

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA**

ADERBAL ALMEIDA ROCHA

**Monitoramento de agrotóxicos em áreas irrigadas por pivô central
na microbacia do Tijunheiro, município de Morrinhos, Goiás**

**Piracicaba
2011**

ADERBAL ALMEIDA ROCHA

**Monitoramento de agrotóxicos em áreas irrigadas por pivô central
na microbacia do Tijunheiro, município de Morrinhos, Goiás**

Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Valdemar Luiz Tornisiolo

**Piracicaba
2011**

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Rocha, Aderbal Almeida

Monitoramento de agrotóxicos em áreas irrigadas por pivô central na microbacia do Tijnqueiro, município de Morrinhos, Goiás / Aderbal Almeida Rocha; orientador Valdemar Luiz Tornisielo. - - Piracicaba, 2011.

145p.: il.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Águas subterrâneas 2. Irrigação por pivô central 3. Monitoramento ambiental 4. Peixes 5. Pesticidas I. Título

CDU 504.5:632.95.028

Lindolfo Pereira de Almeida *"in memoriam"* & Maria da Rocha Almeida

OFEREÇO

Aos irmãos(as) = duplas sertanejas

Aldineia & Claudinéia

"Aderbal" & Ademar

Sônia & Sonilda

João & Jonas *"in memoriam"*

José *"in memoriam"* & Antonio *"in memoriam"*

Maria de Fátima & Geraldina

E ao meu querido Filho:

Alisson Tobaldini de Almeida

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus por iluminar o dia a dia, pela saúde, oportunidades, bênçãos, renovando as esperanças e sonhos a cada amanhecer.

Aos contribuintes da nação brasileira que colaboraram para que o Instituto Federal Goiano, campus Morrinhos e a Capes pagassem meus vencimentos.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo e, em especial, ao Laboratório de Ecotoxicologia por disponibilizar a estrutura e as condições necessárias e adequadas ao desenvolvimento do trabalho.

À Comissão de pós-graduação, principalmente a professora Dra. Adriana P. Martinelli Rodriguez pela dedicação fundamental.

Ao professor orientador Dr. Valdemar Luiz Tornisielo que incentivou, orientou e acreditou nas minhas idéias e projetos.

As Dras. Eny Maria Vieira, Maria Aparecida Carvalho de Medeiros e Mary Rosa Rodrigues de Marchi pela colaboração ímpar no exame de qualificação.

Aos amigos Franz Zirena Vilca, Graziela Rossi, Maria Aparecida Costa, Nádia Torres e Sérgio Monteiro pelas revisões, críticas e sugestões na correção deste trabalho, além da força, amizade e incentivo.

Aos técnicos do Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP, Carlos Dorelli e Rodrigo Pimpinato, pela amizade e auxílio na fase experimental.

À Bibliotecária Chefe da USP/CENA, Marília Ribeiro Garcia Henyei, pela gentileza e colaboração na correção das referências e formatação.

Aos amigos Antônio e Alex pela convivência harmoniosa e alegre durante todo o curso.

À Carol e Murilo, Rafael Grossi, Rafael Leal, Neide, Marília, Marcela Viti, Paulo A. Toledo, Priscila Lopes, Bruna Alexandre, Caio Zani, Thais Campion e Carina Nazato, pela amizade e colaboração.

Aos amigos de Morrinhos: Abdalla e Rosi, Odorico e Sirlei, Claudio Samara, Otávio e a Dra. Maiza pelo empréstimo do banco utilizado nas coletas de amostras.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo auxílio financeiro ao projeto de pesquisa.

A todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram com este trabalho.

“Todos têm direito ao ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.”

(Constituição Federal – Art. 225)

BIOGRAFIA

Aderbal Almeida Rocha, filho de Lindolfo Pereira de Almeida e Maria da Rocha Almeida, nasceu em 30 de março de 1974, no Distrito de Santo Antônio do Rio Verde, município de Catalão – Goiás.

Cursou ginásio agrícola na Escola Agrícola de Catalão – Goiás (1986/1989), Técnico em Agropecuária pela Escola Agrotécnica Federal de Uberlândia – Minas Gerais (1990/1992) atualmente Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro. Formou-se como Engenheiro Agrônomo na Universidade Federal de Viçosa – Minas Gerais (1993/1997). Concluiu o mestrado em Agronomia, com o tema na área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas na Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo (1998/2000). Em julho de 2007, ingressou no doutorado no programa de pós-graduação em Ciências, área de concentração: Química na Agricultura e no Ambiente no Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, concluindo em agosto de 2011. Aprovado no vestibular da Faculdade de Tecnologia de Piracicaba em julho de 2008 – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, no Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis, concluído em julho de 2011.

Trabalhou como pesquisador na Bioagri Laboratórios Ltda., Piracicaba – SP (1999/2001), como professor Assistente no Centro de Ensino Superior de Catalão (2001/2004) e como Engenheiro Agrônomo (elaboração de projetos e assistência técnica) na Secretaria da Agricultura e do Meio Ambiente da Prefeitura Municipal de Catalão (2001/2004). Desde fevereiro de 2004, é professor efetivo do ensino Básico, Técnico e Tecnológico do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Campus Morrinhos e licenciado, em julho de 2007, para cursar o doutorado.

RESUMO

ROCHA, A. A. **Monitoramento de agrotóxicos em áreas irrigadas por pivô central na microbacia do Tijunqueiro, município de Morrinhos, Goiás.** 2011. 145p. Tese (Doutorado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

A importância dos agrotóxicos para o sistema de produção agrícola é indiscutível, uma vez que constituem parte dos insumos básicos. No entanto, é fundamental que sejam adequadamente utilizados para a preservação da qualidade não só do produto cultivado, mas também dos próprios recursos naturais, especialmente o solo e a água. Neste estudo, foi realizado o monitoramento dos agrotóxicos utilizados em lavouras irrigadas por pivô central, na microbacia do Tijunqueiro, município de Morrinhos, estado de Goiás, que apresentaram potencial de contaminação ambiental (critérios da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – EPA, índice GUS – Groundwater Ubiquity Score, método GOSS e do Instituto Brasileiro de Recursos Naturais Renováveis e não Renováveis – IBAMA) e sensíveis ao espectrômetro de massas (LC-MS/MS – Cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas), no período entre fevereiro de 2009 e setembro de 2010, em amostras de águas superficial e subsuperficial, peixes e sedimentos. Os ingredientes ativos (agrotóxicos) monitorados foram: acefato, atrazina, azoxistrobina, buprofezina, carbofurano, ciproconazole, clorpirifós, difeconazole, diurom, imidacloprido, malationa, metamidofós, metolaclo, metribuzim, monocrotofós, monuron, tiametoxam e triazofós. Amostras de água superficial foram coletadas a montante e a jusante da represa do Tijunqueiro; água subsuperficial em poços piezométricos perfurados no entorno da área irrigada; peixes e sedimentos foram coletados na represa do Tijunqueiro. A técnica de extração em fase sólida (SPE) foi utilizada para extrair os ingredientes ativos das amostras de água, dispersão da matriz na fase sólida (DMFS) para as amostras de sedimentos e QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) para as amostras de peixes. Os métodos multiresíduos utilizados foram adequados e eficientes para a análise e quantificação por LC-MS/MS. Verificou-se que todas as curvas analíticas apresentaram coeficiente de correlação superior a 0,99 e as recuperações foram satisfatórias (70 % a 120 % de recuperação) para a maioria dos ingredientes ativos monitorados. Nas amostras de água superficial, peixe e sedimentos, não foram detectados resíduos dos ingredientes ativos monitorados e 25,7 % das amostras de água subsuperficiais apresentaram contaminação por atrazina.

Palavras-chave: Agricultura. Contaminação. Água superficial. Água subsuperficial. Sedimentos. Peixes.

ABSTRACT

ROCHA, A.A. **Pesticides monitoring in irrigated areas by central pivot in the Tijunqueiro Watershed municipality of Morrinhos, Goiás.** 2011. 145p. Tese (Doutorado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

The importance of pesticides to the agricultural system production is indisputable, since they are part of the basics inputs, however, it is essential that they be used properly to be preserved not only the quality of the growing product, but also of their own natural resources, especially soil and water. In this study was conducted the pesticides monitoring used on crops irrigated with a central pivot in the Tijunqueiro watershed municipality of Morrinhos, state of Goiás, who had potential for environmental contamination (criteria of the Environmental Protection Agency from the United States – EPA, index of GUS - Groundwater Ubiquity Score, GOSS method and Brazilian Institute of Environment and Renewable Natural Resources – IBAMA) and sensitive to the mass spectrometer (LC-MS/MS – Liquid Chromatography coupled to mass spectrometer) on the period between February 2009 and September 2010, in samples of surface and groundwater, fish and sediment. The active ingredients (pesticides) monitored were acephate, atrazine, azoxistrobin, buprofezin, carbofuran, cyproconazol, chlorpyrifos, difenoconazol, diuron, imidacloprid, malathion, metamidophos, metolachlor, metribuzin, monocrotophos, monuron, thiamethoxan and triazophos. Surface water samples were collected upstream and downstream of the Tijunqueiro dam; groundwater in piezometric wells drilled around the irrigated area; fishes and sediments were collected in the Tijunqueiro dam, The solid phase extraction technique (SPE) was used to extract the analytes from water samples, dispersive solid phase extraction (dSPE) for the sediments samples and QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged) for the fishes samples. Multiresidue methods used in the study were adequate and efficient for the analysis and quantifications by LC-MS/MS. Was found that all the analytical curves showed correlation coefficients greater than 0,99 and the recoveries were satisfactory (70 % a 120 % of recovery) for most of the active ingredients studied. In the surface water samples, sediments and fish were not detected residues of the active ingredients monitored and 25.7 % groundwater samples showed atrazine contamination.

Keywords: Agriculture. Contamination. Surface water. Groundwater. Sediments. Fishes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Consumo de agrotóxicos no Brasil, em gigagramas de ingrediente ativo, no período de 2006 a 2010 (SAMPAIO, 2011)	46
Figura 2 – Consumo de agrotóxicos no Brasil, por classe de produtos, em gigagramas de ingrediente ativo, no período de 2006 a 2010 (SAMPAIO, 2011).....	47
Figura 3 – Dinâmica dos agrotóxicos no ambiente (GEBLER, 2004).....	48
Figura 4 – Ciclo da água conforme USGS (2011)	60
Figura 5 – Área de estudo, microbacia do Tijunqueiro, município de Morrinhos, Goiás, adaptado de DIGITAL GLOBE (2011)	74
Figura 6 – Identificação dos pontos de coleta de amostras, áreas dos pivôs centrais, microbacia do Tijunqueiro, município de Morrinhos, Goiás, adaptado de DIGITAL GLOBE (2011).....	81
Figura 7 – Mapa de uso do solo, outubro 2010, adaptado de INPE (2010)	93
Figura 8 – Percentual de agrotóxicos, classe de produtos, utilizados na microbacia do Tijunqueiro, município de Morrinhos, Goiás	94
Figura 9 – Classificação percentual dos ingredientes ativos utilizados na microbacia do Tijunqueiro, pelo potencial teórico de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.....	95
Figura 10 – Classificação percentual dos ingredientes ativos utilizados na microbacia do Tijunqueiro, pelo potencial de periculosidade ambiental (IBAMA, 1996)	96
Figura 11 – Caracterização química das amostras de águas superficial e subsuperficial, microbacia do Tijunqueiro, município de Morrinhos, Goiás.....	104
Figura 12 – Mapa de susceptibilidade a erosão do solo da microbacia do Tijunqueiro, adaptado de USGS (2011)	105
Figura 13 – Cromatogramas da amostra do poço 05, setembro de 2010, contaminada com atrazina, íons quantificador e qualificador	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais culturas, área plantada e produtividade média do município de Morrinhos, safra 2009/2010.....	31
Tabela 2 – Número de produtos registrados no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento para as culturas implantadas na área de estudo	47
Tabela 3 – Grupo químico, classe, número de formulações registradas, massa molar e estrutura molecular dos ingredientes ativos monitorados	53
Tabela 4 – Principais propriedades físico-químicas dos ingredientes ativos monitorados	55
Tabela 5 – Identificação dos poços de monitoramento para a coleta de água subsuperficial.....	81
Tabela 6 - Concentrações das soluções dos padrões analíticos dos ingredientes ativos	84
Tabela 7 – Tempo de retenção, íons quantificadores e qualificadores utilizados para quantificação e identificação dos ingredientes ativos por LC-MS/MS	85
Tabela 8 – Concentrações (ng mL ⁻¹) para os pontos da curva analítica.....	86
Tabela 9 – Teste de recuperação multiresíduos em água com coluna C18, com diferentes sistemas de condicionamento e eluição	87
Tabela 10 – Culturas implantadas, na área de estudo, no período de 2007 á 2010	91
Tabela 11 – Caracterização físico-química do solo da microbacia do Tijunheiro, município de Morrinhos, Goiás	92
Tabela 12 – Classificação quanto ao potencial de periculosidade ambiental dos agrotóxicos monitorados, conforme Portaria 84/1996 do IBAMA.....	96

Tabela 13 – Equações das curvas analíticas dos métodos multiresíduos por LC-MS/MS para as matrizes água, peixe e sedimento	98
Tabela 14 – Limites de detecção e quantificação dos métodos multiresíduos	99
Tabela 15 – Percentagem de recuperação multiresíduos em água fortificada com 0,25 ng mL ⁻¹ e extração em fase sólida com cartuchos C18	100
Tabela 16 – Percentagem de recuperação das três fortificações na matriz água	101
Tabela 17 – Percentagem de recuperação das três fortificações na matriz sedimento... ..	102
Tabela 18 – Percentagem de recuperação das três fortificações na matriz peixe.....	103
Tabela 19 – Parâmetros de qualidade de águas superficial e subsuperficial, microbacia do Tijunheiro, município de Morrinhos, Goiás.....	104
Tabela 20 – Amostras de água subsuperficial contaminadas por atrazina (µg L ⁻¹)	107
Tabela 21 – Resultado da análise granulométrica das amostras de sedimentos, represa do Tijunheiro, município de Morrinhos, Goiás	109
Tabela 22 – Resultado da análise química das amostras de sedimentos, represa do Tijunheiro, município de Morrinhos, Goiás	110

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice A – Principais culturas implantadas na área de estudo, na microbacia do Tijunqueiro, município de Morrinhos, Goiás	131
Apêndice B – Sistema de plantio direto de milho, microbacia do Tijunqueiro, município de Morrinhos, Goiás	135
Apêndice C – Locais de coleta de amostras de água superficial, microbacia do Tijunqueiro, município de Morrinhos, Goiás	137
Apêndice D – Detalhes do revestimento dos poços de monitoramento, microbacia do Tijunqueiro, município de Morrinhos, Goiás	139
Apêndice E – Identificação dos poços de monitoramento, microbacia do Tijunqueiro, município de Morrinhos, Goiás	141
Apêndice F – Coleta de amostras de água subsuperficial, microbacia do Tijunqueiro, município de Morrinhos, Goiás	141
Apêndice G – Coleta de amostras de sedimentos, represa do Tijunqueiro, município de Morrinhos, Goiás	143
Apêndice H – Captura e as espécies de peixes monitoradas, represa do Tijunqueiro, município de Morrinhos, Goiás	145

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 REVISÃO DE LITERATURA	28
2.1 Município de Morrinhos	28
2.1.1 Geografia.....	28
2.1.2 Clima	29
2.1.3 Flora	29
2.1.4 Relevo	29
2.1.5 Agropecuária	30
2.1.6 Indústrias.....	31
2.2 Principais culturas implantadas na microbacia do Tijunqueiro	32
2.2.1 Soja	32
2.2.2 Milho doce	33
2.2.3 Milho grão e semente	33
2.2.4 Tomate industrial.....	35
2.2.5 Feijão.....	35
2.3 Uso e conservação do solo e da água	37
2.3.1 Sistema de plantio convencional e direto	38
2.4 Microbacia hidrográfica	39
2.5 Importância da irrigação	41
2.5.1 Sistema de irrigação por aspersão tipo pivô central.....	43
2.6 Uso de agrotóxicos.....	46
2.7 Dinâmica dos agrotóxicos no ambiente.....	48
2.7.1 Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos	50
2.7.2 Transformações dos agrotóxicos no ambiente.....	56
2.7.2.1 Transformações abióticas	56
2.7.2.2 Transformações químicas	56
2.7.2.3 Transformação biótica – Biodegradação.....	57
2.7.2.4. Transporte de agrotóxicos no solo	57
2.7.2.4.1 Movimento no perfil do solo – Lixiviação.....	57
2.7.2.4.2 Escoamento superficial – <i>Runoff</i>	58
2.7.2.4.3 Volatilização	58

2.8 Recursos hídricos.....	59
2.8.1 Ciclo da água	59
2.9 Contaminação dos recursos hídricos por agrotóxicos	61
2.10 Problemas ambientais com agrotóxicos	65
2.11 Periculosidade ambiental	68
2.12 Validação de métodos analíticos	70
2.12.1 Seletividade	70
2.12.2 Linearidade.....	71
2.12.4 Precisão	72
2.12.5 Exatidão	72
2.12.6 Limite de detecção (LD)	73
2.12.7 Limite de quantificação (LQ).....	73
3 MATERIAL E MÉTODOS	74
3.1 Área de estudo	74
3.2 Mapeamento da área	75
3.2.1 Bandas Linear Imaging Self Scanner III (LISS III).....	75
3.2.2 Imagem SRTM	75
3.2.3 Bandas IKONOS II	75
3.2.4 Registro	76
3.2.5 Tratamento de imagens SRTM	76
3.2.6 Mapeamento de uso do solo	77
3.2.7 Mapeamento de Suscetibilidade à erosão.....	77
3.3 Levantamento dos agrotóxicos utilizados.....	78
3.4 Potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas	78
3.5 Coleta de amostras	79
3.5.1 Local de coleta	79
3.5.2 Água superficial	79
3.5.3 Água subsuperficial	80
3.5.4 Sedimentos	82
3.5.5 Peixes.....	82
3.6 Armazenamento das amostras.....	82
3.7 Caracterização química das amostras de água	82
3.8 Caracterização química e física das amostras de solos e sedimentos	83

3.9 Detecção e quantificação dos ingredientes ativos.....	83
3.10 Preparo de soluções padrões.....	84
3.11. Determinação dos íons quantificadores e qualificadores	85
3.12 Preparo das soluções multiresíduos e da curva analítica.....	86
3.13 Teste de extração multiresíduos em água.....	87
3.14 Teste de extração multiresíduos em sedimentos	87
3.15 Teste de extração multiresíduos em peixes	88
3.16 Validação dos métodos analíticos	88
3.16.1 Seletividade.....	88
3.16.2 Linearidade.....	89
3.16.3 Precisão	89
3.16.4 Limite de detecção (LD)	89
3.16.5 Limite de quantificação (LQ).....	90
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
4.1 Uso e manejo do solo e da água na microbacia do Tijnunheiro	91
4.1.1. Utilização de agrotóxicos.....	93
4.2 Curvas analíticas	97
4.3. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)	98
4.4 Recuperação	99
4.4.1 Água	99
4.4.2 Sedimentos	101
4.4.3 Peixes.....	103
4.5 Caracterização e determinação de resíduos	104
4.5.1 Água	104
4.5.2 Sedimentos	109
4.5.3 Peixes.....	110
4.6. Considerações gerais.....	111
5 CONCLUSÕES	113
REFERÊNCIAS.....	115
APÊNDICES	129

1 INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos são conhecidos por diversos nomes como, por exemplo, defensivos agrícolas, protetores de plantas, agroquímicos, praguicidas, biocidas, venenos, pesticidas, dentre outros. No entanto, a lei federal nº 7.802/1989 (BRASIL, 1989), regulamentada pelo decreto nº 4.074/2002 (BRASIL, 2002) definiu todos esses agentes com o título único de agrotóxicos e afins.

Pela legislação brasileira define agrotóxicos e afins os produtos e os componentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas, bem como em ambientes urbanos, hídricos e industriais, em que a finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna para preservá-las da ação danosa de seres vivos, considerados nocivos. Assim, substâncias e produtos podem ser empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento. Neste trabalho, optou-se utilizar o termo agrotóxicos e, conforme Peres, Moreira, Dubois (2003), é mais ético, honesto e esclarecedor, tanto para os agricultores, como para os consumidores.

A importância dos agrotóxicos para o sistema de produção agrícola é indiscutível, uma vez que constituem parte dos insumos básicos. Entretanto, é fundamental que eles sejam adequadamente utilizados para que seja preservada a qualidade não só do produto final colhido, como também dos próprios recursos naturais finitos que sustentam a produção, especialmente o solo e a água. Vários produtos agrotóxicos são aplicados ao solo, principalmente os herbicidas pré-emergentes e grande parte daqueles aplicados em outros alvos, tais como insetos, fungos ou nematóides, também atingem o solo, direta ou indiretamente. Assim sendo, o solo atua como “depósito final” dos agrotóxicos (OLIVEIRA JUNIOR; REGITANO, 2009).

O uso de agrotóxicos na produção agrícola e a conseqüente contaminação têm sido alvos de constante preocupação no âmbito da saúde pública, portanto se exige, dos diversos níveis de governo, investimento e organizações para o desenvolvimento de programas e ações de controle de resíduos que possam

eliminar ou mitigar os riscos à saúde dos brasileiros quanto à presença desses na água e nos alimentos (ANVISA, 2010).

