Rev. Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.35, p. 835-841, 2000.

STUART, M. E.; GOODDY, D. C.; HUGHES, A. G.; JACKSON, C. R. A field and modeling study to determine pesticide occurrence in a public water supply in northern England, UK. **Ground Water Monitoring and Remediation**, v. 26, p. 128-136, 2006.

TAVARES, M. C. H.; LANDGRAF, M. D.; VIEIRA, E. M.; REZENDE, M. O. de O. Estudo da adsorção-dessorção da trifluralina em solo e em ácido húmico. **Química Nova**, v. 19, p. 605-608, 1996.

TELLES, D. A. **Água na agricultura e pecuária**. In: REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação. São Paulo, Acad. Bras. Cien./IEA-USP, p. 305-38, 1999.

THIER, H. P.; ZEUMER, H. **Manual of pesticides analysis**. New York: Verlag Chemie, p. 37-41, 1987.

UNSWORTH, J. B.; WAUCHOPE, R. D.; KLEIN, A. W.; DORN, E.; ZEEH, B.; YEH, S. M.; AKERBLUM, M.; RACKE, K. D.; RUBIN, B. Significance of the long-range transport of pesticides in the atmosphere: technical report. **Pure and Applied Chemistry**, v. 71, p. 1359-1383, 1999.

VAN DEN BERG, F.; KUBIAK, R.; BENJEY, W. G.; MAJEWSKI, M. S.; YATES, S. R.; REEVES, G. L.; SMELT, J. H.; VAN DER LINDEN, A. M. A. Emission of pesticides into the air. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 115, p. 195-218, 1999.

VAN DIJK, H. F. G.; GUICHERIT, R. Atmospheric dispersion of current-use pesticides: review of the evidence from monitoring studies. **Water, air and soil pollution**, v. 115, p. 21-70, 1999.

VAN JAARVELD, J. H. A.; VAN PUL, W. A. J. Modelling of atmospheric transport and deposition of pesticides. **Water, Air and Soil Pollution**, 115, p. 167-182, 1999.

VAN PUL, W. A. J.; BIDLEMAN, T. F.; BRORSTROM-LUNDÉN, E.; BUILTJES, P. J. H.; DUTCHAK, S.; DUYZER, J. H.; GRYNING, S.; JONES, K. C.; VAN DIJK, H. F. G.; VAN JAARVELD, J. H. A. Atmospheric transport and deposition of pesticides: an assessment of current knowledge. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 115, p. 245-256, 1999.

VEIGA, M. M.; SILVA, D. M.; ELABRAS, L. B. **Análise do risco de contaminação ambiental por agrotóxicos nos sistemas hídricos do Município de Paty do Alferes, RJ**. XXV Encontro Nac. de Eng. de Produção - Porto Alegre, RS, Brasil, 29 outubro a 01 de novembro de 2005.

VEIGA, M. M.; SILVA, D. M.; VEIGA, L. B. E.; FARIA, M. V. C. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Caderno Saúde Pública**, v. 22, p. 2391-2399, 2006.

VIEIRA FILHO, J. E. R. **Abordagem evolucionária da dinâmica do setor agrícola.** Dissertação (Mestrado em Economia Aplicada) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

VILLA, F.; McLEOD, H. Environmental vulnerability indicators for environmental planning and decision-making: guidelines and applications. **Environmental Management**, v. 29, p. 335-348, 2002.

XU, D.; MO DAN; SONG, Y.; CHAI, Z.; ZHUANG, G. Concentration characteristics of extractable organohalogenes in PM_{2.5} and PM₁₀ in Beijing, China. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 4119-4128, 2005.

ZHANG, G.; CHAKRABORTY, P.; JUN LI, SAMPATHKUMAR, P.; BALASUBRAMANIAN, T.; KATHIRESAN, K.; TAKAHASHI, S.; SUBRAMANIAN, A.; TANABE, S.; JONES, K. C. Passive atmospheric sampling of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in urban, rural, and wetland sites along the coastal length of India. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 8218-8223, 2008.

ZULALIAN, J. Study of the absorption, excretion, metabolism, and residues in tissues in rats treated with carbon-14-labeled pendimethalin, prowl herbicide **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 38, p. 1743-1754, 1990.