É importante destacar que os agrotóxicos podem alcançar os ambientes aquáticos por meio da aplicação intencional, deriva e escoamento superficial de áreas onde ocorreram aplicações. A lixiviação dos agrotóxicos através do perfil dos solos pode ocasionar a contaminação de lençóis freáticos (EDWARDS, 1973), ou seja, além de afetar os próprios cursos de água superficiais, os agrotóxicos podem afetar os lençóis freáticos, em que a descontaminação é complexa.

A concentração da maioria dos agrotóxicos em água é relativamente baixa, devido ao fato de serem, geralmente, pouco solúveis em água e ao efeito de diluição. Isto, no entanto, não exclui a possibilidade de que altas concentrações venham a ocorrer após chuvas de alta intensidade, especialmente quando as áreas ao redor de um pequeno córrego tenham sido recentemente tratadas com altas doses de agrotóxicos. Mesmo em concentrações baixas, os agrotóxicos podem representar riscos para algumas espécies de organismos aquáticos, pois eles podem reter estes produtos até 1000 vezes. Portanto, não existe nível seguro previsível para agrotóxicos em água quando pode ocorrer biomagnificação (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001).

O modelo de agricultura adotado no Brasil, em geral, baseia-se no uso intensivo de agrotóxicos. Ressaltando que esses produtos possibilitaram a diminuição de perdas significativas nas safras agrícolas e têm auxiliado no controle de vetores de diversas doenças. Entretanto, seu uso desordenado e excessivo vem provocando diversos impactos ao ambiente e a saúde.

A crescente demanda por matéria-prima e alimentos produzidos pela agricultura, torna o uso da irrigação imperativo em todo o mundo, pois com sua utilização é possível aumentar em até três vezes a produtividade das culturas.

Portanto, ressalta-se que existem, ainda hoje, controvérsias e escassez de estudos com relação aos efeitos tóxicos crônicos dos agrotóxicos para o ser humano, principalmente quando consumidos em baixas doses ao longo de toda a vida. Isto indica a necessidade de desenvolver estudos sobre a presença de resíduos de agrotóxicos no ambiente e seus efeitos sobre a saúde.

A qualidade da água, recurso natural nobre e finito, deve ser monitorada constantemente. Para isso, precisa-se de metodologias analíticas rápidas e eficientes para a análise de multiresíduos de agrotóxicos em água das mais diversas origens.

Neste contexto, foi realizado o monitoramento de resíduos de agrotóxicos em águas, superficial e subsuperficial, sedimentos e peixes na microbacia do Tijunheiro, município de Morrinhos, estado de Goiás, no intuito de colaborar com o estabelecimento de políticas de utilização de agrotóxicos e monitoramento da qualidade da água em áreas irrigadas por pivô central.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Município de Morrinhos

A descrição das características do município de Morrinhos foi baseada nos dados apresentados na página da internet da Prefeitura Municipal de Morrinhos (MORRINHOS, 2011) e pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2011).

O município de Morrinhos está localizado na região sul do estado de Goiás. Sua população estimada em 2010 foi de 41.460 habitantes (IBGE, 2011). O nome do município foi escolhido, devido à existência de três acidentes geográficos na região: Morro do Ovo, Morro da Cruz e Morro da Saudade. A distância de Morrinhos até Goiânia (capital do estado de Goiás) é de 128 km, 184 km de Anápolis (capital econômica do estado de Goiás), 336 km de Brasília (capital Federal) e 56 km de Caldas Novas (maior estância hidrotermal do mundo).

2.1.1 Geografia

O município de Morrinhos, conforme a Divisão Territorial do Brasil em regiões Geográficas, é uma unidade administrativa que pertence a Microrregião 015 – Meia Ponte. A microrregião Meia Ponte é integrante da mesorregião 05 – Sul Goiano, localizado a sudeste da capital do Estado de Goiás entre as coordenadas de 17°30'20" a 18°05'40" latitude sul e 48°41'08" a 49°27'34" de longitude oeste. Morrinhos possui uma ótima localização geográfica, pois está no centro geográfico da microrregião do Meia Ponte, sendo assim, estando próximo de 24 municípios. A cidade está situada a altitude de 735 metros, sendo que no município a maior altitude não ultrapassa a 800 metros. Menos de 30 % da cobertura é vegetação natural. O município de Morrinhos ocupa área de 2.846,156 km², em que mais de 50 % da área do município apresenta potencial para o uso com lavouras (agricultura) e predomina associações de terras favoráveis ao uso com lavouras e pastagens cultivadas.

2.1.2 Clima

Com altitude média de 771 m, possui clima ameno e suave (tropical úmido), topografia plana e relevo ondulado. A temperatura média anual é de 20 °C, ameno e saudável, pertencendo ao grupo tropical úmido, a temperatura média das máximas é de 27 °C e das mínimas de 18 °C.

2.1.3 Flora

Predomina a vegetação tipo cerrado. As espécies mais comuns encontradas são: cedro, jacarandá, ipê, aroeira, dentre outras espécies de plantas medicinais como a quina, douradinha, chapéu-de-couro, congonha e outras.

2.1.4 Relevo

Possui as seguintes formas de relevo: plano e suave ondulado com área de 1.126,25 km², correspondendo a 40 %; ondulado e suave ondulado com área de 526,35 km², 18,68 %; suave ondulado com área de 441,46 km², 15,67 %; suave ondulado e ondulado com área de 307,66 km², 10,92 %; ondulado com área de 281,03 km², 9,97 %; ondulado e fortemente ondulado com área de 69,20 km², 2,46 %; forte ondulado com área de 63,67 km², 2,25 %.

O uso atual do município é de 1.403,19 km², 49,82 % com predomínio de pastagens; 805,33 km², 28,59 % com predomínio de lavouras; 598,59 km², 21,26 % com vegetação natural; 7,93 km², 0,28 % área urbanizada; 1,52 km², 0,05 % com outros usos. A fertilidade natural dos solos é baixa ocupando área de 1.464,49 km², correspondendo a 52 % da área do município; baixa e média com área de 777,99 km², 27,61 %; média a alta com área de 526,35 km², 18,68 %; alta com área de 46,79 km², 1,66 %. Embora não exploradas, o município possui jazidas de berilo, caulim, cromita, talco, rutilo, manganês, além de argila, calcário e areia.

2.1.5 Agropecuária

A agropecuária, com cerca de 2 mil produtores, é responsável por 53 % da geração de divisas do município. Além dessa prática, a economia da região é integrada pelo setor industrial com 71 empresas; pelo comércio, com cerca de 370 estabelecimentos e pelos serviços financeiros com seis bancos.

Na pecuária se destaca o rebanho bovino destinado ao corte, leite e seleção de reprodutores, com preferência para as raças Gir e Nelore. A produção de mais de 70 milhões de litros de leite por ano coloca o município como a 2ª bacia leiteira do Estado. O rebanho total bovino ultrapassa as 255 mil cabeças, com 54 mil vacas leiteiras, sendo estas, em sua maioria, de gado girolando, plantel de boa qualidade. O setor pecuarista possui também um banco genético de gado leiteiro relativamente grande, o que permite estabilidade e avanço na manutenção do plantel, mesmo com a introdução de outras raças como o nelore.

A agricultura é relativamente desenvolvida, destacando-se a cultura de soja, arroz e milho, além de algodão, banana, feijão, tomate e mandioca. Os principais produtos do município são o tomate industrial (1º lugar no ranking de Goiás) e feijão irrigado (2º maior produtor do Estado). A alta produtividade (Tabela 1) nesse segmento se deve as condições favoráveis do solo e clima da região e também pela adoção de inovações tecnológicas, embora alguns agricultores ainda mantenham métodos e processos tradicionais.

O município de Morrinhos se destaca também por ser o segundo município do estado de Goiás em área irrigada, com cerca de 120 pivôs de irrigação em operação.

Tabela 1 – Principais culturas, área plantada e produtividade média do município de Morrinhos, safra 2009/2010

Cultura	Área plantada (ha)	Produção (Mg)	Produtividade (kg ha ⁻¹)
Cana-de-açúcar	14.700	824.494	56.088
Mandioca	320	2.720	8.500
Banana	60	500	8.333
Goiaba	15	630	42.000
Laranja	230	4.294	18.670
Mamão	10	115	11.500
Manga	9	135	15.000
Maracujá	25	313	12.520
Quariroba (Palmito)	230	4.000	17.391
Abóbora	150	1.800	12.000
Algodão	640	2.240	3.500
Arroz	1.200	3.360	2.800
Batata inglesa	2.000	5.400	2.700
Feijão	2.000	5.400	2.700
Melancia	100	3.500	35.000
Milho	4.000	24.800	6.200
Soja	24.000	67.200	2.800
Sorgo	4.500	6.300	1.400
Tomate Industrial	2.220	199.800	90.000

Fonte: NASCIMENTO, 2011¹.

2.1.6 Indústrias

No setor industrial, Morrinhos tem diversas indústrias de pequeno porte, principalmente na área de laticínios, conservas (milho doce) e processamento de tomate. A tendência à economia agropecuária gerou amplo desenvolvimento no setor da agroindústria, já que diversas empresas do ramo se instalaram no município, principalmente entre os anos de 1997 e 2000.

¹NASCIMENTO, J.A. **LSPA – Levantamento Sistemático de Produção Agrícola: município de Morrinhos – Goiás, informações de 2010**. IBGE – Agência Morrinhos, Goiás. Disponível em: <juliano.ibge@gmail.com>. Acesso em: 02 Jun. 2011.

2.2 Principais culturas implantadas na microbacia do Tijunqueiro

As principais culturas implantadas na microbacia do Tijunqueiro são: soja, milho doce, milho grão e semente, tomate industrial (rasteiro) e feijão.

As descrições das culturas foram baseadas nas informações e dados do *site* da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa (EMBRAPA, 2011).

2.2.1 Soja

A soja (*Glycine max* (L.) Merrill) é uma leguminosa herbácea anual. O alto teor protéico de seus grãos (38 %) e sua fácil adaptação aos diversos tipos de clima e fotoperíodo, devido a suas inúmeras variedades, a colocam entre as principais oleaginosas do mundo, sendo assim, a mais cultivada.

A revolução socioeconômica e tecnológica protagonizada pela soja no Brasil Contemporâneo pode ser comparada ao fenômeno ocorrido com a cana-de-açúcar no Brasil Colônia e do café no Brasil Império, que, em épocas diferentes, comandaram o comércio exterior do País. A soja tem receita cambial direta para o Brasil de mais de seis bilhões de dólares anuais (10 % do total das receitas cambiais brasileiras) e cinco vezes esse valor, se considerar os benefícios que gera ao longo da sua extensa cadeia produtiva.

Abrindo fronteiras e semeando cidades, o plantio da soja liderou a implantação de nova civilização no Brasil central. Seu cultivo levou o progresso e o desenvolvimento para uma região despovoada e desvalorizada, pois fez surgir cidades no vazio do Cerrado e transformou os pequenos conglomerados urbanos existentes em metrópoles.

O explosivo crescimento da produção de soja no Brasil, de quase 30 vezes no transcorrer de apenas três décadas, determinou uma cadeia de mudanças sem precedentes na história do País. Seu cultivo, inicialmente auxiliado pelo trigo, foi fundamental para o surgimento da agricultura comercial no Brasil. Pode-se citar que o plantio da leguminosa foi responsável pela aceleração da mecanização das lavouras brasileiras; pela modernização do sistema de transportes; pela expansão

da fronteira agrícola; profissionalização e incremento do comércio internacional; modificação e enriquecimento da dieta alimentar dos brasileiros; aceleração da urbanização do País, interiorização da população brasileira (excessivamente concentrada no sul, sudeste e litoral); pelo processo de inserir tecnologia em outras culturas (destacadamente a do milho); assim como, impulsionou e interiorizou a agroindústria nacional, patrocinando o deslanche da avicultura e da suinocultura brasileiras.

2.2.2 Milho doce

O milho doce (*Zea mays* L.) é um tipo especial de milho cujo grão possui elevado teor de açúcar na época da colheita, como o milho verde. Além do sabor adocicado, possui a película do grão mais fina, sendo por isso mais macio e de melhor qualidade para consumo *in natura* ou enlatado na forma de conserva.

O milho doce ainda é relativamente pouco utilizado no Brasil, devido aos hábitos e costumes alimentares da população, que prefere o milho comum para consumo *in natura*. Atualmente, as indústrias de conservas e enlatados brasileiras, a exemplo do que ocorre nos países desenvolvidos, vêm priorizando o milho doce, por proporcionar conservas de melhor qualidade.

2.2.3 Milho grão e semente

A produção de milho no Brasil é caracterizada pela divisão em duas épocas de plantio. Os plantios de verão, ou primeira safra, são realizados na época tradicional, durante o período chuvoso, que varia entre fins de agosto na região Sul, até os meses de outubro/novembro no Sudeste e Centro-Oeste (no Nordeste, esse período ocorre no início do ano). Recentemente, tem aumentado a produção obtida na safrinha, ou segunda safra. A safrinha se refere ao milho de sequeiro, plantado extemporaneamente, em fevereiro ou março, quase sempre depois da soja precoce, predominantemente na região Centro-Oeste e nos estados do Paraná, São Paulo e Minas Gerais. Verifica-se nas últimas safras, decréscimo na área plantada no

período da primeira safra, mas que tem sido compensado pelo aumento dos plantios na safrinha e no aumento do rendimento agrícola das lavouras de milho.

Embora realizados em condição desfavorável de clima, os sistemas de produção da safrinha tem sido aprimorados e adaptados a essas situações, o que tem contribuído para elevar os rendimentos das lavouras também nessa época. A safra 2009/2010, consolidou a utilização de cultivares de milho transgênico (no caso do Milho Bt) no Brasil, cerca de 35 % das sementes adquiridas de milho na safra de verão foram de cultivares transgênicas e, na safrinha (2010), este percentual atingiu cerca de 42 %. Em alguns dos principais estados produtores, as cultivares transgênicas ultrapassaram as convencionais já neste segundo ano de liberação daqueles materiais. Podem ser citados os estados de São Paulo e Bahia na safra de verão e São Paulo e Paraná, na safrinha.

A produção nacional de milho se mostra bastante tecnificada, fazendo com que a produtividade apresente aumentos crescentes nos últimos anos. Na maioria das regiões produtoras, a safra de 2009/2010 foi conduzida sob condições climáticas favoráveis. Em relação ao milho safrinha, o desenvolvimento da lavoura foi dentro da normalidade ocorrendo períodos de estiagem, que embora pontuais, causaram pequenos danos à cultura, principalmente naquelas áreas semeadas mais tarde e que se encontravam no período de floração e granação.

A área cultivada com milho na Safra 2009/2010, foi de 7.748,7 mil hectares, com redução de 16,5 % em relação à área cultivada na Safra 2008/2009 que foi de 9270,5 mil hectares. Na safrinha, a área estimada foi de 5.187,4 hectares, 5,8 % maior que a área cultivada na safra 2008/2009. A área total cultivada, em todo o país, nas duas safras, ficou em 12.930,1 mil hectares, (8,8 %) inferior à área cultivada na safra anterior.

2.2.4 Tomate industrial

O tomate industrial (*Lycopersicon sculentum* Mill) é, provavelmente, a mais importante entre todas as hortaliças cultivadas no Brasil. Em nosso País, o tomate para processamento industrial vem sendo cultivado desde o início do século XX, tendo sua importância em várias regiões, como no Sudeste (principalmente no estado de São Paulo), na década de 50; no Nordeste, na década de 80; e mais recentemente no Centro-Oeste. Na atualidade, o Brasil é seu maior produtor para processamento industrial e o maior consumidor de produtos derivados da hortaliça na América do Sul.

Atualmente, a maior área cultivada com tomate industrial está na região Centro-oeste, onde o clima seco durante os meses de março a setembro favorece o cultivo do tomateiro. Os solos profundos, bem drenados e a topografia plana facilitam a mecanização e permitem o uso de grandes sistemas de irrigação. O cultivo exige alto nível tecnológico e intensa utilização de mão-de-obra. Apesar do elevado índice de mecanização nas operações de preparo de solo, da adubação, do transplante, da irrigação e pulverização, são necessários cerca de 100 homens/dia, por hectare, na execução das tarefas de capinas e colheitas manuais, isso faz com que essa cultura apresente elevada importância econômica e social. É importante destacar que muitas doenças têm sido relatadas atacando o tomateiro, causando grande redução da produtividade e da qualidade do produto.

2.2.5 Feijão

O feijoeiro comum (*Phaseolus vulgaris* L.) é a espécie mais cultivada entre as demais do gênero *Phaseolus*. Considerando todos os gêneros e espécies englobados como feijão nas estatísticas da FAO, este envolve cerca de 107 países produtores em todo o mundo. Relevando somente o gênero *Phaseolus*, o Brasil é o maior produtor, seguido do México. Entretanto, a produção brasileira de feijão tem sido insuficiente para abastecer o mercado interno, devido à redução na área plantada, da ordem de 35 %, nos últimos 17 anos. Mesmo o aumento de 48 % na produtividade, verificado neste período, ainda resultou numa diminuição de 4 % na produção, portanto, não sendo suficiente para atender a demanda.

O cultivo dessa leguminosa é bastante difundido em todo o território nacional, tanto no sistema solteiro, quanto no consorciado com outras culturas. É reconhecida como cultura de subsistência em pequenas propriedades, muito embora tenha havido, nos últimos 20 anos, crescente interesse de produtores de outras classes, adotando tecnologias avançadas, incluindo a irrigação e a colheita mecanizada.

O sistema de comercialização é o mais variado possível, com predomínio de um pequeno grupo de atacadistas que concentra a distribuição da produção. Com a informatização, os produtores têm maior facilidade de acesso às atualizações do mercado, criando melhores possibilidades de comercialização do produto, e, conseqüentemente, gerando maior renda. A falta de informação para a comercialização é um dos pontos de estrangulamento da cadeia produtiva desta cultura.

Dependendo da região, o plantio de feijão no Brasil é feito ao longo do ano, em três épocas, de tal forma que, em qualquer mês, sempre haverá produção em algum ponto do país, o que contribui para o abastecimento interno. Em todas as safras de feijão cultivadas no Brasil, a condição predominante de posse da terra dos produtores é de proprietários (1ª Safra = 69,9 %; 2ª Safra = 81,3 %; e 3ª Safra = 75,4 %), vindo a seguir a condição de ocupante cultivado por pequenos e grandes produtores, em diversificados sistemas de produção e em todas as regiões brasileiras, o feijoeiro comum reveste-se de grande importância econômica e social.

Dependendo do cultivar e da temperatura ambiente, o cultivo de feijão pode apresentar ciclos variando de 65 a 100 dias, o que o torna uma cultura apropriada para compor, desde sistemas agrícolas intensivos irrigados, altamente tecnificados, até aqueles com baixo uso tecnológico, principalmente de subsistência.

As variações observadas na preferência dos consumidores orientam a pesquisa tecnológica e direcionam a produção e comercialização do produto, pois as regiões brasileiras são bem definidas quanto à preferência do grão de feijoeiro comum. Algumas características como a cor, o tamanho e o brilho do grão, podem determinar o seu consumo, enquanto a cor do halo pode também influenciar na comercialização. Os grãos menores e opacos são mais aceitos que os maiores e que apresentam brilho. A preferência do consumidor norteia a seleção e obtenção

de novas cultivares, exigindo destas não apenas boas características agrônômicas, mas também valor comercial no varejo.

2.3 Uso e conservação do solo e da água

O solo é um recurso natural que deve ser utilizado como patrimônio da coletividade, independente do seu uso ou posse. É um dos componentes vitais do ambiente e constitui o substrato natural para o desenvolvimento das plantas. A ciência da conservação do solo e da água preconiza um conjunto de medidas, objetivando a manutenção ou recuperação das condições físicas, químicas e biológicas do solo, estabelecendo critérios para o uso e manejo das terras, de forma a não comprometer sua capacidade produtiva (ARAÚJO; MARROCOS; SERÔDIO, 2011).

A cobertura vegetal adequada assume importância fundamental para a redução do impacto das gotas de chuva, pois reduz a velocidade das águas que escorrem sobre o terreno e, com isso, possibilita maior infiltração de água no solo e, diminuição do carreamento das suas partículas (ARAÚJO; MARROCOS; SERÔDIO, 2011).

As áreas rurais são utilizadas para diversas atividades produtivas e, na maioria das vezes, não se tem o cuidado de considerar as suas potencialidades para decidir sobre a melhor forma de ocupação, a qual é influenciada pelos critérios de natureza econômica, social e ambiental.

A degradação ambiental no meio rural está relacionada com a ausência de planejamento da ocupação dos espaços, já que não se respeitam as suas características e potencialidades. A deterioração ocorre em consequência do impulso de empreendimentos econômicos, que não consideram as modificações ambientais em seus custos (MANTOVANI, 1993). Em decorrência desses aspectos, tem sido evidenciadas mudanças de perspectivas no âmbito global da ocupação dos espaços, gerada pelo alerta causado por alguns fatores, como o avanço muito rápido da utilização e a apropriação dos espaços antes ocupados por recursos

nativos para o estabelecimento e o desenvolvimento de atividades econômicas variadas.

Esta mudança representa a idéia de desenvolvimento sustentável, em que é aperfeiçoada a utilização racional dos recursos disponíveis em um espaço geográfico, considerando as suas potencialidades e sem exauri-los. Nesse contexto, percebe-se que o meio rural recebe influências negativas, pois ocorrem, com freqüência, ações antrópicas intensas, gerando problemas ambientais graves e de difícil solução como, poluição e assoreamento de rios, aparecimento de erosões, extinção de algumas espécies de fauna e flora e destruição de ecossistemas frágeis.

Além disso, a demanda atual pelos recursos naturais tem agravado os conflitos entre os diferentes usos do solo nos ecossistemas como, fragmentando e reduzindo de forma crescente os ambientes naturais, por meio do efeito combinado de muitas decisões em pequenas escalas, com implicações significativas sobre a perda da diversidade biológica e alterações climáticas globais (SOFIATTI NETO, 1980; VITOUSEK, 1994).

Assim, o planejamento e o ordenamento dos espaços, incluindo os rurais, aparecem como forma de mitigar os impactos ambientais negativos decorrentes desses conflitos e do acesso inadequado aos recursos naturais. Uma solução é a determinação das precauções que devem ser tomadas a fim de proteger áreas consideradas importantes para a manutenção dos bens e serviços que dão suporte à vida e utilizar outras para as diversas atividades humanas (DE GROOT, 1992).

2.3.1 Sistema de plantio convencional e direto

O sistema de plantio convencional consiste no preparo do solo por operações mecânicas de aração e gradagem, já o sistema de plantio direto consiste na semeadura em solo não revolvido, no qual as sementes são semeadas em sulcos ou covas, com largura e profundidade suficientes para se obter adequada cobertura e contato das sementes com o solo. No sistema de plantio direto o controle das plantas daninhas, geralmente, é realizado por meio de métodos químicos, combinados ou não com práticas mecânicas e culturais específicas (MUZILLI, 1985).

O sistema plantio direto pressupõe: 1) Semeadura sobre os restos de culturas anteriores, ou seja, sem a prévia destruição e incorporação ao solo; 2) Não movimentação do solo, exceto nos sulcos de semeadura e; 3) O emprego de herbicidas para o controle das plantas daninhas, com as suas vantagens e inconvenientes. O plantio direto diferencia-se dos outros processos de semeadura, sobretudo pela menor intensidade de mobilização do solo e pela redução na frequência do tráfego de máquinas sobre terreno (MUZILLI, 1985).

O sistema de plantio direto apresenta diversas vantagens em relação ao sistema convencional, como por exemplo: melhor aproveitamento dos nutrientes, devido a menores perdas por erosão; aumento do teor de matéria orgânica, melhorando as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo; aumento nos rendimentos das culturas e, como consequência, maior retorno econômico decorrente de menores custos de produção (MUZILLI, 1985; SÁ, 1995).

Resultados de pesquisas científicas mostram que o plantio direto em comparação com o preparo convencional de solos, com emprego de arado ou grade, tem efeitos positivos sobre a fertilidade do solo. Isso ocorre porque o plantio direto reduz drasticamente a erosão a valores similares à regeneração natural do solo e também aumenta os teores de matéria orgânica no solo (DERSPSCH, 1997).

O sistema plantio direto, em comparação com o sistema de preparo convencional, tem efeitos positivos sobre as propriedades químicas mais importantes do solo. Sob o sistema de plantio direto, registram-se maiores valores de matéria orgânica, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e também maiores valores de pH ao passo que a saturação de alumínio se torna mais baixa (SIDIRAS; PAVAN, 1985).

2.4 Microbacia hidrográfica

O termo bacia ou microbacia hidrográfica segue escala espacial, entretanto, não há consenso, entre a comunidade científica, quanto as suas definições.

A bacia hidrográfica é contornada por um divisor, ou seja, linha de separação que divide as precipitações que caem em bacias vizinhas e encaminha o

escoamento superficial resultante para um ou outro sistema fluvial. Os terrenos de uma bacia são, assim, delimitados por dois tipos de divisores de água: os divisores topográficos, condicionados pela topografia, que fixam a área da qual provém o deflúvio superficial da bacia, e o divisor de águas freático, determinado pela estrutura geológica dos terrenos e influenciado pela topografia, que estabelece os limites dos reservatórios de água subterrânea de onde deriva o escoamento base da bacia (VILLELA; MATTOS, 1975).

A bacia hidrográfica se constitui num vale formado por um rio principal e seus tributários (RUHE, 1975). O limite topográfico de cada bacia hidrográfica é o seu divisor topográfico, que a circunda.

Para Odum (1988), a bacia hidrográfica pode ser vista como um sistema aberto, em que o funcionamento e estabilidade relativa refletem, em grande parte, nas taxas de influxo e nos ciclos de energia, da água e de materiais, ao longo do tempo. Mello, Pedro Junior e Lombardi Neto (1994) explicam que tendo como referencial uma seção transversal de um rio, chama-se bacia hidrográfica ou bacia de contribuição, a área coletora de água proveniente da precipitação que, escoando pela superfície do solo, atinge a seção considerada.

A bacia hidrográfica pode ser considerada um sistema geomorfológico aberto, recebendo energia do clima reinante sobre a bacia e perdendo continuamente energia através de deflúvio podendo, assim, ser descrita em termos de variáveis interdependentes, as quais oscilam ao longo de um padrão, ou de uma média. Como tal, ela se encontra, mesmo quando não perturbada, em contínua flutuação, num estado de equilíbrio transacional ou dinâmico (LIMA, 1996). Segundo Lima e Zakia (1998), a microbacia hidrográfica aparece enquanto unidade geomorfologia natural que expressa a manifestação física permitindo quantificar, de forma integrada, o funcionamento da natureza.

2.5 Importância da irrigação

A irrigação é a maneira artificial de aplicar água ao solo para suprir a demanda evapotranspirométrica das plantas, representando uma introdução tecnológica a qual modifica o ambiente.

Bernardo (1997) destaca que para as diversas evidências mundiais de áreas que tiveram benefícios iniciais da irrigação, posteriormente, tornaram-se impróprias para a agricultura em função dos impactos ambientais adversos causados ao solo, a disponibilidade e qualidade da água, a saúde pública, a fauna e flora e, em alguns casos, as condições sócio-econômicas da população local. O tipo de impacto causado é dependente do tamanho dos projetos, bem como do tipo de irrigação utilizado. Em geral, grandes projetos de irrigação incluem barragens, lagos, unidade de bombeamento, canais, tubulações, sistema de distribuição de água nas parcelas, sistema de drenagem, etc..

Mesmo reconhecendo os impactos causados ao meio ambiente pela técnica da irrigação, esta é de fundamental importância para aumentar o suprimento de alimentos e fibras para a população, pois a demanda é cada vez maior e a produção de alimento em grande escala somente pode ser viabilizada com suprimento de água em quantidade adequadas.

A preocupação ambiental (Bernardo, 1997), passou a polarizar as discussões a partir da conferência de Estocolmo, em 1972, e desde então diferentes interesses, produtivos e ambientais, convergem para assegurar melhor qualidade de vida. A Agenda 21 (determinada pela conferência de Estocolmo, 1972) propõe operacionalizar a implantação do conceito de desenvolvimento sustentável e na agricultura, em especial, recomenda que a terra seja manejada para assegurar sua permanente capacidade produtiva e a água seja utilizada de forma a não comprometer os usos atuais e futuros.

Como não é possível imaginar o atendimento da demanda mundial por alimentos sem o uso de irrigação, é preciso que os técnicos e agricultores, que trabalham com esta prática, tenham a consciência da importância da minimização dos impactos ambientais negativos ocasionados por ela e, além disso, atenda os objetivos propostos pela Agenda 21.

Apesar dos impactos negativos causados pela irrigação ao meio ambiente, esta técnica proporciona vários impactos positivos e de relevante interesse para a agricultura brasileira, sendo que os seus principais benefícios são (BERNARDO, 1997):

1. Aumentar a produtividade das culturas;

→ A literatura apresenta dados de aumento de até 3,0 vezes na produtividade de cultura irrigadas quando comparadas com a situação de não irrigação.

2. Aumentar o valor da propriedade e o lucro da agricultura;

→ O valor bruto da produção de área irrigada é em média cinco vezes maior do que em área não irrigada.

3. Utilização da área durante todo o ano com dois ou mais cultivos na mesma área;

4. Oferta de alimentos e outros produtos agrícolas com regularidade o ano todo, diminuindo a sazonalidade e proporcionando melhores preços ao produtor e/ou consumidor;

5. Permitir melhor qualidade e padronização dos produtos agrícolas, permitindo a abertura de novos mercados;

6. Obter produção de culturas nobres, elevando a renda do produtor;

7. Proporcionar melhor garantia de colheita para o produtor rural, pela redução do fator risco, causado por problemas climáticos desfavoráveis;

8. Reduzir a sazonalidade da oferta de empregos por permitir o cultivo durante o ano todo, gerando empregos diretos e indiretos;

9. Modernizar os sistemas de produção, estimulando a introdução de novas tecnologias como a quimigação, plantio direto com sementes selecionadas, conservação do solo e da água entre outros;

10. Possibilitar a criação de pólos agroindustriais para o aproveitamento dos produtos das áreas irrigadas;

11. Produzir sementes de alta qualidade, contribuindo para o aumento da produtividade em geral e;

12. Permitir maior eficiência no uso de fertilizantes.

2.5.1 Sistema de irrigação por aspersão tipo pivô central

O pivô central consiste em diversos bocais de distribuição de água (aspersores ou *sprays*) montados sobre uma linha lateral, suportada longitudinalmente por uma série de torres, que se movimentam sobre rodas ao redor de um ponto central denominado *ponto do pivô*. Para suportar o vão livre da linha lateral entre torres adjacentes, existe uma estrutura de treliças e tirantes que mantém a tubulação a determinada altura do solo (4 a 5 m) compatível com as culturas a serem irrigadas. Este equipamento foi desenvolvido por Frank Ziback, quando era fazendeiro no Colorado, nos Estados Unidos (MARCHETTI, 1983).

O sistema de propulsão do pivô central é alimentado por cabos elétricos. Cada torre tem, na base, seu próprio motor elétrico de baixa potência (motorreductor) de 0,75 a 1,5 cv que transmite o movimento por um eixo cardã aos redutores de rodas. A velocidade de rotação das torres em torno do ponto pivô define a lâmina a ser aplicada (quanto maior a velocidade menor a lâmina) e é regulada por um relê percentual no painel principal de controle, localizado na base do pivô, sendo que este comanda a velocidade da última torre do equipamento.

Na parte superior de cada torre são instaladas caixas elétricas de controle ou comando, dotadas de micro interruptores, que determinam o movimento e alinhamento das mesmas. O deslocamento de toda a linha lateral (pivô central) no campo é comandado pelo movimento da torre mais externa (última torre). Supondo, inicialmente, que todas as torres estejam alinhadas e apenas a última se movimenta, o acionamento do motorreductor da penúltima torre se processa quando o vão em movimento se deflete dos demais. Continuando o processo entre todos os vãos adjacentes, promove-se a movimentação de toda a linha de irrigação, pelo funcionamento intermitente dos motores das torres (FRIZZONE; DOURADO NETO, 2003).

A velocidade de revolução de um pivô central é controlada pela última torre, na forma de percentagem do tempo de liga/desliga, dado pelo comando do painel principal de controle, localizado no ponto pivô. O controle de velocidade é feito por um mecanismo chamado relê cíclico (temporizador), que possuem ciclos de 60 segundos de forma que, na regulação de 100 % da velocidade, o motor fica ligado aproximadamente 59 segundos e desligado 1 segundo. Por exemplo, a 50 % da velocidade, o motor fica ligado durante 30 segundos e desligado no mesmo período de tempo (FRIZZONE; DOURADO NETO, 2003).

Uma vez que a linha lateral (pivô central) opera em círculos, cuidados especiais devem ser tomados no projeto de aplicação de água, para se ter uma aplicação uniforme sobre a área. Os “sprays” ou aspersores localizados próximos ao centro cobrem áreas menores do que aqueles localizados próximos ao extremo da linha, o que significa que a descarga de água dos primeiros aspersores na linha lateral deve ser menor, crescendo em direção à extremidade da linha. Esses sprays ou aspersores responsáveis pela distribuição de água são denominados emissores (fixos ou rotativos) montados sob a linha lateral e aspersores de impacto (rotativos) montados sobre a linha lateral.

O tipo e a quantidade dos aspersores variam de acordo com o comprimento do sistema. O uso desses dispositivos depende principalmente das condições locais de solo, topografia e custos de energia. A aplicação de água é feita ao longo da tubulação por estes aspersores, espaçados regular ou irregularmente conforme o sistema empregado. Normalmente, para que a intensidade de aplicação de água na extremidade do equipamento não ultrapasse a velocidade de infiltração de água no solo, há a necessidade de se utilizar emissores ou aspersores com raio de alcance maior que nos demais localizados próximos ao centro do pivô (FRIZZONE; DOURADO NETO, 2003).

A adutora de conexão entre a tomada d'água e a unidade pivô central é composta de tubulação de sucção, ligação de pressão ou saída de bomba e tubulação de adução com diâmetro dimensionado de acordo com a vazão do sistema, comprimento da linha, perda de carga e pressão de serviço. Devido ao custo e vida útil, os materiais mais utilizados para tubulação de recalque são: aço zincado e PVC (policloreto de vinila) (FRIZZONE; DOURADO NETO, 2003).

O acionamento do conjunto motobomba pode ser feito por motor a combustão ou elétrico, sendo que, por questões econômicas, o motor elétrico deve ser preferido sempre que houver disponibilidade de energia elétrica. No caso de acionamento por motor diesel, há a necessidade também um gerador de eletricidade para o acionamento dos motorreductores do pivô. Esse gerador poderá ser instalado junto à base do pivô ou em conjunto com o sistema de bombeamento, formando um sistema “3 x 1”, bomba-motor-gerador (FRIZZONE; DOURADO NETO, 2003).

Comparando a irrigação por pivô central com outros sistemas de irrigação por aspersão, constata-se que a irrigação por pivô central apresenta as seguintes vantagens (CUENCA, 1989; KELLER; BLIESNER, 1990):

- ✓ Reduzida necessidade de mão-de-obra para operar o sistema;
- ✓ Capacidade de obter maiores produtividades em razão dos menores turnos de rega adotados, mantendo o conteúdo de água no solo próximo à capacidade de campo;
- ✓ Elevada uniformidade de distribuição de água;
- ✓ Facilidade de automação;
- ✓ Dependendo das condições pedológicas e relevo, um único equipamento é capaz de irrigar até 200 hectares;
- ✓ O custo do equipamento por unidade de área decresce com o aumento da mesma.

As principais desvantagens do sistema de irrigação por pivô central são (CUENCA, 1989; KELLER; BLIESNER, 1990):

- ✓ Perdas de áreas cultiváveis da ordem de 20 %, por irrigarem áreas circulares;
- ✓ A intensidade de aplicação de água na extremidade final do equipamento é elevada, podendo chegar a 100 mm h^{-1} , o que limita sua utilização em solos com menor capacidade de infiltração de água;
- ✓ Exige que a área seja totalmente livre de obstáculos, embora já existam alternativas para contornar algumas situações e;
- ✓ A dificuldade de assistência técnica especializada em algumas regiões, principalmente para os equipamentos mais modernos e sofisticados.

2.6 Uso de agrotóxicos

Os agrotóxicos começaram a ser utilizados no Brasil na década de 40. Inicialmente para controlar doenças endêmicas, tal como a doença de Chagas, Malária e Febre Amarela. O uso de compostos organoclorados, entre eles o DDT, começa a ocorrer também neste mesmo período visando o combate a doenças e pragas nas atividades agrícolas e pecuárias (ALVES FILHO, 2002).

Atualmente, de acordo com dados da Anvisa (2010), o Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo e tem o maior mercado destes produtos em âmbito mundial, com 107 empresas autorizadas para registro de seus compostos químicos, respondendo por 16 % do mercado mundial. Com relação às vendas de agrotóxicos no Brasil, em 2010, as indústrias de agrotóxicos negociaram 342.590 toneladas de ingredientes ativos e se verifica que o consumo é crescente nos últimos anos, período de 2006 a 2010 (Figura 1), e que os herbicidas representam a maior parte dos produtos utilizados nas lavouras brasileiras (Figura 2) (SINDAG, 2011).

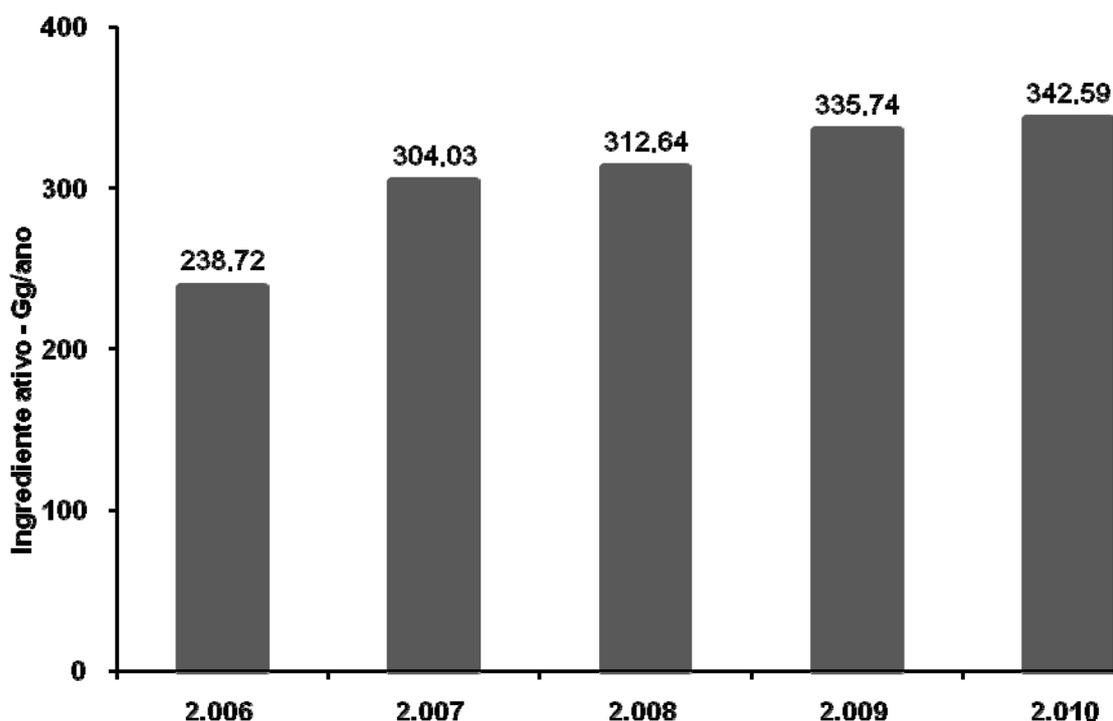


Figura 1 – Consumo de agrotóxicos no Brasil, em gigagramas de ingrediente ativo, no período de 2006 a 2010 (SAMPAIO, 2011¹)

¹SAMPAIO, I.A. **Vendas de defensivos agrícolas por classe 2006 a 2010**. SINDAG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. Disponível em: <ivan@sindag.com.br>. Acesso 01 Jun. 2011.

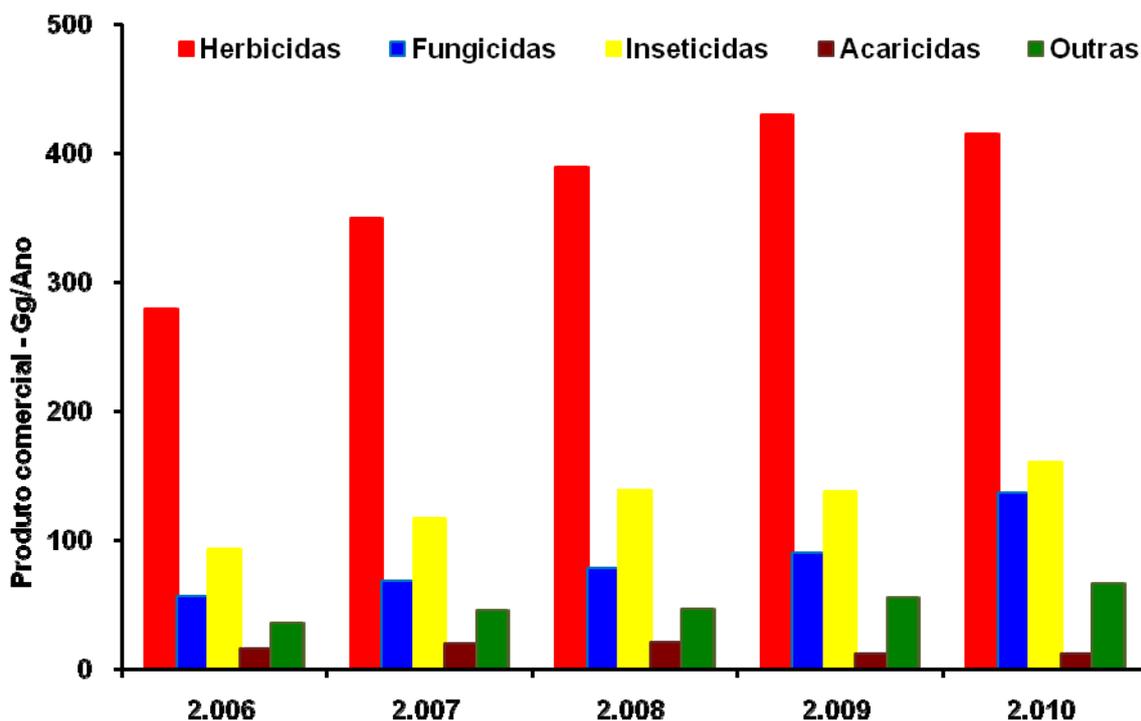


Figura 2 – Consumo de agrotóxicos no Brasil, por classe de produtos, em gigagramas de ingrediente ativo, no período de 2006 a 2010 (SAMPAIO, 2011¹)

No Brasil, conforme dados do sistema Agrofit (BRASIL, 2011), no mês de maio de 2011, existem 366 ingredientes ativos com 1496 marcas comerciais registradas para uso em diferentes culturas no Brasil (Tabela 2).