WAITE, D. T.; CESSNA, A. J.; GROVER, R.; KERR, L. A.; SNIHURA, A. D. Environmental concentrations of agricultural herbicides in Saskatchewan, Canada: bromoxynil, dicamba, diclofop, MCPA, and trifluralin. **Journal of Environmental Quality**, v. 33, p. 1616-1628, 2004.

WAITE, D.T.; BAILEY, P.; SPROULL, J. F.; QUIRING, D. V.; CHAU, D. F.; BAILEY, J.; CESSNA, A. J. Atmospheric concentrations and dry and wet deposits of some herbicides currently used on the Canadian Prairies. **Chemosphere**, v. 58, p. 693-703, 2005.

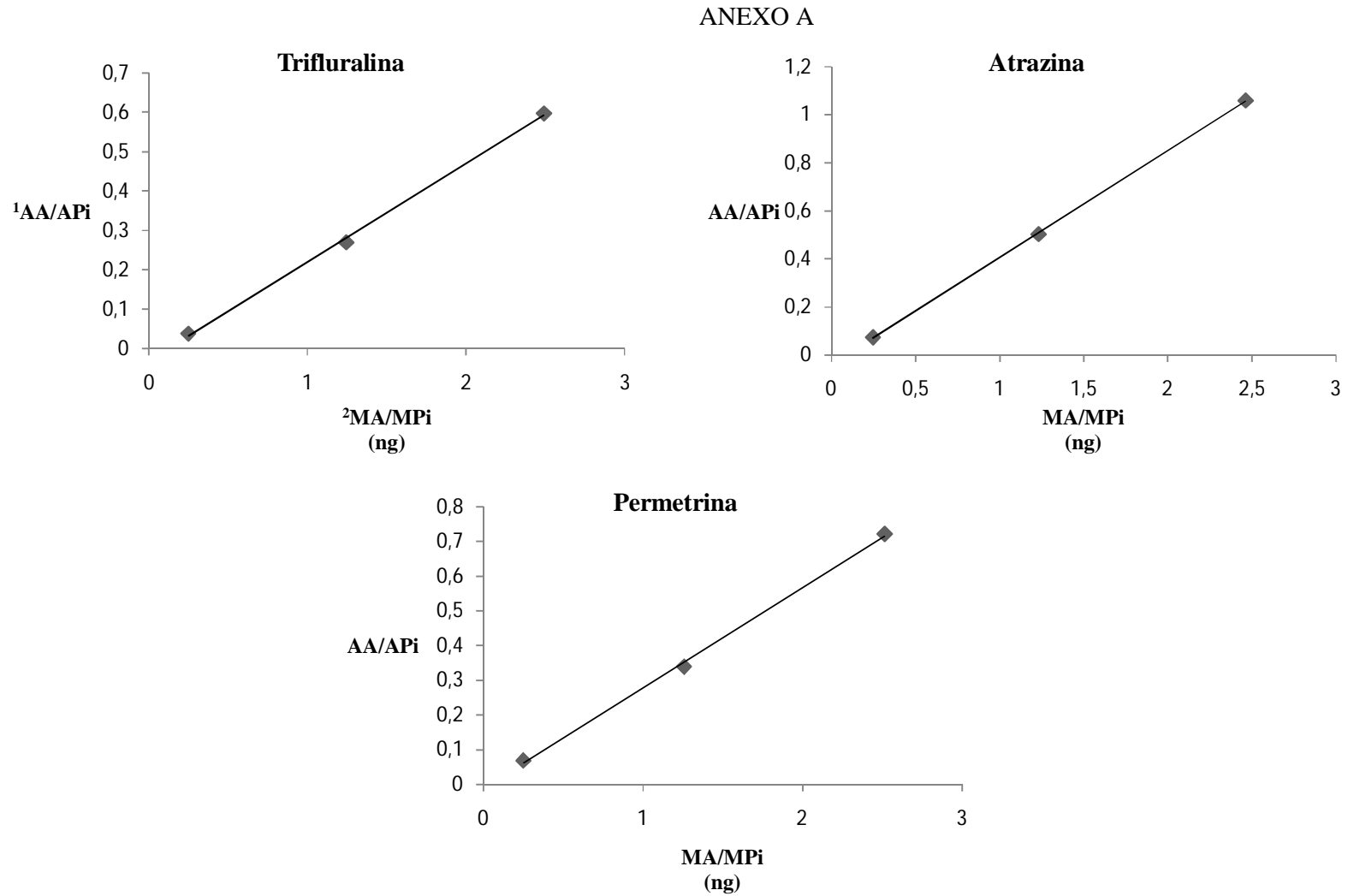
WHITE, L.M.; ERNST, W.R.; JULIEN, G.; GARRON, C.; LEGER, M. Ambient air concentrations of pesticides used in potato cultivation in Prince Edward Island, Canada. **Pest Management Science**, v. 62, p. 126-136, 2006.