Tabela 2 – Número de produtos registrados no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento para as culturas implantadas na área de estudo

Cultura	Ingrediente ativo (i.a.)	Marcas comerciais
Soja	132	513
Milho	107	349
Tomate	133	347
Feijão	119	364
Todas	366	1496

Fonte: BRASIL, 2011.

¹SAMPAIO, I.A. **Vendas de defensivos agrícolas por classe 2006 a 2010**. SINDAG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. Disponível em: <ivan@sindag.com.br>. Acesso 01 Jun. 2011.

2.7 Dinâmica dos agrotóxicos no ambiente

Estuda-se a dinâmica dos agrotóxicos no solo e no ambiente (Figura 3) para atingir pelo menos dois objetivos principais: i) descobrir todos os fatores do ambiente, além do próprio agrotóxico, que influenciam, direta ou indiretamente, a eficiência no controle do alvo e; ii) como o agrotóxico é substância exógena ao meio, procura-se investigar as interações de sua molécula com os componentes do solo, de tal modo a minimizar os eventuais efeitos negativos que sua presença possa causar ao ambiente. O agrotóxico ideal seria aquele que efetuasse o controle do alvo biológico com a maior eficiência possível e, logo depois, desaparecesse sem deixar vestígios e sem ocasionar dano ao ambiente (OLIVEIRA JUNIOR; REGITANO, 2009).



Figura 3 – Dinâmica dos agrotóxicos no ambiente (GEBLER, 2004)

O uso de agrotóxicos na agricultura é a principal fonte de entrada destas substâncias no ambiente devido às quantidades e a frequência de aplicação. Embora também existam outras fontes, como por exemplo, o uso doméstico, industrial e de saúde pública nas campanhas de controle de insetos vetores de doenças como dengue e malária.

Na agricultura, a contaminação pode ocorrer pelas perdas na aplicação do produto. Tais perdas podem ocorrer pela deriva ocasionada pelos ventos e pela evaporação, que podem atingir a atmosfera e distribuir os contaminantes para outros compartimentos ambientais como o solo ou as águas superficiais. Outra forma de contaminação pode acontecer pela disposição inadequada das embalagens vazias contendo resíduos de agrotóxicos, que possibilitam a contaminação do solo e das águas. Uma vez no ambiente, os agrotóxicos podem se distribuir, degradar ou se acumular nos diversos compartimentos do ambiente (atmosfera, solo, sistemas aquáticos e nos seres vivos). Os fatores determinantes da dinâmica dos agrotóxicos no ambiente são a sua forma de uso, características ambientais e propriedades físico-químicas do ingrediente ativo (DORES; DELAMONICA-FREIRE, 1999).

A distribuição dos resíduos de agrotóxicos no ambiente, a partir do seu ponto de aplicação, pode acontecer por meios físicos: através do ar, da água, por evaporação do produto ou por transporte de material particulado que tenha o agrotóxico adsorvido e retornar a superfície na forma de precipitação; pela lixiviação, que transporta os resíduos de agrotóxicos do solo para o lençol freático, pelo escoamento superficial ocasionado pelas enchentes, que podem transportar agrotóxicos solúveis ou adsorvidos ao solo para as regiões mais baixas do relevo onde estão localizados os corpos d'água (BROWN et al., 1995).

A distribuição dos resíduos de agrotóxicos também pode ocorrer por meios biológicos, através da ingestão de alimentos contendo resíduo de agrotóxicos, que pode se acumular nos tecidos na forma original ou se metabolizam em órgãos ou tecidos específicos, sendo que estes organismos, após a morte, liberam novamente o produto para o ambiente (ESSER et al., 1998).

As características físico-químicas dos agrotóxicos, assim como a forma de uso, são fatores importantes para explicar a dinâmica desses resíduos no ambiente.

Agrotóxicos quimicamente resistentes tendem a permanecer mais tempo no ambiente, sendo assim, aumentando a probabilidade de se dissipar para locais cada vez mais distantes do local de origem. A forma de aplicação afeta a distribuição inicial do agrotóxico, como a pulverização sobre a folhagem, por exemplo, que favorece a volatilização e fotólise (WAUCHOPE et al., 1992), mas desfavorecendo o transporte por escoamento superficial e lixiviação.

As condições ambientais do local de estudo também influenciam a dinâmica dos agrotóxicos no ambiente como, por exemplo, as características e propriedades do solo ou do sistema aquático são determinantes na dissipação e degradação dos agrotóxicos e, também, o pH do ambiente (solo, água) pode interferir na degradação de agrotóxicos como, a degradação de organofosforados e carbamatos é maior em $\text{pH} > 7$ (BARCELÓ; HENNION, 1997).

2.7.1 Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos

Cada molécula de agrotóxico, em virtude dos átomos que a compõe, seu número e maneira como são arranjados na estrutura química, possui uma série específica de propriedades físico-químicas e biológicas. Estas propriedades interagem com os diferentes componentes do ambiente, via determinados processos, resultando em diferentes padrões de comportamento para os diversos tipos de agrotóxicos e, conseqüentemente, orientando no destino final dos mesmos (LAVORENTI, 1996).

As principais propriedades físico-químicas dos agrotóxicos, importantes para avaliar sua interação no ambiente, foram descritas conforme a revisão de Silva e Fay (2004).

Solubilidade: a solubilidade em água de um agrotóxico é a quantidade máxima da molécula que se dissolve em água pura a uma dada temperatura e pH. A solubilidade é de suma importância porque indica a tendência do agrotóxico em ser carregado superficialmente no solo por águas de chuva ou de irrigação e atingir águas superficiais. No entanto, esse único parâmetro não pode se usado para

prever a percolação no solo, devendo ser analisado em conjunto com a partição solo/água.

A solubilidade em água é fundamental nos processos ambientais e talvez seja mais importante que qualquer outra propriedade, pois afeta o comportamento, transporte e destino desses compostos para a água subterrânea. Esta propriedade é dependente da estrutura química, tamanho molecular, grupos funcionais, liberdade de rotação, estado físico, solvente (pH, força iônica e polaridade) e das condições ambientais (temperatura e pressão).

Pressão de vapor: a pressão de vapor é definida como a pressão à determinada temperatura em que a fase de vapor (gás) está em equilíbrio com a fase líquida. Esta propriedade química é em função do tamanho e dos grupos funcionais do composto orgânico e é a principal propriedade da molécula a ser utilizada no cálculo de sua volatilização para prever a sua entrada na atmosfera em concentrações significativas. Moléculas com pressão de vapor entre 10^{-4} a 10^{-11} atmosferas são consideradas semivoláteis, enquanto as com pressão de vapor menor que 10^{-4} são voláteis. A pressão de vapor tem forte dependência, normalmente não linear, com a temperatura. Em função da pressão de vapor, são encontrados diferentes valores de volatilização para uma mesma molécula quando em diferentes condições climáticas. Isto explica as maiores perdas por volatilização em clima tropical quando comparado a clima temperado. Portanto, compostos com baixa pressão de vapor observará menor transporte (menor mobilidade atmosférica e volatilização e maior persistência), ao passo que compostos com alta pressão de vapor observará maior transporte (maior mobilidade atmosférica e volatilização e menor persistência). A importância química da pressão de vapor deve ser considerada com a solubilidade em água, a qual é descrita pela Lei de Henry.

Lei de Henry (H): A constante da Lei de Henry (H), também chamada de coeficiente de partição ar/água no ambiente, expressa a condição de equilíbrio entre a concentração em solução de uma molécula orgânica dissolvida [C] e a pressão parcial no ar acima da solução (P_c) a uma dada temperatura: $H = P_c / [C]$. Para compostos orgânicos com baixa solubilidade em água, a constante da Lei de Henry pode ser aproximada à relação da pressão de vapor do composto pela sua solubilidade em água. Tanto a pressão de vapor como a solubilidade são

dependentes da temperatura. A constante da Lei de Henry descreve adequadamente o coeficiente de partição ambiental ar-água somente a concentrações relativamente baixas ($< 0,01$ mol), o que é normalmente o caso de moléculas orgânicas no ambiente.

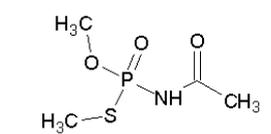
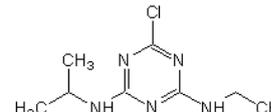
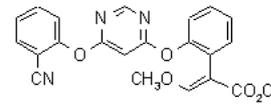
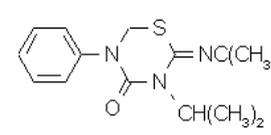
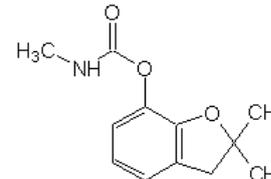
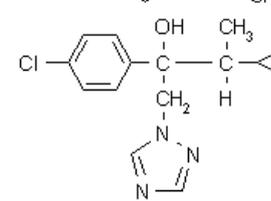
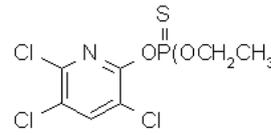
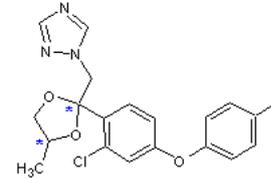
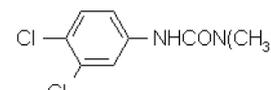
Coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}): é definido como a relação da concentração de uma molécula orgânica (agrotóxico) na fase de n-octanol saturado em água e sua concentração na fase aquosa saturada em n-octanol. Esse coeficiente é importante já que influencia o transporte da molécula orgânica, após sua aplicação ao solo, sendo o balanço entre as propriedades hidrofílicas e lipofílicas. É um valor constante para uma molécula a uma dada temperatura. O valor de K_{ow} varia entre 100 e 10 milhões, por isso, normalmente é expresso em $\log K_{ow}$, dando valor entre 2 e 7 para a maioria dos compostos de interesse agrônômico.

O K_{ow} está relacionado com a solubilidade em água, com os coeficientes de adsorção solo/sedimento, com fatores de bioconcentração para a vida aquática e muitos outros parâmetros de interesse para o entendimento do comportamento ambiental. A acumulação e o transporte de agrotóxicos nos organismos vivos são controlados pela polaridade, pela solubilidade em água, pela afinidade por tecidos gordurosos e natureza do potencial de ligação aos receptores biológicos.

Meia-vida: a longevidade de uma molécula orgânica é normalmente expressa em termos de meia-vida ($T_{1/2}$) do composto parental, que é o tempo requerido para que a metade da concentração do agrotóxico desapareça, independentemente de sua concentração inicial nas diversas matrizes ambientais. Os valores de meia-vida são importantes para o entendimento do impacto potencial no ambiente causado por agrotóxicos.

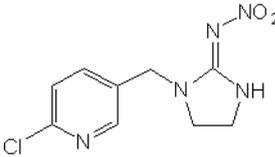
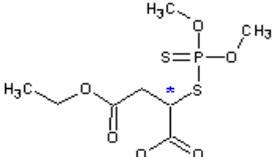
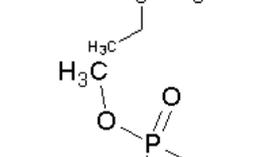
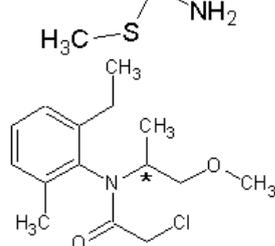
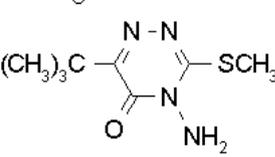
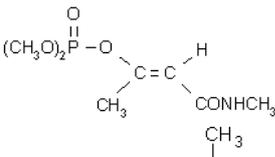
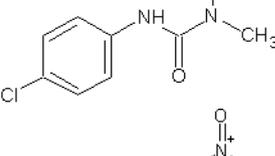
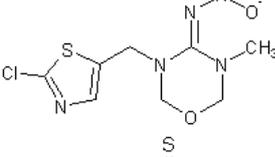
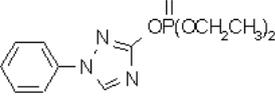
As informações relevantes dos ingredientes ativos monitorados estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Grupo químico, classe, número de formulações registradas, massa molar e estrutura molecular dos ingredientes ativos monitorados

Ingrediente ativo	Grupo	Classe	®N ^o formulações	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Estrutura molecular
Acefato	Organofosforado	Acaricida Inseticida	10	183,2	
Atrazina	Triazina	Herbicida	40	215,7	
Azoxistrobina	Estrobilurina	Fungicida	7	403,4	
Buprofezina	Tiadiazinona	Acaricida/ Inseticida	1	305,4	
Carbofurano	Carbamato	Inseticida Acaricida Nematicida	11	221,3	
Ciproconazol	Triazol	Fungicida	12	291,8	
Clorpirifós	Organofosforado	Acaricida/ Inseticida	21	348,9	
Difenoconazole	Triazol	Fungicida	9	405,1	
Diurom	Uréia	Herbicida	51	233,1	

(Continua)

Tabela 3 – Grupo químico, classe, número de formulações registradas, massa molar e estrutura molecular dos ingredientes ativos monitorados

(Conclusão)					
Ingrediente ativo	Grupo	Classe	®N^o formulas	Massa Molar (g mol⁻¹)	Estrutura molecular
Imidacloprido	Neonicotinóide	Inseticida	32	255,1	
Malationa	Organofosforado	Acaricida/ Inseticida	10	330,4	
Metamidofós	Organofosforado	Acaricida Inseticida	6	141,1	
Metolocloro	Cloroacetanilida	Herbicida	P	283,8	
Metribuzim	Triazinona	Herbicida	2	214,3	
Monocrotofós	Organofosforado	Acaricida Inseticida	P	223,1	
Monuron	Fenil uréia	Herbicida	SR	198,7	
Tiametoxam	Neonicotinóide	Inseticida	13	291,7	
Triazofós	Organofosforado	Acaricida Inseticida Nematicida	2	313,3	

® Número de formulações registradas no MAPA (BRASIL, 2011).

SR: Substância de referência em estudos de comportamento de agrotóxicos no solo (OECD, 2002).

P: Proibidos a partir de 15 de março 2006 (BRASIL, 2011).

As principais propriedades físico-químicas dos ingredientes ativos monitorados estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Principais propriedades físico-químicas dos ingredientes ativos monitorados

Ingrediente ativo	Sol. em água (mg L ⁻¹)	Pressão de vapor (Pa)	Constante de Henry (Pa m ³ mol ⁻¹)	Log K _{ow}	T _{1/2} (dias)	
					Solo	Água
Acefato	790.000	2,26 x 10 ⁻⁴	*	- 0,89	2	50
Atrazina	33	3,9 x 10 ⁻²	2,9 x 10 ⁻⁴	2,5	50	105-200
Azoxistrobina	6	1,1 x 10 ⁻¹⁰	*	2,5	56-84	11-17
Buprofezina	0,9	1,25 x 10 ⁻³	4,24 x 10 ⁻¹	4,3	80-104	Estável
Carbofurano	320	7,2 x 10 ⁻⁵	*	1,52	30-60	> 121
Ciproconazol	140	3,46 x 10 ⁻⁵	*	2,91	> 1,5 anos	Estável
Clorpirifós	1,4	2,7 x 10 ⁻³	1,75	4,7	94	50
Difeconazole	15	3,3 x 10 ⁻⁸	1,5 x 10 ⁻⁶	4,4	50-150	Estável
Diuron	42	1,1 x 10 ⁻⁶	7,04 x 10 ⁻⁶	2,85	90-180	Estável
Imidacloprido	610	2 x 10 ⁻⁷	*	0,57	188-997	355
Malationa	145	5,3 x 10 ⁻³	1,21 x 10 ⁻²	2,75	7	6-107
Metamidofós	> 200.000	2,3 x 10 ⁻³	< 1,6 x 10 ⁻⁶	- 0,8	< 2	Estável
Metolochloro	488	4,2 x 10 ⁻³	9,0 x 10 ⁻⁴	2,9	21-50	> 200
Metribuzim	1.050	5,8 x 10 ⁻³	< 2,4 x 10 ⁻⁴	1,58	30-60	63-196
Monocrotofós	Miscível	2,9 x 10 ⁻⁴	*	- 0,22	30	134
Monuron	230	6,7 x 10 ⁻⁵	*	1,46	*	Estável
Tiametoxam	4.100	6,6 x 10 ⁻⁹	4,7 x 10 ⁻¹⁰	- 0,13	34-75	Estável
Triazofós	39	3,9 x 10 ⁻⁴	*	3,34	6-12	Estável

Fonte: Roberts (1998); Roberts e Hutson (1999) e Tolim (2004).

* Informação indisponível na literatura consultada.

2.7.2 Transformações dos agrotóxicos no ambiente

2.7.2.1 Transformações abióticas

A transformação abiótica ocorre quando a molécula é transformada pela ação de componentes físicos ou químicos no ambiente. A elevação do pH do solo, por exemplo, pode contribuir com a hidroxilação destas moléculas, sendo este um dos principais processos envolvidos na degradação de moléculas orgânicas devido ao aumento de sua polaridade (BOLLAG; LIU, 1990).

2.7.2.2 Transformações químicas

A transformação química mais importante para moléculas de agrotóxicos é a hidrólise, que é influenciada pelo pH, temperatura e sorção. A hidrólise processa-se com a reação da molécula, RX, com a água, formando nova ligação carbono-oxigênio e rompendo a ligação carbono-X da molécula original (WOLFE; MINGELGRIN; MILLER, 1990).

Os mecanismos de sorção têm sido caracterizados como importante catalisador do processo de hidrólise, evidenciados pela formação de hidroxiatrazina (metabólito da atrazina) em soluções percoladas de colunas de solo esterilizado, com pH 3,9 e que observaram redução de dez vezes na cinética de hidrólise nos tratamentos que continham solo (ARMSTRONG; CHESTERS; HARRIS, 1967).

A quelatação de Cu^{+2} e Mn^{+2} pelo S e N do clorpirifós, pode resultar em hidroxilação e desmetilação no radical éster da mesma e não observou este comportamento nos tratamentos com Cu^{+2} e Cu^{+2} (BLANCHET; ST-GEORGE, 1982), logo pode-se inferir que a presença de íons metálicos no solo podem contribuir para a catálise da hidrólise de algumas moléculas de agrotóxicos.

2.7.2.3 Transformação biótica – Biodegradação

A biodegradação refere-se à transformação biológica de um composto químico orgânico para outra forma. Esta transformação pode ser primária, envolvendo mudanças estruturais na molécula e mecanismos, como oxidação, redução ou perda de grupo funcional. A transformação pode ser mais complexa, envolvendo várias reações seqüenciais, implicando a perda ou alteração da toxidez da molécula. O processo de biodegradação pode ocorrer com a atuação de uma espécie ou, mais comumente, de várias espécies de microrganismos do solo. Normalmente, os microrganismos utilizam as moléculas de agrotóxicos como fontes de nutrientes e/ou energia. No entanto, eles também podem modificar a estrutura química do produto, sem obtenção de energia para o seu crescimento (MONTEIRO, 1996).

A biodegradação ocorre em função da produção de enzimas por microrganismos degradadores de agrotóxicos, as quais em contato com essas moléculas, dentro ou fora das células microbianas, participam de uma série de reações, tais como: oxidação, redução, hidrólise, desalquilação, descarboxilação, hidroxilação, metilação, desalquilação etc. (LAVORENTI, 1996).

2.7.2.4. Transporte de agrotóxicos no solo

O transporte de agrotóxicos no ambiente pode ocorrer através de sua percolação vertical no solo, processo conhecido como lixiviação, da volatilização da molécula ou por meio do escoamento superficial ou *runoff* (ENFIELD; YATES, 1990).

2.7.2.4.1 Movimento no perfil do solo – Lixiviação

A lixiviação é a principal forma de transporte das moléculas de agrotóxicos pelo perfil do solo, para as moléculas não voláteis e solúveis em água (ENFIELD; YATES, 1990; AYENI et al., 1998).

A lixiviação é governada pelos processos de sorção, transformação e absorção radicular das moléculas, aliados às condições ambientais (pluviosidade, temperatura etc.). As propriedades físico-químicas das moléculas, como: hidrofobicidade (K_{ow}), pK_a , solubilidade em água e os atributos físicos, químicos e biológicos do solo, destacando-se a estrutura, classe estrutural, mineralogia, conteúdo de matéria orgânica, pH, CTC, atividade e biomassa microbiana, refletem diretamente na percolação dos agrotóxicos no perfil do solo (BOUCHARD; ENFIELD; PIWONI, 1989).

2.7.2.4.2 Escoamento superficial – *Runoff*

O movimento dos agrotóxicos na superfície do solo de áreas tratadas para áreas não tratadas, junto com as partículas de solo ou solúvel na solução do solo após chuvas pesadas, e chamado de escoamento superficial ou *runoff* (OLIVEIRA JUNIOR; REGITANO, 2009).

A distância e a concentração de agrotóxicos que é transportada são influenciadas por fatores diversos, como: dosagem e frequência de aplicação, propriedades físico-químicas do agrotóxico e do solo, o tempo decorrido da aplicação até o processo de transporte (erosão), quantidade de precipitação versus taxa de infiltração, a topografia do terreno e o tipo de cobertura vegetal (LEONARD, 1990). A maior parte dos casos, a quantidade total de agrotóxico transportada por este processo não excede a 1 % do total aplicado (AFYUNI; WAGGER; LEIDY, 1997).

O transporte de agrotóxicos por escoamento superficial tem sido considerado como um dos principais meios de contaminação de rios e lagos (GAYNOR; MACTAVISH; FINDLAY, 1992; LERCH; BLANCHARD, 2003).

2.7.2.4.3 Volatilização

A volatilização é o processo pelo qual o agrotóxico presente na solução do solo passa para a forma de vapor, podendo-se perder para a atmosfera por evaporação. O potencial de volatilização pode ser estimado indiretamente por meio

de suas propriedades químicas, tais como: estrutura, peso molecular e, principalmente, pressão de vapor. Os principais fatores ambientais que influenciam a volatilização são: temperatura e umidade do solo (OLIVEIRA JUNIOR; REGITANO, 2009).

2.8 Recursos hídricos

2.8.1 Ciclo da água

Conforme o USGS – United States Geological Survey (2011), o ciclo da água não tem um ponto inicial, mas um bom lugar para começar são os oceanos. O sol, que aciona o ciclo da água, aquece a água, que evapora para o ar. As correntes de ar que se elevam na atmosfera, levam o vapor para cima na atmosfera junto com a água da evapotranspiração que é a água que transpirou das plantas e a evaporada da terra. O vapor sobe no ar onde temperaturas mais baixas fazem com que ele se condense em nuvens.

As correntes de ar movem as nuvens ao redor do globo, e as partículas de água colidem e caem do céu como precipitação ou chuva. Alguma precipitação cai como neve e pode se acumular como camadas de gelo e geleiras. A neve nos climas mais quentes frequentemente se derrete quando chega a primavera e a água derretida escorre sobre a terra como uma corrente de neve derretida. Parte da neve e do gelo se sublima diretamente em vapor, pulando a fase de fusão completamente. A maior parte da precipitação cai de volta nos oceanos e na terra, onde, devido à gravidade, a precipitação flui sobre o terreno como corrente de superfície.

Parte da corrente entra nos rios, com o fluxo dos rios correndo para o mar. A corrente de superfície e a água do lençol vazando da terra se acumula como água doce em lagos e rios. Entretanto nem toda a corrente flui para os rios. Muito dela infiltra-se nas profundezas do solo e reenche os aquíferos (rocha saturada da sub-superfície), que armazena enormes quantidades de água doce por longos períodos de tempo.

Alguma infiltração permanece próxima à superfície da terra e pode vaziar de volta em corpos de água da superfície (e do oceano) como descarga da água do lençol subterrâneo, e alguma água do lençol acha aberturas e emerge como fontes de água doce. No tempo, então, esta água continua a movimentar-se, alguma reentra nos oceanos onde o ciclo da água "termina" e... recomeça (Figura 4).



Figura 4 – Ciclo da água conforme USGS (2011)

A rede hidrográfica brasileira apresenta um grau de diversidade de grande riqueza e elevada complexidade. Trata-se de um conjunto de bacias e regiões hidrográficas com características de ecossistemas bastante diferenciados, o que propicia o desenvolvimento de múltiplas espécies vivas da flora e da fauna aquática. Esse conjunto de ecossistemas aquáticos comporta parte da rica biodiversidade brasileira.

2.9 Contaminação dos recursos hídricos por agrotóxicos

O manejo do solo, da água de irrigação, o tipo de produto aplicado e a tecnologia de aplicação utilizada, aliadas às condições ambientais locais, podem favorecer o transporte de produtos aplicados nas culturas para áreas não alvo ou a sua movimentação no perfil do solo ou na sua superfície, vários trabalhos têm investigando além da vulnerabilidade local da área à presença de agrotóxicos (GOMES; SPADOTTO; PESSOA, 2002), diferentes produtos aplicados nas diversas culturas do nosso país, levantando informações sobre o seu transporte nos diferentes ambientes brasileiros (FILIZOLA et al., 2002; FILIZOLA et al., 2003; PESSOA et al., 2003)

Embora a irrigação proporcione vários benefícios ao produtor e aos consumidores, ela tem a desvantagem de contaminar rios e córregos e da água subterrânea (BERNARDO, 1997).

O excesso de água aplicada à área irrigada, que não é evapotranspirada pelas culturas, retorna aos rios e córregos por meio do escoamento tanto superficial quanto subsuperficial ou vai para os depósitos subterrâneos, por percolação profunda, arrastando consigo sais solúveis, fertilizantes (N, P e nitratos), resíduos de agrotóxicos, elementos tóxicos, sedimentos, etc.. Sem dúvida, a contaminação dos recursos hídricos causa sérios problemas ao suprimento de água potável, tanto no meio rural como nos centros urbanos.

A agricultura é a principal fonte de poluição ambiental e exposição humana a agrotóxicos. O considerável suprimento de água que a agricultura exige, faz com que essas atividades sejam desenvolvidas próximas a rios e lagos, (SANCHES et al., 2003). Conforme Lourencetti (2005) menos de 0,1 % da quantidade de agrotóxicos aplicados permanecem no alvo, enquanto o restante (99,9 %) tem potencial para se mover para outros compartimentos ambientais como as águas subterrâneas e superficiais.

O volume e intensidade das precipitações atmosféricas são umas das mais importantes vias de transporte de agrotóxico (BIZIUK et al., 1996; CLAVER et al., 2006), através dos processos de lixiviação que ocorrem durante as estações chuvosas levando à contaminação de reservatórios de água por agrotóxicos

advindos de áreas agrícolas (BIZIUK et al., 1996; PALMA et al., 2004; CLAVER et al., 2006; ARIAS et al., 2007). Outros fatores que afetam este tipo de poluição são: intensidade das práticas agrícolas na região, que é um fator determinante para a quantidade de agrotóxico utilizada; 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 (CLAVER et al., 2006). Assim, as atividades agrícolas são conhecidas como fontes de poluição difusa (não pontual) de águas subterrâneas e superficiais (LOURENCETTI et al., 2005).

O uso de agrotóxicos representa risco para a qualidade da água principalmente em áreas próximas a regiões agrícolas (CLAVER et al., 2006) como comprovado em diversos estudos (RAMALHO; AMARAL SOBRINHO; VELLOSO, 2000; DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001; FERREIRA et al., 2006; VEIGA et al., 2006) que mostraram que nestas regiões a presença de agrotóxicos nos sistemas hídricos é mais comum do que se imaginava, devido ao fato destes compostos se dispersarem, principalmente através do solo, contaminando tanto águas subterrâneas como superficiais (CLAVER et al., 2006; VEIGA et al., 2006). Assim, o uso de agrotóxicos e seus possíveis efeitos à saúde humana e ambiental tornaram-se preocupante à comunidade científica, principalmente quando o recurso hídrico potencialmente contaminado é utilizado para consumo humano (VEIGA et al., 2006).

A contaminação de rios e córregos pode ocorrer de forma mais lenta, por meio do lençol freático subsuperficial. Essa contaminação pode ser agravada se no perfil do solo irrigado houver sais solúveis, pois a água que movimenta no perfil do solo arrastará tanto sais trazidos pela água irrigada pela água de irrigação como os sais dissolvidos no perfil do solo.

O tempo necessário para a água percolada atingir a água subterrânea aumenta com o decréscimo da permeabilidade do solo e com a profundidade do lençol freático. Dependendo da permeabilidade do solo, para atingir um lençol freático situado a 30 metros de profundidade, o tempo necessário pode variar de 3 a 50 anos, o que torna o problema mais sério porque transcorrerá muito tempo para se conscientizar de que a água subterrânea esta sendo poluída. Na poluição da água subterrânea, os sais dissolvidos, os nitratos, os agrotóxicos e os metais pesados são as substâncias químicas mais preocupantes.

Quanto maiores for as perdas por percolação e por escoamento superficial na irrigação, maiores serão as chances de contaminação dos mananciais e da água subterrânea. Assim, torna-se cada vez mais necessário dimensionar e manejar os sistemas de irrigação com maior eficiência, bem como evitar o uso de agrotóxicos na irrigação.

Certas práticas agrícolas ligadas ao modelo de produção agrícola predominante, como o uso excessivo e inadequado de agrotóxicos, a destruição da cobertura vegetal dos solos para plantio, a não-preservação das matas ciliares e das vegetações protetoras de nascentes, dentre outros fatores, são responsáveis por grande parte dos problemas com os recursos hídricos (ROSA, 1998).

Em relação à água, embora a agricultura seja apenas uma das inúmeras fontes não-pontuais de poluição, geralmente é apontada como a maior contribuinte de todas as categorias de poluentes (EDWIN, 1996).

Uma vez na água, dependendo das características físico-químicas o resíduo do agrotóxico pode tanto se ligar ao material particulado em suspensão, como se depositar no sedimento do fundo ou ser absorvido por organismos, podendo então ser detoxicados ou acumulados. Eles podem ser transportados através do sistema aquático por difusão nas correntes de água ou nos corpos dos organismos aquáticos. Alguns agrotóxicos e/ou metabólitos podem também retornar à atmosfera por volatilização. Assim, fica evidenciado que há uma interação contínua dos agrotóxicos entre sedimento e água, influenciada pelo movimento da água, turbulência e temperatura (NIMMO, 1985). Desta interação, pode resultar inclusive maior tempo de exposição dos organismos aquáticos aos compostos tóxicos.

No Brasil, a agricultura irrigada tem descarregado seu retorno de água diretamente no sistema hidrológico da bacia. Contudo, com o aumento da área irrigada e dos conflitos tanto por quantidade e qualidade da água e também pela maior conscientização da população sobre a importância da qualidade dos mananciais, é de se esperar que cada vez mais aumente a preocupação e mesmo a exigência da sociedade para a implantação e manejo mais adequado dos sistemas de irrigação, dando-se a devida importância e reconhecendo a necessidade de técnicos devidamente preparados para atuarem neste setor.

Existem diversos estudos na literatura internacional para determinar-se a presença de agrotóxicos em águas superficiais e subterrâneas (MALLET; MALLET, 1989; DURAND; BARCELÓ, 1989; BARCELÓ, 1994; BARCELÓ et al., 1996; DUPAS et al., 1995) além de estudos nacionais sobre os efeitos de herbicidas sobre organismos aquáticos (TUNDISI, 1990; RODRIGUES, 1993), estes estudos muitas vezes envolvem compostos que já são apontados como problemas em potencial para o meio ambiente e saúde, porém, ainda não são controlados pela legislação.

Inúmeros outros compostos já foram detectados em águas superficiais, em águas subterrâneas e de abastecimento (BALINOVA, 1993; BRAMBILLA et al., 1993; TEKEL; KOVACICOVÁ, 1993; ZHRADNÍCKOVÁ et al., 1994; PEREIRA et al., 1996) relacionando atividades urbanas e agrícolas com os casos de contaminação ambiental. De acordo com Tekel e Kovacicová (1993) na maioria dos países europeus e nos Estados Unidos os herbicidas representam mais de 50 % de todos os agrotóxicos usados e, portanto, não é de se surpreender que esta classe de compostos contribua de maneira tão significativa para a contaminação do ambiente, particularmente solo, águas superficiais e subterrâneas.

Os agrotóxicos trifluralina, endossulfan, lambda-cialotrina, dicofol, captana, parationa-metílica, clorotalonil e clorpirifós foram analisados em águas superficiais e subterrâneas na Região de Guairá, São Paulo, por período de dois anos e meio. Neste estudo detectaram, em água superficial, clorotalonil, sulfato de endossulfan, captana e lambda-cialotrina em concentrações superiores a ao limite máximo tolerável em água (FILIZOLA et al., 2002). Neste trabalho não detectaram resíduos na água subterrânea e atribuíram o episódio à interação dos agrotóxicos com as partículas do solo.

Em monitoramento realizado a nordeste da Bacia do Pantanal por Laabs et al. (2002), no qual foram investigados 29 agrotóxicos e 3 metabólitos, dentre os quais, 22 foram detectados pelo menos uma vez, em percentagem de detecção global foram 68 % em amostras de águas superficiais, 87 % em água de chuva e 62 % em sedimento de fundo, sendo que em águas superficiais com concentrações inferiores a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ e em sedimentos inferiores a $10 \mu\text{g L}^{-1}$, considerados baixos, quando comparadas com estudos de regiões temperadas. Os agrotóxicos detectados com

maior frequência e/ou persistência foram as triazinas (atrazina, simazina e ametrina), acetanilidas (alaclo e metolaclo), trifluralina e endossulfam.

2.10 Problemas ambientais com agrotóxicos

Dentre os inúmeros casos já relatados pela literatura internacional de problemas ambientais, destaca-se o caso do DDT, inseticida organoclorado, o primeiro usado em larga escala a partir de 1945. Após 27 anos, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) banuiu seu uso (METCALF, 1974), por apresentar alta persistência no ambiente e ter potencial de bioacumulação e biomagnificação.

Nimmo (1985) relata inúmeros casos de problemas ambientais com agrotóxicos e outras substâncias químicas como os polibifenil-clorados (PCB's) que também são compostos organoclorados, com estrutura química muito similar aos agrotóxicos DDT, dieldrin e aldrin. Os relatos incluem casos de contaminação da água e de organismos.

Spacie e Hamelink (1985) também reportaram que a bioacumulação e biomagnificação de poluentes recebeu atenção pública pela primeira vez nos anos 60, com a descoberta de resíduos de DDT, DDD e de metil-mercúrio em peixes e animais silvestres.

Problemas de mortalidade e de reprodução em peixes e pássaros que se alimentam de peixes foram relacionados às altas concentrações de DDT ou seus metabólitos encontradas no tecido adiposo destes animais. Como especialmente os pássaros que eram carnívoros estavam com as concentrações mais elevadas de resíduos do que o alimento (peixes) que ingeriram, era lógico postular que a acumulação havia ocorrido primariamente pela transferência através da cadeia trófica. Esta idéia apoiou-se indiretamente na observação dos resíduos de DDT que aumentavam passo a passo de um nível trófico para o próximo.

Os agrotóxicos presentes em corpos d'água podem penetrar nos organismos aquáticos através de diversas portas de entrada e seu grau de acumulação depende do tipo de cadeia alimentar, da disponibilidade e persistência do contaminante na

água e especialmente de suas características físicas e químicas (SPACIE; HAMELINK, 1985). Os peixes e invertebrados podem acumular os agrotóxicos em concentrações muito acima daquelas encontradas nas águas nas quais eles vivem, pois estes compostos podem se ligar ao material particulado em suspensão e ser ingeridos pelos organismos aquáticos (NIMMO, 1985), dentre outros processos.

Além do alto volume de uso, muitos dos herbicidas são aplicados em áreas próximas aos corpos d'água e são, portanto, comumente encontrados em águas superficiais, além disto, também alcançam águas subterrâneas em função de sua mobilidade em solo que permite sua migração (YOUNES; GALALGORCHEV, 2000). Em água de abastecimento também já foram encontrados resíduos de herbicidas, principalmente a atrazina que é um herbicida triazínico. As triazinas são os herbicidas mais antigos e mais comumente usados, sendo responsáveis por cerca de 30 % do mercado mundial de agrotóxicos.

O herbicida atrazina é mundialmente usado no controle de plantas infestantes de diversas culturas agrícolas, foi desenvolvida e registrada pela empresa CIBA-GEIGY em 1958. O risco de contaminação do herbicida atrazina, em Argissolo Vermelho-Amarelo, foi estudado em experimentos de campo e microcosmo. O microcosmo permitiu utilizar ^{14}C -atrazina em condições controladas e determinar a volatilização (0,33 %), mineralização (0,25 %) e lixiviação (4 a 11 %), parâmetros difíceis de determinar no campo. Neste experimento verificou-se que 90 % da radioatividade ficou no solo, encontrando-se cerca de 75 % nos primeiros 5 cm. O experimento de campo foi feito na época seca, permitindo a simulação de chuvas de verão. Os resultados mostraram que, 90 dias após a aplicação, a atrazina foi encontrada a 50 cm de profundidade, podendo ter atingido as águas do subsolo. A atrazina deslocada pelo escoamento do excesso de água encontrava-se principalmente na fase líquida, 1,6 % do valor aplicado, enquanto 0,4 % foi adsorvido nas partículas erodidas. Os valores de atrazina na água do escoamento foram maiores dois dias após aplicação, decrescendo a menos de um décimo após 15 dias. Os resultados evidenciam que a aplicação do herbicida deve ser evitada quando houver previsão de chuvas, considerando o potencial poluidor de águas superficiais e subterrâneas neste tipo de solo (CORREIA; LANGENBACH, 2006).

A atrazina é o herbicida mais freqüentemente encontrado em cursos de água no mundo (LANGENBACH; SCHROLL; PAIM, 2000). Estudos de monitoramento ambiental, nos Estados Unidos, têm evidenciado a presença de atrazina e de seus metabólitos, desetilhidroxiatrazina (DEA) e desisopropilatrazina (DIA), em águas superficiais e subsuperficiais (PEREIRA; ROSTAD, 1991; THURMAN et al., 1991; THURMAN et al., 1994; CAI et al., 1994, LERCH; BLANCHARD; THURMAN, 1998) e na Europa (VAN MAANEN et al., 2001; CEREJEIRA et al., 2003).

No Brasil, os trabalhos de Laabs et al. (2002); Dores (2004) e Demoliner et al. (2010), estudaram e detectaram atrazina em águas superficiais e/ou subsuperficiais.

Segundo Correia et al. (2007) em sistema de plantio direto o deslocamento vertical de atrazina é menor que no sistema de plantio convencional. Os resultados mostraram que as perdas de atrazina por lixiviação ocorreram mais intensamente com as primeiras chuvas, logo após a aplicação do produto, no sistema de plantio direto apresentou maior concentração de atrazina em comparação ao sistema de plantio convencional, tendo reduzido as perdas por lixiviação.

A atrazina é classificada com agente tóxico, desregulador hormonal (FRIEDMANN, 2002) e agente carcinogênico da classe C, na qual estão incluídos compostos potencialmente cancerígenos para o homem (BIRADAR; RAYBURN, 1995), a presença no ambiente representa risco para os seres humanos, fauna e aos ecossistemas em geral, interferindo com a atividade hormonal de animais e seres humanos em doses extremamente baixas. Estudos mostram que a atrazina também podem afetar o sistema reprodutivo humano, diminuindo a contagem de espermatozóides e aumentando as taxas de infertilidade. A atrazina tem sido associada a elevado risco de vários tipos de câncer, incluindo o linfoma não-Hodgkin, câncer de mama e de próstata (PAN, 2011).

Uma pesquisa da Universidade da Califórnia analisou o desenvolvimento de 40 rãs africanas com cromossomos masculinos, desde a fase em que eram girinos, expostas a água com concentração de atrazina dentro do limite considerado seguro pela EPA. Esse grupo de rãs foi comparado com outro grupo de controle, também com 40 rãs do sexo masculino, desenvolvidas em água sem nenhum traço de atrazina. Entre as rãs desenvolvidas na água com o agrotóxico, 10 % se tornaram

“fêmeas funcionais”, capazes de copular com machos e botar ovos viáveis. Os outros 90 %, apesar de terem mantido características básicas do sexo masculino, apresentaram baixos níveis de testosterona e fertilidade. Segundo os pesquisadores, esses machos tiveram um menor índice de sucesso na competição com outros machos não expostos à atrazina na competição pela atração de fêmeas. Uma possível explicação para o fenômeno, segundo Hayes, é que a atrazina absorvida pelas rãs seria capaz de ativar um gene normalmente inativo em rãs do sexo masculino. Isso produziria uma enzima com a capacidade de converter o hormônio masculino testosterona no hormônio feminino estrogênio (HAYES, 2010).

Num estudo realizado no Parque Turístico do Alto Ribeira (PETAR) localizado no Vale do Ribeira (São Paulo), Elfvendahl (2000) analisou amostras de água, sedimento e peixe no período das chuvas, em janeiro de 2000 e seus resultados indicaram que a fauna e flora do PETAR estão expostas a diferentes agrotóxicos que se encontram dissolvidos na água ou presentes no sedimento, sendo que dos 20 agrotóxicos detectados na água, sete eram considerados altamente tóxicos para peixes e outros organismos aquáticos e os demais eram considerados moderadamente tóxicos.

O levantamento e análise de parâmetros físicos e químicos do solo e de 29 agrotóxicos, o potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas numa área agrícola em Primavera do Leste (MT), demonstrou o risco potencial que cada composto estudado apresentava naquele ambiente. Embora tenha sido um estudo efetuado com dados sobre os agrotóxicos retirados da literatura internacional, e portanto, obtidos em clima diferente do local, este estudo demonstrou a necessidade e a possibilidade de utilizar-se análises preliminares deste tipo para se priorizar estudos mais aprofundados de comportamento ambiental e toxicidade de agrotóxicos (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001).

2.11 Periculosidade ambiental

A Avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental (APPA) de agrotóxicos é baseada em estudos laboratoriais que demonstram as características do produto, suas propriedades físico-químicas, sua toxicidade a diversos níveis tróficos

(microrganismos, minhocas, microcrustáceos, algas, peixes, aves, abelhas e mamíferos), bioacumulação, persistência (biodegradabilidade no solo, hidrólise e fotólise) e transporte (mobilidade, adsorção/desorção e solubilidade), bem como os potenciais mutagênicos, carcinogênicos e embriofetotóxicos (IBAMA, 1996).