YANG, Y.; LI, D.; MU, D. Levels, seasonal variations and sources of organochlorine pesticides in ambient air of Guangzhou, China. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 677-687, 2008.

YAO, Y.; TUDURI, L.; HARNER, T.; BLANCHARD, P.; WAITE, D.; POISSANT, L.; MURPHY, C.; BELZER, W.; AULAGNIER, F.; LI, YI-FAN; ED SVERKO. Spatial and temporal distribution of pesticide air concentrations In Canadian agricultural regions. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 4339-4351, 2006.

YOSHIDA, T. Simultaneous determination of 18 pyrethroids in indoor air by gas chromatography/mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 5069-5076, 2009.

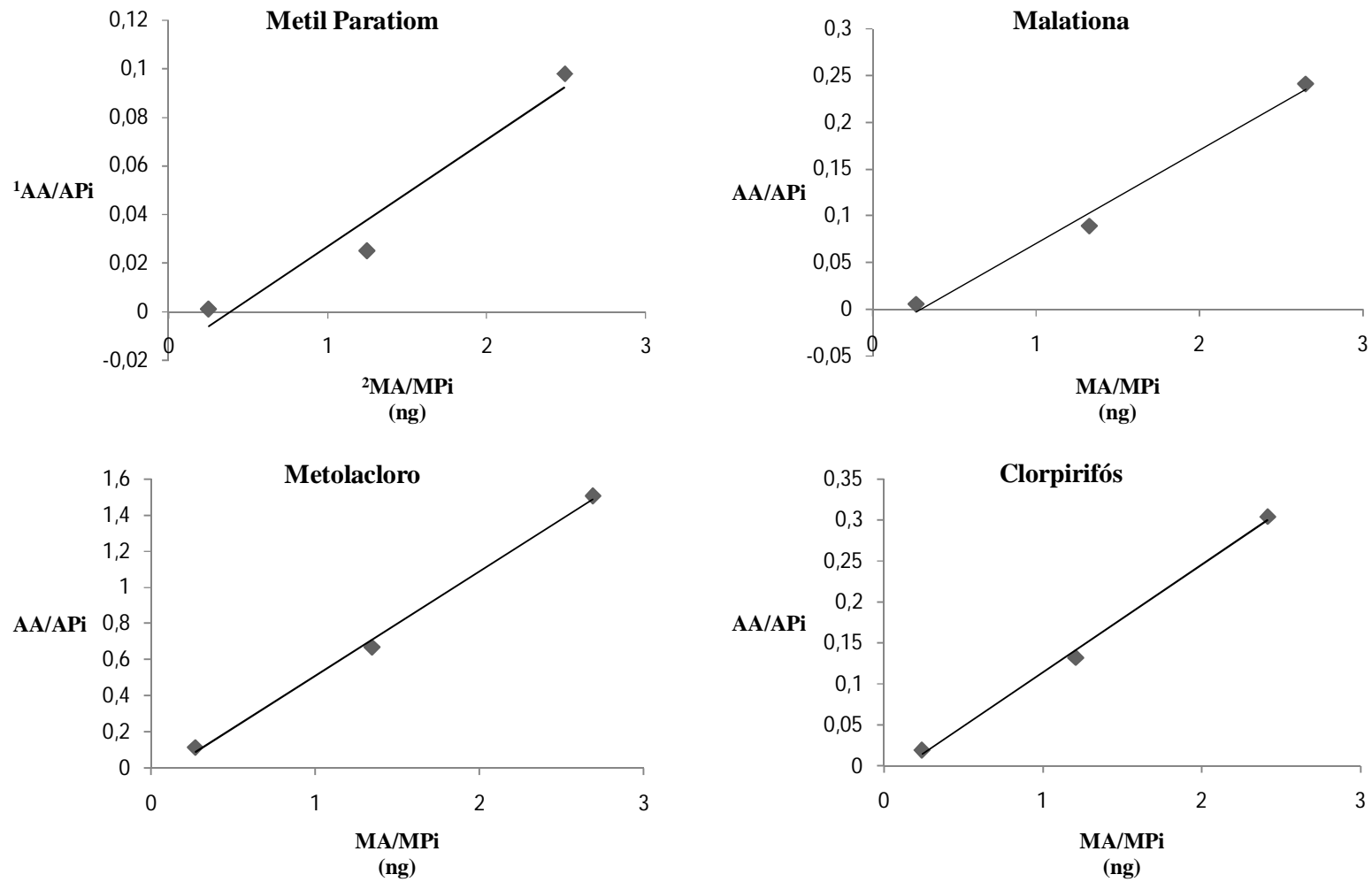
YUSÀ, V.; COSCOLLA, C.; MELLOUKI, W.; PASTOR, A.; DE LA GUARDIA, M. Sampling and analysis of pesticides in ambient air. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 2972-2983, 2009.



$^1\text{AA/API}$: área do agrotóxico/área do padrão interno

$^2\text{MA/MPi}$: massa do agrotóxico/massa do padrão interno

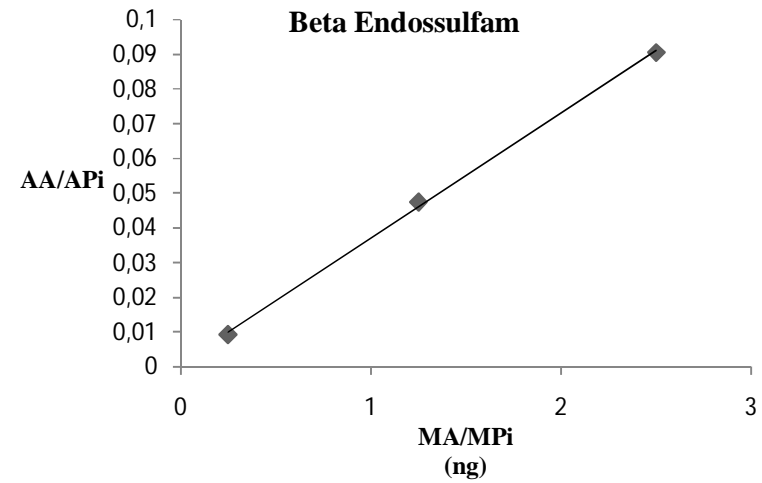
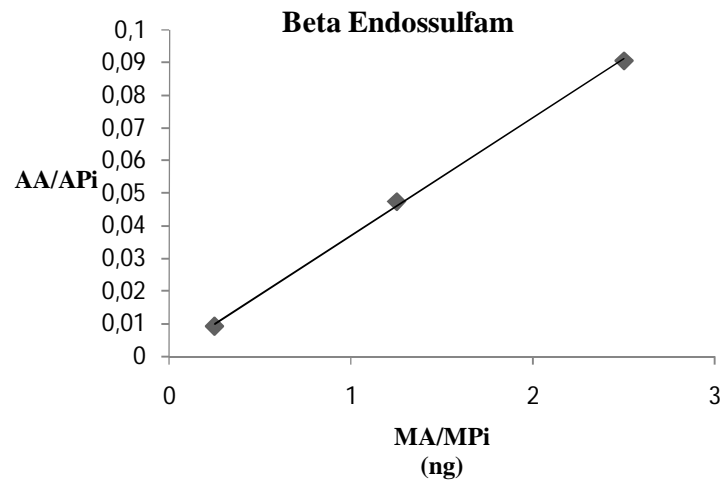
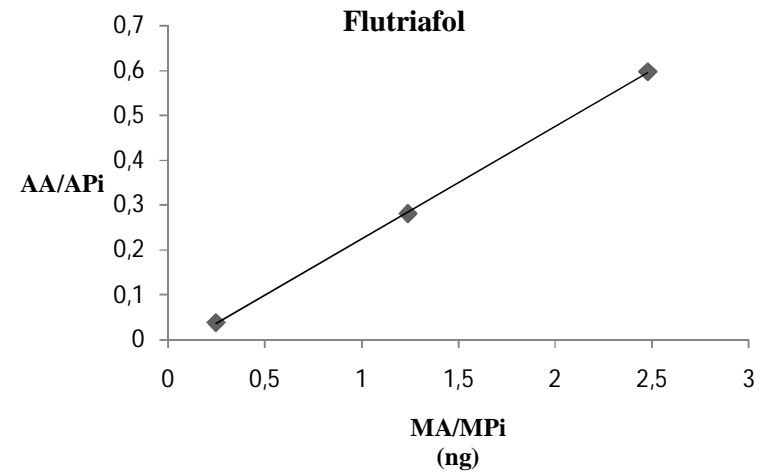
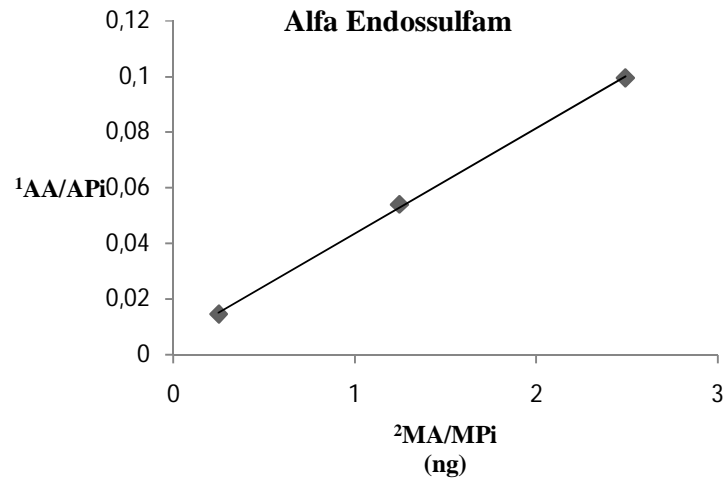
Figura 25 - Curvas analíticas dos agrotóxicos estudados.