As características físico-químicas utilizadas na APPA – Anexo IV da Portaria IBAMA nº 84/96; são solicitados 23 parâmetros físico-químicos, sendo que 10 podem ser apresentados em forma de informação ou bibliografia. As propriedades físico-químicas necessárias a classificação quanto ao potencial de periculosidade ambiental são: estado físico, aspecto, cor e odor; identificação molecular; grau de pureza; impurezas metálicas; ponto/ faixa de fusão; ponto/faixa de ebulição; pressão de vapor; solubilidade/miscibilidade; pH; constante de dissociação em meio aquoso; constante de formação de complexo com metais em meio aquoso; hidrólise; fotólise; coeficiente de partição; densidade; tensão Superficial; viscosidade; distribuição de partículas por tamanho; corrosividade; estabilidade térmica e ao ar; ponto de fulgor; volatilidade e propriedades oxidantes.

As propriedades físico-químicas utilizadas para a APPA são importantes, pois a partir das mesmas pode se confirmar ou fornecer informações sobre a identidade do ingrediente ativo e produtos, contribuem diretamente na avaliação ambiental do produto, são necessários como suporte para realização ou avaliação de outros estudos, sendo pré-requisitos para a execução ou otimização de testes e respostas à emergências/fiscalização - identificação de agrotóxicos sem rotulagem ou envolvidos em acidentes como derramamentos.

A avaliação do potencial de periculosidade ambiental de agrotóxicos propicia avaliar a extensão do perigo, que decorrerá a definição de limites e padrões de qualidade, envolvendo um ou mais compartimentos ambientais; prever a mobilização, a acumulação e a biomagnificação desses agentes; e estabelecer restrições e recomendações de uso - precaução.

Conforme a Portaria Normativa IBAMA N° 84, de 15 de outubro de 1996, Art. 3° que classifica os agrotóxicos quanto ao potencial de periculosidade ambiental, com base nos parâmetros de bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a

diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico, carcinogênico, classificando-os em:

- Classe I – Produto Altamente Perigoso
- Classe II – Produto Muito Perigoso
- Classe III – Produto Perigoso
- Classe IV – Produto Pouco Perigoso

2.12 Validação de métodos analíticos

A necessidade de mostrar a qualidade das medições químicas por meio de sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, está sendo cada vez mais reconhecida e exigida para obter dados analíticos confiáveis, caso contrário estes resultados podem conduzir a decisões desastrosas e causar prejuízos financeiros irreparáveis. Para garantir que o método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele precisa ser avaliado pelo processo de validação (RIBANI et al, 2004). A validação do método analítico é a confirmação por exame e fornecimento de evidência objetiva de que os requisitos específicos para determinado uso são atendidos (INMETRO, 2010), demonstrando assim, que o método é "adequado ao uso" pretendido (BARROS, 2002).

Antes das análises de rotina, a validação de cada método analítico em todos os laboratórios de análise dos produtos químicos, farmacêuticos, biofarmacêuticos ou indústrias agroalimentares é etapa obrigatória (INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION, 2005 - ISO/CEI 17025).

2.12.1 Seletividade

A seletividade do método instrumental de separação é a capacidade de avaliar de forma inequívoca as substâncias em exame na presença de componentes que podem interferir com a sua determinação em uma amostra complexa. A seletividade avalia o grau de interferência de espécies como outro ingrediente ativo, impurezas e produtos de degradação, bem como outros de propriedades similares

que possam estar presentes no extrato. A seletividade garante que o pico de resposta seja exclusivamente do composto de interesse. Se a seletividade não for assegurada, a linearidade, a exatidão e a precisão estarão seriamente comprometidas (RIBANI et al., 2004).

A seletividade é o primeiro passo no desenvolvimento e validação de um método instrumental de separação e deve ser reavaliada continuamente durante a validação e subsequente uso do método. Algumas amostras podem sofrer degradação, gerando compostos que não foram observados inicialmente e que podem coeluir com as substâncias de interesse (RIBANI et al., 2004).

2.12.2 Linearidade

Corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância sob investigação, dentro de determinado intervalo de concentração (INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION, 2005; SHABIR, 2003). O intervalo de concentração entre o nível superior e inferior do analito têm que ser demonstrado com precisão, exatidão e linearidade (SHABIR, 2003). A linearidade do método pode ser observada pela equação da regressão linear ($y = ax + b$). Os resultados não devem apresentar desvio significativo de linearidade, entende-se que o coeficiente de correlação $r > 0,99$; o gráfico dos resultados dos ensaios em função da concentração do analito é verificada a partir da equação da regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados. Para tal, deve ser verificada a ausência de valores discrepantes para cada nível de concentração e a homocedasticidade dos dados, antes de fazer a regressão linear (INMETRO, 2010).

2.12.3 Sensibilidade

A Sensibilidade é o parâmetro que mostra a variação da resposta em função da concentração do analito. Pode ser expressa pela inclinação da reta de regressão da calibração, e é determinada simultaneamente nas provas de linearidade. A

sensibilidade é dependente da natureza do analito e a técnica de detecção (INMETRO, 2010).

2.12.4 Precisão

A precisão é normalmente determinada para circunstâncias específicas de medição e as três formas mais comuns de expressá-la são: por meio da repetitividade, precisão intermediária e da reprodutibilidade, sendo usualmente expressas pelo desvio padrão e coeficiente de variação (INMETRO, 2010). Conforme Ribani et al. (2004), o coeficiente de variação (CV, usualmente expresso em %), também conhecido como desvio padrão relativo (DPR), é calculado da seguinte forma:

$$CV (\%) = \frac{s}{x} 100$$

Em que:

s = Desvio padrão relativo

x = Média aritmética de um pequeno número de medições.

2.12.5 Exatidão

Representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro (INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION, 1995; INMETRO, 2010). Por outro lado é importante observar que o valor exato ou verdadeiro é o valor obtido por uma medição perfeita e este valor é indeterminado por natureza (INTERNATIONAL STANDART ORGANIZATION, 1993). A exatidão deve ser verificada a partir de no mínimo nove determinações tendo em consideração o intervalo linear do procedimento, em três concentrações: baixa, média e alta, com três repetições para cada uma. A exatidão é expressa pela relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica correspondente (ANVISA, 2003).

$$\text{Exatidão} = \frac{\text{Concentração média experimental}}{\text{Concentração teórica}} \times 100$$

2.12.6 Limite de detecção (LD)

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental (INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION, 1995 e INMETRO, 2010). Conforme González e Herrador (2007), LD é a menor concentração do analito que pode ser detectada e realmente diferente de zero (ou o nível de ruído do sistema), a concentração na qual o valor medido é maior do que a incerteza associada a ele. Usando o método baseado na curva de analítica o LD segundo Ribani et al (2004), pode ser expresso pela fórmula.

$$LD = \frac{s}{S} \cdot 3,3$$

Em que:

s = desvio padrão estimado da resposta ou o coeficiente linear da equação.

S = inclinação coeficiente angular da curva analítica (RIBANI et al, 2004).

2.12.7 Limite de quantificação (LQ)

O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração de soluto que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas. Também é expresso em unidades de concentração.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Área de estudo

A área de estudo localiza-se na Região Sul do estado de Goiás, no município de Morrinhos, onde há cultivo intensivo de culturas anuais sob irrigação, por pivô central (Figura 5) e Apêndices A e B.

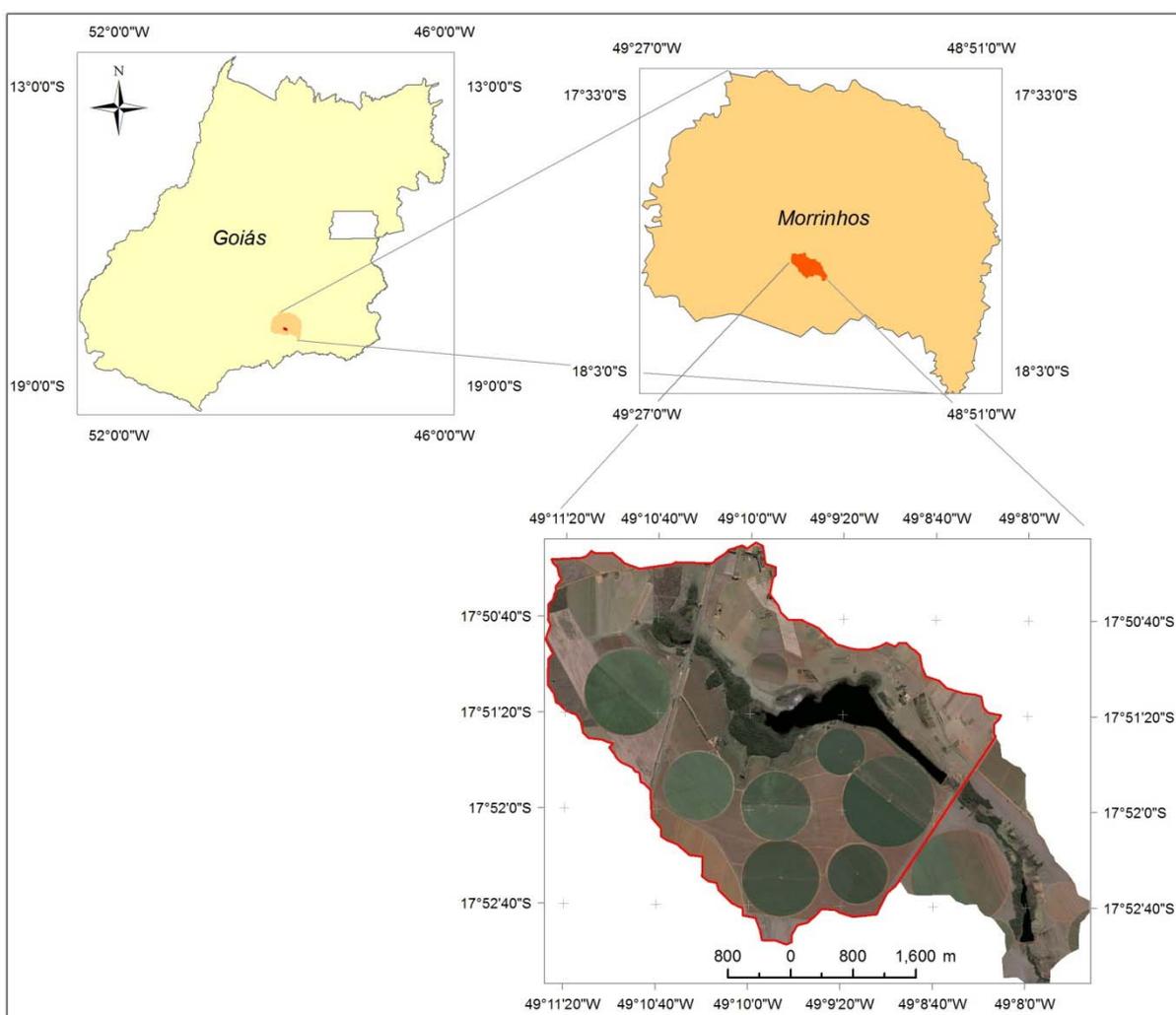


Figura 5 – Área de estudo, microbacia do Tijnunheiro, município de Morrinhos, Goiás, adaptado de DIGITAL GLOBE (2011)

3.2 Mapeamento da área

3.2.1 Bandas Linear Imaging Self Scanner III (LISS III)

Foram utilizadas quatro bandas do satélite indiano *ResourceSat I*, coletadas pelo sensor LISS III. Este sensor adquire imagens com resolução espacial de 23 metros e resolução radiométrica de 8 bits, fornecendo quatro bandas espectrais, duas no espectro da luz visível compreendendo os comprimentos de onda da luz verde (0,52 – 0,59 μm) e da luz vermelha (0,62 – 0,68 μm), uma no infravermelho próximo (0,77 – 0,86) e uma no infravermelho médio (1,55 – 1,70 μm). Foi utilizada a cena obtida no dia 21 de setembro de 2010 com cobertura de nuvens de 0 % nos quatro quadrantes, compreendida entre as coordenadas longitudinais: 49°5'56.39" oeste; 50°06'43,6" oeste e latitudinais: 17° 06' 39,6" sul; 18°39'14.39" sul, fornecida pelo INPE (2011).

3.2.2 Imagem SRTM

Foi utilizada uma imagem SRTM (Shuttle Radar Topographic Mission), versão 4, fornecida pela USGS (2011). As imagens obtidas têm 90 m de resolução espacial e cada pixel representa uma cota altimétrica, já calibrada de acordo com o nível do mar. São fornecidas com projeção UTM, datum horizontal WGS 84 e datum vertical EGM 96 (EARTH GRAVITATIONAL MODEL, 1996).

3.2.3 Bandas IKONOS II

Foram utilizadas três bandas do satélite IKONOS II, referentes os comprimentos da luz visível (azul: 0,45 – 0,52 μm ; verde: 0,52 – 0,60 μm ; vermelho: 0,63 – 0,69 μm), com resolução espacial de 1 metro e resolução radiométrica de 8 bits. Foi utilizada a cena obtida no dia 17 de junho de 2007, com as seguintes coordenadas centrais: 17° 46' 33.59" latitude sul; 49° 13' 37.1994" longitude oeste, fornecidas pela DIGITAL GLOBE (2011).

3.2.4 Registro

As imagens LISS III e SRTM foram registradas¹ de acordo com as imagens IKONOS II. Esse registro foi necessário para que imagens de diferentes sensores pudessem ser comparadas, sendo assim, foram selecionados 8 pontos de controle identificados na composição IKONOS II e que foram posteriormente correlacionados a composição LISSIII.

O MNT (Modelo Numérico de Terreno) SRTM também foi devidamente registrado de acordo com a composição IKONOS II. Para que pudessem ser selecionados pontos de controle sobre a imagem IKONOS II foi necessária a identificação da rede de drenagem, visto que, este é um dos únicos alvos reconhecíveis nas imagens SRTM, por se tratarem de produtos oriundos de imageamento por Radar (Banda C).

Todas as imagens foram georreferenciadas para o sistema de projeção da composição IKONOS II, SAD 69 zona 22 sul.

3.2.5 Tratamento de imagens SRTM

As imagens SRTM são fornecidas para download com resolução espacial original de 90 metros, para a projeção UTM WSG84. Tal resolução é baixa ao se comparar com as outras imagens orbitais que foram utilizadas neste trabalho. Sendo assim, tal imagem foi reamostrada para a resolução espacial de 20 metros através do algoritmo de interpolação *spline*, implementado no SIG (Sistema de Informações Geográficas) ArcGis®.

Após a aplicação do algoritmo interpolador *spline*, procedeu-se a geração do mapa de declividade do terreno, em percentagem. A imagem de declividade foi então expressa em isovalores com equidistância de 2 %.

¹ Por registro de imagens entende-se como o processo que envolve a superposição de uma mesma cena que aparece em duas ou mais imagens distintas, tal que os pontos correspondentes nestas imagens coincidam espacialmente.

3.2.6 Mapeamento de uso do solo

Para o mapeamento do uso do solo no ano de 2010, aplicou-se um método de classificação não supervisionada com base nas bandas LISSIII (Bandas 1, 2, 3 e 4). O algoritmo de classificação adotado permite a segmentação das classes de uso identificadas na imagem, com base no comportamento espectral dos alvos. Tal algoritmo é denominado ISODATA (*Iterative Self-organizing Data Analysis Techniques*). Ele avalia o espaço multiespectral e acomoda iterativamente os pixels (pixels de 23m de resolução espacial para o caso das bandas LISSIII adotadas no presente estudo) agrupando-os em torno das médias das classes espectrais, a partir de um número de classes e de um número de ciclos pré-definidos pelo usuário. Estabeleceu-se um mínimo de 12 classes e um máximo de 10 classes, com 3 iterações (NASA; SDH, 2005).

Após a aplicação da classificação automática, procedeu-se a padronização das classes de acordo com taxonomia que levou em conta a diferenciação entre áreas de culturas, de florestas e de solo exposto. Nesse sentido buscou-se salientar os tipos de cobertura de solo capazes de permitir menor índice de erodibilidade, possibilitando o cruzamento posterior com informações de declividade, para a obtenção do mapa final de susceptibilidade à erosão.

3.2.7 Mapeamento de Suscetibilidade à erosão.

A análise multicritério utilizada foi a superposição ponderada (Weighted overlay) disponível no software ArcGIS®. Esta técnica agrega e pondera valores diversos para possibilitar uma análise integrada de múltiplos dados (*layers*) envolvidos em uma mesma problemática (ESRI, 2007). Para o caso do presente trabalho, a problemática considerada envolve a perda de solo devido à erosão provocada pela chuva. Neste sentido, as informações de maior relevância são os tipos de solo, o relevo (declividade) e a cobertura do solo, podendo ser considerados outros atributos de menor relevância. Como não foi possível a obtenção do mapeamento detalhado do solo, tomou-se como base as informações de declividade e cobertura do solo (ESRI, 2007).

Para a declividade convencionou-se o peso de 60 % de acordo com o conhecimento da área e a relevância desse atributo para análise das características de erodibilidade. Para o uso do solo, convencionou-se o peso de 40 %, sendo importante salientar que para cada atributo são estabelecidos os pesos de suas respectivas classes, como por exemplo: as classe de declividade de 0 a 2 % e de solos cobertos por Floresta Ombrófila, são estabelecidos os pesos de 2 e 1 respectivamente, considerado um variação de pesos de 0 a 9 com incremento de 1 unidade. Nesse contexto, obtém-se uma classe de muito baixa probabilidade de erosão. O mapa de susceptibilidade à erosão tem caráter qualitativo variando entre às classes com probabilidade muito baixa de erosão às classes com probabilidade muito alta.

3.3 Levantamento dos agrotóxicos utilizados

O levantamento dos agrotóxicos utilizados na área em estudo foi realizado entre o período de agosto de 2007 a fevereiro de 2009. Após este levantamento, copilou-se, por meio de pesquisa bibliográfica (ROBERTS, 1998; ROBERTS; HUTSON, 1999; TOLIM, 2004), as características físico-químicas dos mesmos. Em seguida, realizou-se a avaliação teórica do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

3.4 Potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas

Para avaliar quais os agrotóxicos, dentre os utilizados na região da represa do Tijunheiro, apresentam potencial de contaminar águas subterrâneas e superficiais foram utilizados os critérios propostos pela Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – USEPA (COHEN et al., 1995), o índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas – GUS: Groundwater Ubiquity Score (GUSTAFSON, 1989), o método de Goss (GOSS, 1992) e os critérios do IBAMA (1996). Além destes, foram considerados, simultaneamente, os seguintes aspectos de cada ingrediente ativo:

- Aqueles que apresentarem potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas;

- Os ingredientes ativos que já foram encontrados em água em outros estudos realizados no Brasil e;
- Ingredientes ativos que poderão ser analisados por método analítico único e determinados por LC-MS/MS.

3.5 Coleta de amostras

Os procedimentos de coletas de amostras foram conforme Filizola; Gomes e Souza (2006).

3.5.1 Local de coleta

As amostras de água superficial (Apêndice C) e subsuperficial (Apêndice F), sedimentos e peixes foram coletadas na microbacia do Tijunqueiro, município de Morrinhos, Goiás (Figura 6), onde possui uma represa que fornece água para oito pivôs em seu entorno.

A represa do Tijunqueiro foi construída na década de 80, apresenta aproximadamente 3 km de extensão, localiza-se entre a BR 153 e GO 476, sendo adjacente a área do Instituto Federal Goiano, Campus Morrinhos (IFG Morrinhos), que possui em funcionamento um pivô central de 19,35 hectares.

3.5.2 Água superficial

As amostras de água superficial foram coletadas a montante (área de nascente protegida por pastagem natural) e a jusante da represa do Tijunqueiro, conforme ilustrado na Figura 6. Os períodos de coleta foram mensais a partir de fevereiro de 2009 e trimestrais a partir de janeiro de 2010, até o mês de setembro do mesmo ano.

3.5.3 Água subsuperficial

As coletas das amostras de água subsuperficial foram feitas em poços piezométricos (poços de monitoramento), perfurados no entorno da área irrigada, sendo dois poços a margem direita da represa (um próximo ao pivô central e outro próximo ao setor de olericultura do IFG Morrinhos), quatro a margem esquerda da represa (sendo três entre a GO 476 e a BR 153 e um acima da BR 153), conforme ilustrado na Figura 6.

Depois de perfurados, os poços de monitoramento foram identificados com placas de PVC (Apêndice E) e a descrição das características com as seguintes descrições: número do poço de monitoramento, local de referência, profundidade (metros) e data de perfuração (Tabela 5).

Os poços de monitoramento foram perfurados com trado manual, tipo Holandês, de 75 mm de diâmetro, com prolongamento da haste até cinco metros, os mesmos foram revestidos com tubo de aço inox (1 metro de comprimento e 60 mm de diâmetro), parte inferior do poço, o qual foi conectado a tubo de PVC para completar o revestimento do mesmo (detalhes da perfuração ver fotos em anexo – Apêndice D).

As amostras de água dos poços de monitoramento foram coletadas mensalmente, a partir de fevereiro de 2009 e trimestralmente a partir de janeiro de 2010 até setembro do mesmo ano, por meio de bomba submersível conectada e alimentada por bateria de 12 Volts (Apêndice F). As amostragens foram realizadas após 24 horas de esgotamento (drenagem) dos poços, para evitar coletar amostras de água residual (água “velha”, estagnada no poço), conforme a norma técnica ABNT NBR 13.895 – Construção de Poços de Monitoramento e Amostragem (ABNT, 1997).