¹AA/API: área do agrotóxico/área do padrão interno

²MA/MPi: massa do agrotóxico/massa do padrão interno

Figura 25 - Curvas analíticas dos agrotóxicos estudados (cont.).



¹AA/API: área do agrotóxico/área do padrão interno

²MA/MPi: massa do agrotóxico/massa do padrão interno

Figura 25 - Curvas analíticas dos agrotóxicos estudados (cont.).

ANEXO B

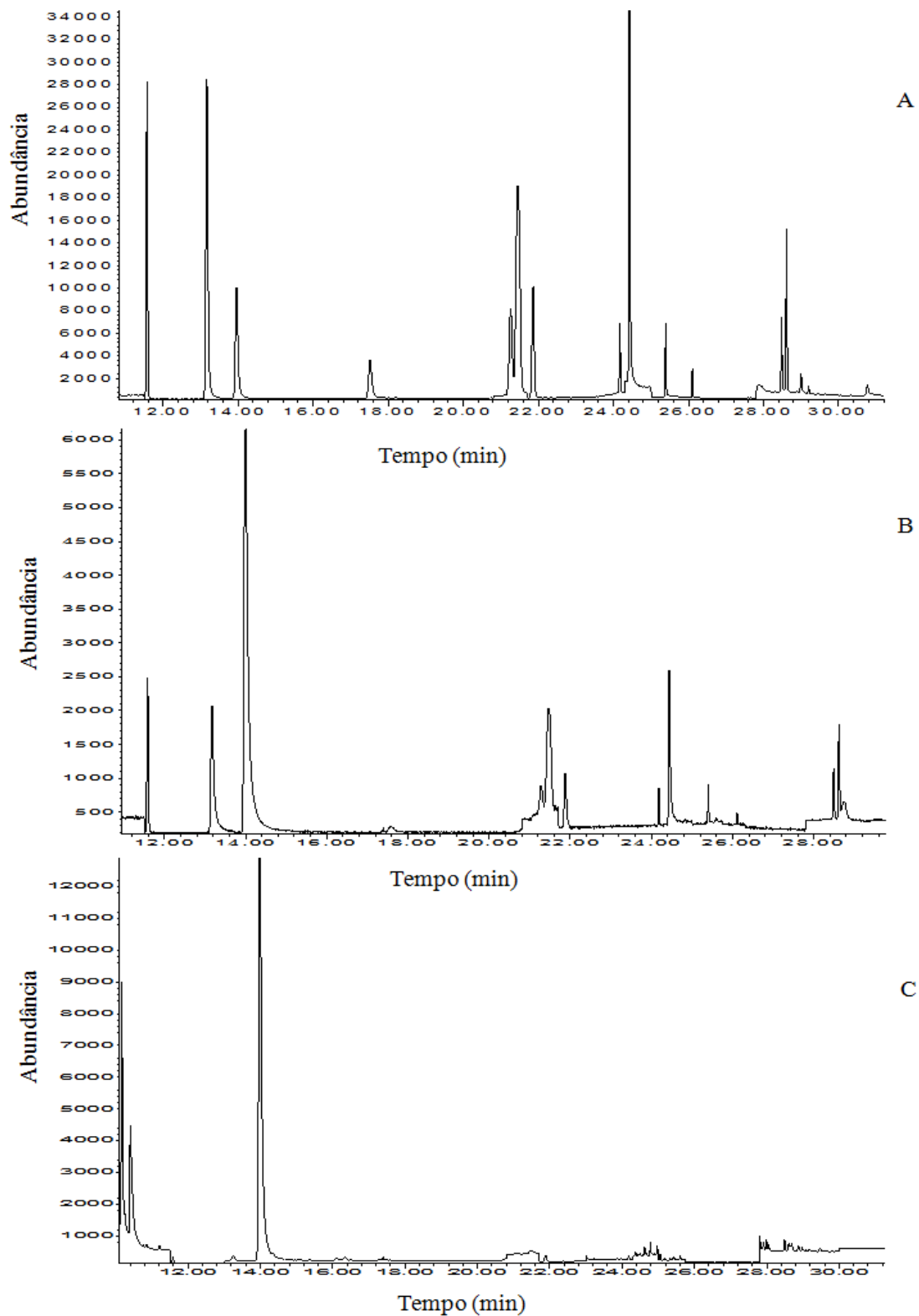


Figura 26 - Cromatograma da mistura de agrotóxicos na concentração de 1000 ng mL^{-1} (A) e 100 ng mL^{-1} (B). Cromatograma da amostra testemunha (C).

ANEXO C

Tabela 16 - Agrotóxicos usados nas proximidades de Lucas do Rio Verde, MT, na safra 2008/2009.

Classe	Nome Comercial	Princípio Ativo	Classe Química	Cultura	Nº de aplicações	Dose (L ha ⁻¹)	Período de Aplicação	Forma de Aplicação	Classificação Toxicológica
Herbicida	2,4-d	2,4-d	ácido ariloxialcanóico	soja	1	0,2	outubro	trator	I – extremamente tóxico
	Roundup wg	glifosato	glicina	soja/milho	2 (soja) 1 (milho)	1,5	outubro, novembro e fevereiro	trator	IV - pouco tóxico
	Reglone (dessecante)	dibrometo de diquate	bipiridílio	soja	1	0,8 – 1,0	janeiro	trator	III - medianamente tóxico
	Atrazina	atrazina	triazina	milho	1	2,0	março	trator	III - medianamente tóxico
Fungicida	Opera	epoxiconazol + piraclostrobin	triazol + estrobilurina	soja/milho	2 (soja) 1 (milho)	0,5 (soja) 0,6 (milho)	dezembro e abril	trator/ avião	II - altamente tóxico
	Endosulfan	endossulfam	organoclorado	soja e milho	1 (soja) 2 (milho)	0,5	dezembro, março e abril	trator e avião	I - extremamente tóxico
Inseticida	Atabron	clorfluazurom	benzoiluréia	milho	1	0,15	abril	avião	I - extremamente tóxico
	Iannate	metomil	metilcarbamato de oxima	milho	1	0,6	abril	avião	II - altamente tóxico
	Orthene	acefato	organofosforado	soja	1	0,4 – 0,6	dezembro e janeiro	avião	IV - pouco tóxico
	Cipermetrina	cipermetrina	piretróide	soja	4	0,1	novembro	trator	I - Extremamente tóxico
	Metamindofós	metamindofós	organofosforado	soja/milho	2 (soja) 1 (milho)	0,5	outubro, novembro e fevereiro	trator	II – altamente tóxico
	Talcord	permetrina	piretróide	soja/milho	2 (soja e milho)	0,1	outubro, novembro, dezembro e março	trator	II – altamente tóxico
	Nomolt	teflubenzurom	benzoiluréia	soja/milho	2 (soja e milho)	0,08	outubro e março	trator	IV - pouco tóxico

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)