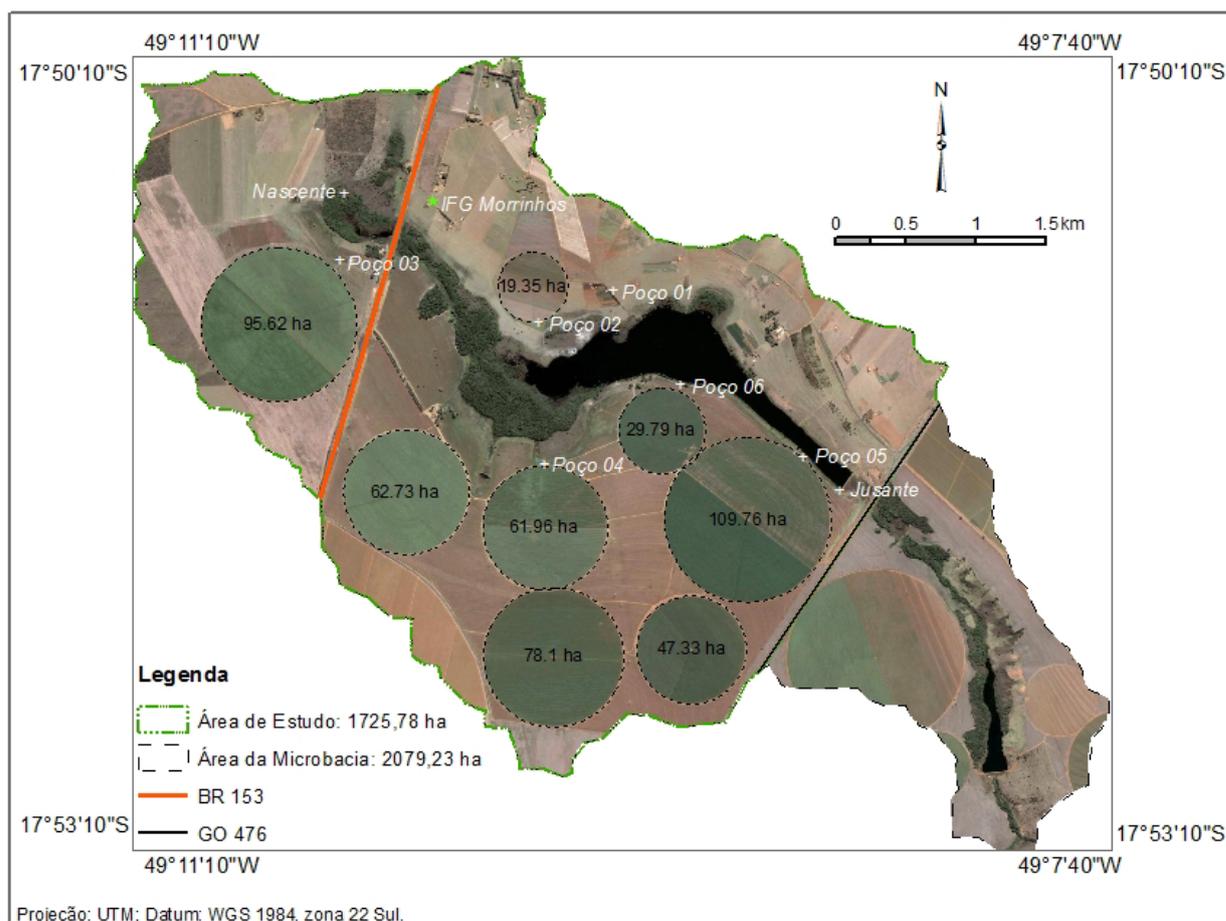


Figura 6 – Identificação dos pontos de coleta de amostras, áreas dos pivôs centrais, microbacia do Tijunheiro, Município de Morrinhos, Goiás, adaptado de DIGITAL GLOBE (2011)

Tabela 5 – Identificação dos poços de monitoramento para a coleta de água subsuperficial

Nº do Poço	Local - Referência	Profundidade (metros)	Data da perfuração
01	Horta IFG-Morrinhos	3,20	12/03/2009
02	Pivô IFG-Morrinhos	4,00	12/03/2009
03	Pivô Sr. Ernesto	3,20	13/03/2009
04	Pivô Sra. Amália	3,20	14/04/2009
05	Pivô Sra. Amália	3,20	14/04/2009
06	Pivô Sra. Amália	3,20	22/05/2009

3.5.4 Sedimentos

As amostras de sedimentos foram coletadas, trimestralmente, no fundo da represa do Tijunheiro, sendo um ponto de amostragem próximo a sua cabeceira e outro próximo a jusante (próximo a saída da comporta do barramento), no período entre março de 2009 e setembro de 2010 (Apêndice G).

3.5.5 Peixes

As amostras de três espécies de peixes, consumidores primários – tilápia (*Tilapia cf. rendalli*), onívoros – lambari (*Astyanax sp*) e consumidor secundário – traíra (*Hoplias malabaricus*), foram coletadas trimestralmente, no período entre março de 2009 e setembro de 2010 (Apêndice H).

3.6 Armazenamento das amostras

As amostras de água foram armazenadas em geladeira a 4 ± 2 °C e as amostras de peixes e sedimentos em freezer a -18 ± 2 °C, até a conclusão do processo de validação dos métodos analíticos para a identificação e quantificação dos resíduos de agrotóxicos no Laboratório de Ecotoxicologia da USP/CENA.

3.7 Caracterização química das amostras de água

As amostras de água, superficial e subsuperficial, foram filtradas a vácuo, utilizando filtros de membrana de celulose Millipore de 0,45 µm de tamanho de poro, visando eliminar os particulados em suspensão presentes nas amostras.

Após a filtração, as amostras foram analisadas por cromatografia iônica (IC), utilizando o equipamento Dionex ICS-90. Na análise por cromatografia iônica, a identificação e quantificação dos íons presentes nas amostras foram realizadas com a utilização de curvas analíticas obtidas com padrões previamente preparados nas concentrações 1, 5 e 10 mg L⁻¹. Os padrões foram preparados a partir de soluções

estoque (100 mg L^{-1}) de cada uma das espécies químicas de interesse, utilizando água de baixa condutividade elétrica (ultra pura). Determinou-se ainda, para as mesmas amostras, o teor de alcalinidade, representados pelo HCO_3^- , utilizando-se o método da microtitulação de Gran (EDMOND, 1970).

3.8 Caracterização química e física das amostras de solos e sedimentos

As amostras de solos e sedimentos foram secas ao ar, utilizou-se peneiras de 2 mm de abertura de malha e caracterizadas suas propriedades físico-químicas pelo Laboratório de Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP, conforme o método descrito por Van Raij et al. (1987).

3.9 Detecção e quantificação dos ingredientes ativos

Os ingredientes ativos foram identificados e quantificados por LC-MS/MS – Agilent, HPLC série 1200 acoplado ao MS 6410B com fonte de ionização ESI (ionização por Electrospray), as condições cromatográficas otimizadas foram:

Coluna: Agilent Eclipse plus C18 ($3,5 \mu\text{m}$, $2,0 \times 100 \text{ mm}$)

Fase móvel: água:acetonitrila (0,1 % ácido fórmico e 5 mmol de formiato de amônio, adicionados aos dois solventes)

Gradiente da fase móvel: 0 a 4 min: 50:50; 4 a 6 min: 50:50 à 20:80; 6 a 7,4 min: 20:80; 7,4 a 8 min: 20:80 à 0:100; 8 a 11 min: 0:100

Fluxo da fase móvel: $0,6 \text{ mL min}^{-1}$

Fluxo de gás(N): 10 L min^{-1}

Temperatura do gás(N): $300 \text{ }^\circ\text{C}$

Nebulizador = 40 psi

Volume injetado: $10 \mu\text{L}$

Tempo de corrida: 11 minutos.

Modo: MRM

Pós-time: 3 minutos.

O gradiente da fase móvel foi definido pela otimização do método, para obter melhor desempenho da técnica cromatográfica e do espectrômetro de massas para os ingredientes ativos de interesse no estudo.

3.10 Preparo de soluções padrões

As soluções padrões dos ingredientes ativos foram preparadas pesando-se cerca de 10 mg de cada padrão analítico, transferidos para balão volumétrico de 10 mL, dissolvidos e completado o volume com acetonitrila. A concentração da solução preparada foi corrigida conforme a pureza de cada padrão analítico (Tabela 6).

Tabela 6 – Concentrações das soluções dos padrões analíticos dos ingredientes ativos

Ingrediente ativo	Pureza	Massa	Sol. 01	Sol. 02
	(%)	(mg)	mg mL ⁻¹	µg mL ⁻¹
Acefato	99,0	10,1	1,00	10,00
Atrazina	98,9	10,1	1,00	9,99
Azoxistrobina	99,5	10,1	1,00	10,05
Buprofezina	99,0	10,0	0,99	9,90
Carbofurano	98,7	10,0	1,00	9,95
Ciproconazol	99,0	10,0	0,99	9,90
Clorpirifós	99,8	10,0	1,00	9,98
Difeconazole	99,0	10,0	0,99	9,90
Diurum	99,5	10,1	1,00	10,05
Imidacloprido	99,0	10,0	0,99	9,90
Malation	99,5	10,1	1,00	10,00
Metamidofós	99,0	10,0	0,99	9,90
Metolacoloro	99,0	10,0	0,99	9,90
Metribuzim	99,5	10,0	1,00	9,95
Monocrotofós	99,0	10,0	0,99	9,90
Monuron	97,0	10,0	0,97	9,70
Tiametoxam	99,5	10,0	1,00	9,95
Triazofós	99,5	10,0	1,00	9,95

Sol. 02 = preparada com alíquota de 100 µL da solução 01 em 10 mL de acetonitrila.

3.11. Determinação dos íons quantificadores e qualificadores

As soluções dos padrões diluídos, com aproximadamente $10 \mu\text{g mL}^{-1}$, foram injetadas no LC-MS/MS (modo scan), sem coluna cromatográfica, para avaliar a resposta do detector e determinar os íons quantificadores e qualificadores para definir o método multiresíduo MRM (Multiple Reaction Monitoring) e em seguida colocou-se a coluna no HPLC (coluna C18) para otimizar as condições cromatográficas e determinar o tempo de retenção (Tabela 7).

Os íons quantificadores e qualificadores foram determinados pelo software MassHunter Optimizer versão B.02.00 2008 da empresa Agilent Technologies (AGILENT TECHNOLOGIES, 2011), no qual o processo de otimização dos íons é feito testando diversos valores de energia de fragmentação e colisão, otimizando as condições e seleciona o(s) íon(s) pela abundância.

Tabela 7 – Tempo de retenção, íons quantificadores e qualificadores utilizados para quantificação e identificação dos ingredientes ativos por LC-MS/MS

Ingredientes ativo	Tempo de retenção	Íon precursor	Quantificador	Qualificador
Acefato	0,889	184	143	125
Atrazina	3,683	216	174	132
Azoxistrobin	7,044	404	404	372
Buprofezina	9,749	306	201	306
Carbofurano	3,452	222	165	123
Ciproconazole	5,777	292	70	125
Clorpirifós	9,906	349,9	97	349,9
Difeconazole	8,385	406	251	406
Diuron	4,036	233	72	160
Imidacloprido	1,533	256	209	175
Malation	7,868	331	99	331
Metamidofós	0,889	142	94	125
Metolaclo	7,828	284	252	176
Metribuzin	3,198	215	187	131
Monocrotofós	0,973	224	193	127
Monuron	2,685	199	72	126
Tiametoxam	1,201	292	211	181
Triazofós	7,909	314	162	314

3.12 Preparo das soluções multiresíduos e da curva analítica

Preparou-se solução estoque com todos os padrões analíticos que se obtiveram resposta satisfatória no LC/MS/MS, com aproximadamente $10 \mu\text{g mL}^{-1}$, e a partir destas foram preparadas as diluições para a curva analítica.

A curva analítica foi preparada a partir das soluções estoques de aproximadamente $10 \mu\text{g mL}^{-1}$. O volume adicionado para cada solução estoque dos ingredientes ativos, para o volume final de 10 mL, a concentração de cada composto, nos respectivos pontos da curva de analítica, estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Concentrações (ng mL^{-1}) para os pontos da curva analítica

Ingredientes ativo	Concentrações – ng mL^{-1}									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Acefato	0,50	1,00	2,50	5,00	10,00	20,00	40,00	59,99	79,99	99,99
Atrazina	0,50	1,00	2,50	4,99	9,99	19,98	39,96	59,93	79,91	99,89
Azoxistrobin	0,50	1,00	2,51	5,02	10,05	20,10	40,20	60,30	80,40	100,50
Buprofezina	0,50	0,99	2,48	4,95	9,90	19,80	39,60	59,40	79,20	99,00
Carbofurano	0,50	1,00	2,49	4,98	9,95	19,90	39,80	59,70	79,60	99,50
Ciproconazole	0,49	0,98	2,46	4,91	9,82	19,64	39,28	58,92	78,57	98,21
Clorpirifós	0,50	1,00	2,50	4,99	9,98	19,96	39,92	59,88	79,84	99,80
Difeconazole	0,50	0,99	2,48	4,95	9,90	19,80	39,60	59,40	79,20	99,00
Diurum	0,50	1,00	2,51	5,02	10,05	20,10	40,20	60,30	80,40	100,50
Imidaclorprido	0,50	0,99	2,48	4,95	9,90	19,80	39,60	59,40	79,20	99,00
Malation	0,50	0,99	2,48	4,95	9,90	19,80	39,60	59,40	79,20	99,00
Metamidofós	0,50	0,99	2,48	4,95	9,90	19,80	39,60	59,40	79,20	99,00
Metolaclo	0,50	0,99	2,48	4,95	9,90	19,80	39,60	59,40	79,20	99,00
Metribuzin	0,50	1,00	2,49	4,98	9,95	19,90	39,80	59,70	79,60	99,50
Monocrotofós	0,50	0,99	2,48	4,95	9,90	19,80	39,60	59,40	79,20	99,00
Monuron	0,49	0,97	2,43	4,85	9,70	19,40	38,80	58,20	77,60	97,00
Tiametoxam	0,50	1,00	2,49	4,98	9,95	19,90	39,80	59,70	79,60	99,50
Triazofós	0,50	1,00	2,49	4,98	9,95	19,90	39,80	59,70	79,60	99,50
Vol. Sol. Estoque - μL^*	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0	20,0	40,0	60,0	80,0	100,0

* Solução estoque de aproximadamente $10 \mu\text{g mL}^{-1}$.

3.13 Teste de extração multiresíduos em água

Para os testes de extração de multiresíduos em água foram utilizados cartucho C18 500 mg, marca Waters e, com os sistemas de condicionamento e eluição descritos na Tabela 9.

Para o teste utilizou-se 200 mL de água ultra pura, a qual foi fortificada com todos os ingredientes ativos em estudo na concentração de aproximadamente 0,25 ng mL⁻¹ de água.

Tabela 9 – Teste de extração de multiresíduos em água com catucho C18, com diferentes sistemas de condicionamento e eluição

Fase/Teste	01	02	03
Condicionamento	10 mL Metanol 10 mL água	10 mL acetato de etila:hexano (20:80) 10 mL metanol 10 mL água	10 mL acetato de etila:hexano (20:80) 10 mL acetato de etila:hexano (80:20) 10 mL metanol 10 mL água
Carregamento	500 ng multiresíduos	500 ng multiresíduos	500 ng multiresíduos
Lavagem	10 mL água	10 mL água	10 mL água
Eluição	10 mL de metanol	5 mL acetato de etila:hexano (20:80) 5 mL metanol	4 mL acetato de etila:hexano (20:80) 4 mL acetato de etila:hexano (80:20) 2 mL metanol
Volume final	10 mL	10 mL	10 mL
Concentração	50 ng mL ⁻¹	50 ng mL ⁻¹	50 ng mL ⁻¹

3.14 Teste de extração multiresíduos em sedimentos

O teste de recuperação multiresíduos para sedimentos utilizou-se o método DMFS – Dispersão da Matriz em Fase Sólida (BARKER, 2000), amostras de 500 mg de sedimento seco, fortificado com 50 ng dos ingredientes ativos com 500 mg de sorvente C18 e eluição com 10 mL de metanol e 5 mL de acetato de etila, após

evaporação até secura, ressuspendeu-se em 1 mL de acetonitrila, filtrou e analisou por LC-MS/MS.

3.15 Teste de extração multiresíduos em peixes

O teste de recuperação multiresíduos em peixes foi feito utilizando a técnica de dispersiva da matriz em fase sólida (ANASTASIADES et al., 2003; LANÇAS, 2009). Utilizou-se o método QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) com o kit DisQuE (Dispersive Sample Preparation Tubes) da marca Waters, o qual é composto por dois tubos, um tubo de 50 mL contendo 1,5 g de acetato de sódio e 6,0 g de sulfato de magnésio e outro tubo de 2 mL contendo 50 mg de PSA e 150 mg de sulfato de magnésio.

Adicionou-se 5,0 g de amostra de peixes (filé) no tubo de 50 mL; após 15 mL de acetonitrila com 1 % de ácido acético; agitou-se por um minuto e centrifugou-se por 5 minutos a 5000 rpm. Coletou-se uma alíquota de 1 mL e transferiu para tubo de 2 mL; agitou-se por 30 segundos, centrifugou-se por 5 minutos a 5000 rpm, coletou-se uma alíquota de 100 µL em “vial” e completou-se para 1 mL com acetonitrila e os extratos obtidos foram analisados por LC-MS/MS.

3.16 Validação dos métodos analíticos

Após otimização das condições cromatográficas e do espectrômetro de massas para os ingredientes ativos a serem monitorados, a validação do método analítico foi realizada e foram avaliados os seguintes parâmetros:

3.16.1 Seletividade

Para determinar a seletividade extraiu-se a matriz (isenta de contaminação) e aplicou-se seis concentrações dos padrões: 10, 20, 40, 60, 80 e 100 ng mL⁻¹, com três repetições por injeção em cada concentração. Finalmente comparou-se as

médias usando o teste “F” de Fisher ao nível de significância de 95 %, aplicado com a finalidade de avaliar há existência do efeito matriz.

3.16.2 Linearidade

A linearidade da curva analítica, para os ingredientes ativos monitorados, foi avaliada pela injeção de seis concentrações das soluções padrões: 10, 20, 40, 60, 80 e 100 ng mL⁻¹, com três repetições por injeção em cada concentração.

3.16.3 Precisão

O coeficiente de variação (CV, usualmente expresso em %), também conhecido como desvio padrão relativo (DPR), foi calculado da seguinte forma:

$$CV (\%) = \frac{s}{x} 100$$

Em que:

s = Desvio padrão relativo

x = Média aritmética de um pequeno número de medições.

3.16.4 Limite de detecção (LD)

O cálculo do LD foi baseado na curva de analítica, no qual foi considerada o LD como 3 vezes o ruído da linha base do branco na matriz, conforme Ribani et al. (2004), expresso pela seguinte fórmula:

$$LD = \frac{s}{S} 3,3$$

Em que:

s = desvio padrão estimado da resposta ou o coeficiente linear da equação.

S = inclinação coeficiente angular da curva analítica.

3.16.5 Limite de quantificação (LQ)

O cálculo do LQ foi baseado na concentração que produziu sinal 10 vezes maior que o ruído da linha base do branco na matriz, próximo ao tempo de retenção do analito (RIBANI et al., 2007).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Uso e manejo do solo e da água na microbacia do Tijunqueiro

As principais culturas implantadas na microbacia do Tijunqueiro e região são: feijão, milho doce, milho semente, milho grão, soja e tomate industrial. Para esses cultivos, é praticado o uso intensivo de tecnologia e insumos agrícolas, em especial os agrotóxicos e sistema de irrigação por aspersão tipo pivô central. A Tabela 10 apresenta o histórico das culturas implantadas na área no período de 2007 á 2010.

Tabela 10 – Culturas implantadas, na área de estudo, no período de 2007 á 2010

Pivô Central	Área (ha)*	SAFRAS (Inverno / Verão)		
		2007/2008	2008/2009	2009/2010
1. IFG Morrinhos	19,35	Milho doce/Pousio	Pousio/milho doce	Tomate/Milho
2. Sr. Ernesto	95,62	Milho sem./tomate	Milho sem./tomate	Soja/Tomate
3. Sra. Amália	62,73	Soja/milho doce	Soja/milho doce	Soja/Milho
4. Sra. Amália	61,95	Soja/Milho semente	Soja/Milho semente	Soja/Tomate
5. Sra. Amália	29,79	Soja/ Milho semente	Soja/ Milho semente	Soja/Tomate
6. Sra. Amália	109,76	Soja/ Milho semente	Soja/ Milho semente	Soja/Milho
7. Sra. Amália	47,33	Soja/ Milho semente	Soja/ Milho semente	Soja/Milho
8. Sra. Amália	78,10	Soja/ Milho semente	Soja/ Milho semente	Soja/Tomate

* Áreas calculadas pelo software ArcGis.

sem.: semente

A caracterização físico-química do solo da microbacia do Tijunqueiro (Tabela 11), amostra de solo coletada na área do pivô central do Instituto Federal Goiano (Campus Morrinhos), a interpretação dos resultados, análise granulométrica e dos níveis de fertilidade do solo foram conforme critérios da Embrapa (2004).

Verifica-se que o solo apresenta textura argilosa (35 a 60 % de argila) e a classificação dos parâmetros de fertilidade do solo apresenta níveis de baixo a alto.

Tabela 11 – Caracterização físico-química do solo da microbacia do Tijunqueiro, município de Morrinhos, Goiás

Parâmetro	Unidade	Valor	Classificação ¹
Composição Textural			
Areia	g kg ⁻¹	410	
Silte	g kg ⁻¹	170	Textura Argilosa
Argila	g kg ⁻¹	420	
Composição Química			
pH (CaCl ₂)	-	4,70	Médio
Ca ⁺²	cmol _c dm ⁻³	2,40	Adequado
Mg ⁺²	cmol _c dm ⁻³	0,30	Baixo
K ⁺	mg dm ⁻³	114,00	Alto
P (Mellich-1)	mg dm ⁻³	108,00	Alto
Al ³⁺	cmol _c dm ⁻³	0,10	Médio
H + Al	cmol _c dm ⁻³	3,40	Baixo
Matéria Orgânica	g dm ⁻³	13,00	Baixa
CTC efetiva	cmol _c dm ⁻³	3,09	Médio
CTC (pH 7)	cmol _c dm ⁻³	6,49	Baixa

CTC = Capacidade de troca catiônica

¹Conforme Embrapa (2004).

O solo tem uso intensivo com o cultivo de culturas anuais. Em geral, o cultivo é feito em sistema de plantio direto (Apêndices A e B), com o uso de práticas conservacionistas, terraceamento de base larga. Como ilustração, a Figura 7 apresenta o uso do solo no mês de outubro de 2010.

Na época chuvosa e nos períodos de irrigação, não foi observado escoamento superficial de água e sedimentos para a represa do Tijunqueiro. Tal fonte é utilizada principalmente para irrigação, oito pivôs centrais e no setor de olericultura do IFG Campus Morrinhos.

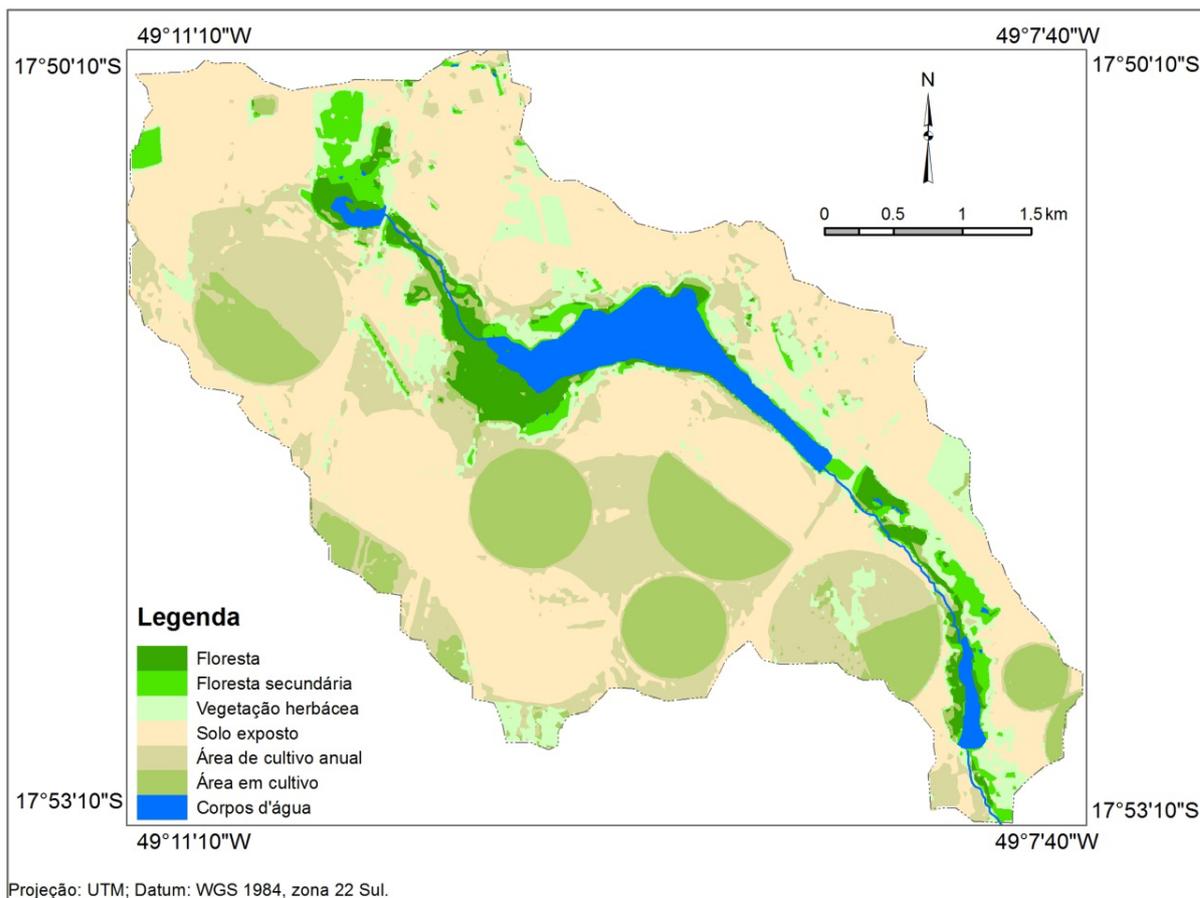


Figura 7 – Mapa de uso do solo, outubro 2010, adaptado de INPE (2010)

4.1.1. Utilização de agrotóxicos

As culturas implantadas na microbacia do Tijunheiro recebem freqüentes aplicações de agrotóxicos, visando o controle de plantas daninhas, pragas e doenças. No período de levantamento, entre o mês de agosto de 2007 a fevereiro de 2009, constatou-se que foram utilizadas 76 marcas comerciais distintas de produtos agrotóxicos, equivalente a 53 ingredientes ativos.

O total e o percentual de agrotóxicos por classe de produtos (herbicidas, inseticidas, fungicidas e outros) utilizados na área de estudos estão ilustrados na Figura 8.

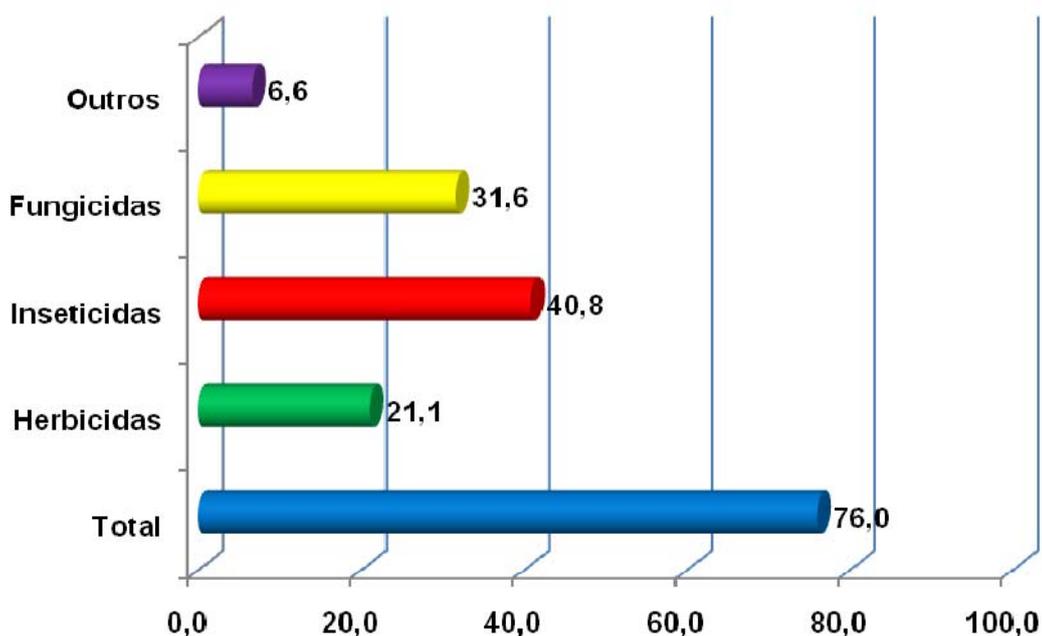


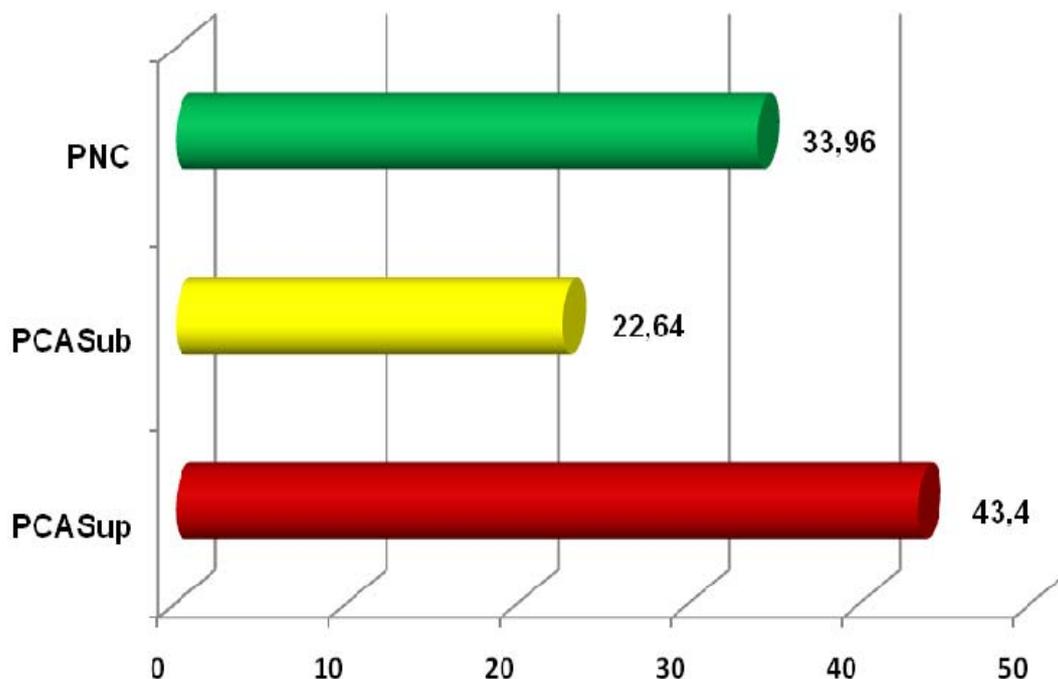
Figura 8 – Percentual de agrotóxicos, classe de produtos, utilizados na microbacia do Tijunqueiro, município de Morrinhos, Goiás

Os critérios da EPA, o índice de GUS e o método de GOSS não são eficientes para a análise de risco de contaminação das águas por agrotóxicos (FILIZOLA et al., 2005), pois não consideram as características do ambiente. Estes foram utilizados para pré-selecionar os ingredientes ativos para o monitoramento, devido o não conhecimento das características específicas do ambiente.

Os ingredientes ativos atrazina, azoxistrobin, ciproconazole, clorotalonil, clorpirifós, difenoconazole, dimetomorfe, diurom, endosulfan, esfenvalerate, fenitrothion, fluazinan, fomesafen, glifosato, imidacloprid, mancozebe, s-metolacoloro, metribuzim, novaluron, paration-metil, propiconazol, tiametoxam e triazofós foram classificados como potencialmente contaminantes de águas superficiais pelo método Goss (GOSS, 1992).

Para avaliar o potencial de contaminação de águas subterrâneas, consideraram-se contaminantes aqueles ingredientes ativos em que a maioria das propriedades físico-químicas disponíveis indicava a possibilidade de contaminação. Entretanto, nos casos em que não era apresentada a maioria com indicativo de potencial de contaminação, utilizou-se o índice GUS para complementar a análise.

Os ingredientes ativos ciproconazole, metolacloro, fomesafen, diurom, atrazina, metribuzim, imidacloprid, tiametoxam, metomil monocrotofós, triazofós e metamidofós foram classificados como potencialmente contaminantes de águas subterrâneas pelos métodos da USEPA e do índice GUS (Figura 9 e Tabela 12).



PNC = Ponteciamente não contaminantes
 PCASub = Potencialmente contaminantes de águas subterrâneas
 PCASup = Potencialmente contaminantes de águas superficiais

Figura 9 – Classificação percentual dos ingredientes ativos utilizados na microbacia do Tijunheiro, pelo potencial teórico de contaminação de águas superficiais e subterrâneas

A hidrologia local, o relevo e o tipo de solo são favoráveis a percolação dos ingredientes ativos para as águas subterrâneas, pois o local apresenta lençol freático superficial (no poço de monitoramento número 5, o nível da água, época chuvosa, era em torno de 50 cm de profundidade), relevo plano e solo de textura argilosa, com estrutura granular e boa permeabilidade. Além disso, existe a possibilidade de contaminação dos cursos d'água pelo escoamento superficial.

As propriedades físico-químicas divergem, significativamente, entre os diversos compostos de classes químicas diferentes ou de mesma categoria,

tornando-se muitas vezes difícil a tarefa de compreender e generalizar sobre os destinos e impactos de agrotóxicos no ambiente (LAVORENTI, 1996).

Conforme os critérios utilizados pelo IBAMA (1996) e consulta ao site do Ministério da Agricultura Pecuária Abastecimento (MAPA), sistema Agrofit – Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (BRASIL, 2011), os ingredientes ativos em estudo foram classificados quanto à periculosidade ambiental (Figura 10) e, os selecionados para o monitoramento estão descritos na Tabela 12.

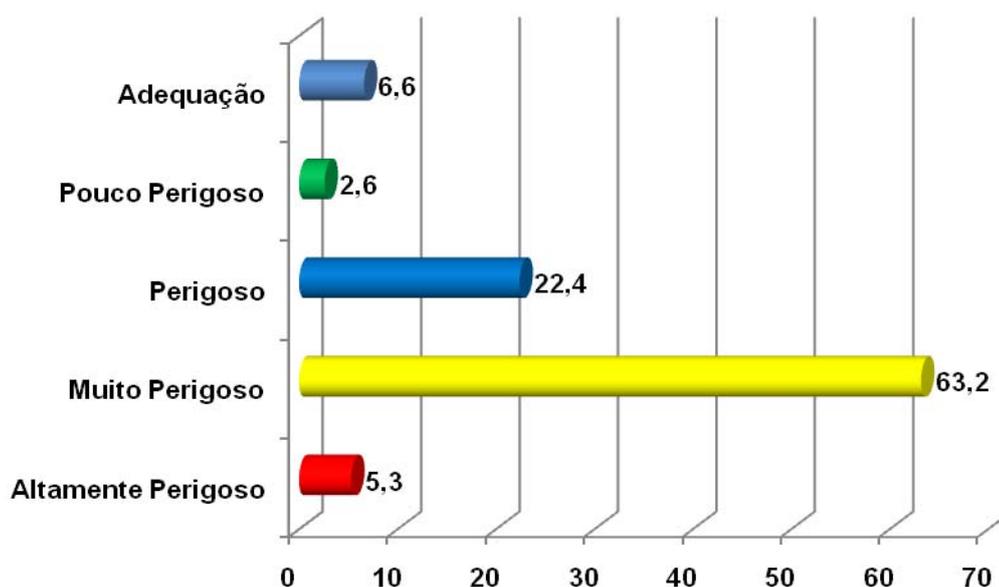


Figura 10 – Classificação percentual dos ingredientes ativos utilizados na microbacia do Tijunheiro, pelo potencial de periculosidade ambiental (IBAMA, 1996)

Tabela 12 – Classificação quanto ao potencial de periculosidade ambiental dos agrotóxicos monitorados, conforme Portaria 84/1996 do IBAMA

Classificação quanto ao potencial de Periculosidade Ambiental	Ingredientes ativos
Classe I – altamente perigoso	Diuron, imidacloprido e triazofós
Classe II – muito perigoso	Acefato, azoxistrobina, carbofurano, ciproconazol, clorpirifós, malationa, metolacloro, metamidofós e metribuzim
Classe III – perigoso	Atrazina, buprofezina e tiametoxam
Classe IV – pouco perigoso	-

Fonte: BRASIL, 2010 (adaptado).

Os ingredientes ativos monocrotofós e monuron não estão classificados quanto ao potencial de periculosidade ambiental no sistema Agrofit. O motivo para isso foi a proibição de sua comercialização no Brasil a partir de 15 de março de 2006, conforme Ofício nº 008/06/GENAV de 06 de fevereiro de 2006 (BRASIL, 2011), já o monuron não tem registro para uso no Brasil, o mesmo assim, é utilizado como substância de referência em estudos de lixiviação em colunas de solo (OECD, 2002).

Com a análise do comportamento ambiental de compostos orgânicos, neste caso os agrotóxicos, são possíveis a utilização de indicadores de risco sobre organismos e sua distribuição nos compartimentos ambientais tais como solo, água, ar e planta, também conhecidos como índices de fugacidade (SILVA et al., 2007).

O risco ambiental decorrente da emissão desses compostos é em função de suas propriedades físico-químicas e de cada meio, as quais definem o grau de vulnerabilidade de cada compartimento ambiental biótico ou abiótico e das condições climáticas. O conhecimento das propriedades físico-químicas dos agrotóxicos, bem como a capacidade de saber interpretá-las, é de grande importância para uma análise preliminar de seu comportamento no ambiente. Este conhecimento leva o usuário, seja ele técnico ou produtor, a tomar atitudes corretas, com a finalidade de minimizar o impacto ambiental causado pela introdução dessas moléculas no sistema.

4.2 Curvas analíticas

Após selecionar os íons quantificadores e qualificadores, otimizou-se as condições cromatográficas e do espectrômetro de massas, LC-MS/MS. As curvas analíticas foram ajustadas no intervalo linear, para os métodos multiresíduos, matrizes água, peixes e sedimentos (Tabela 13). Verificou-se que todas as curvas analíticas apresentaram coeficiente de correlação superior a 0,99, que torna as mesmas adequadas a quantificação dos ingredientes ativos (ANVISA, 2003).

Tabela 13 – Equações das curvas analíticas dos métodos multiresíduos por LC-MS/MS para as matrizes água, peixe e sedimento

INGREDIENTE ATIVO	ÁGUA	PEIXES	SEDIMENTOS
Acefato	$y = 68,3841 x + 85,0279$	$y = 71,9187 x - 31,9103$	$y = 46,8414 x + 2,2782$
Atrazina	$y = 80,3840 x + 39,2455$	$y = 121,8578 x + 21,7476$	$y = 65,5909 x + 36,9769$
Azoxistrobina	$y = 107,7415 x - 50,0994$	$y = 201,8897 x - 2,5008$	$y = 84,1131 x - 82,7717$
Buprofezina	$y = 225,8404 x + 94,4842$	$y = 346,0593 x + 146,1723$	$y = 141,5330 x - 22,9445$
Carbofurano	$y = 127,0657 x + 17,9538$	$y = 159,8301 x - 152,2977$	$y = 104,6418 x - 46,1709$
Ciproconazol	$y = 22,8581 x - 8,7185$	$y = 41,9773 x + 8,6034$	$y = 20,2495 x + 6,9188$
Clorpirifós	$y = 15,3560 x + 53,2583$	$y = 7,7025 x - 5,8322$	$y = 14,0255 x + 36,0731$
Difeconazole	$y = 3,7807 x - 2,5084$	$y = 7,4527 x + 15,9506$	$y = 3,4017 x - 1,0420$
Diuróm	$y = 46,4557 x + 31,1330$	$y = 70,2331 x - 0,6715$	$y = 36,9885 x + 23,4117$
Imidacloprido	$y = 12,2078 x + 1,1660$	$y = 18,9251 x - 15,4312$	$y = 11,6011 x + 3,3224$
Malationa	$y = 13,5048 x + 12,9901$	$y = 18,1744 x + 11,8704$	$y = 11,6081 x - 6,8750$
Metamidofós	$y = 45,7010 + 6,9037$	$y = 19,3484 x - 0,2636$	$y = 40,0936 x - 26,2505$
Metolocloro	$y = 180,2289 x + 144,7692$	$y = 263,0390 x + 100,2988$	$y = 139,7312 x + 46,8857$
Metribuzim	$y = 7,6327 x + 1,5103$	$y = 11,5271 x - 7,7119$	$y = 5,9447 x - 0,7937$
Monocrotofós	$y = 66,8503 x + 66,4640$	$y = 61,6596 x - 22,8284$	$y = 28,5327 x + 1,7781$
Monuron	$y = 35,4312 x + 22,1745$	$y = 42,6157 x - 25,0542$	$y = 9,0893 x + 12,1662$
Tiametoxam	$y = 39,3991 x + 16,9539$	$y = 58,4587 x - 12,2292$	$y = 36,3057 x + 6,3300$
Triazofós	$y = 323,7526 x + 251,5658$	$y = 460,7544 x + 145,5854$	$y = 260,8304 x + 66,6832$

Coefficiente de correlação foi superior a 0,99 para todas as equações.

4.3. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)

Os valores de LD e LQ (instrumento e métodos), da linearidade das curvas analíticas (faixa linear de trabalho, equação da curva e coeficiente de determinação) e o efeito matriz, todas as soluções analíticas foram preparadas em solvente (metanol) e no extrato das matrizes (água, peixe e sedimento). Verificou-se que não houve efeito matriz para os ingredientes ativos monitorados analisados por LC-MS/MS.

Os limites de detecção e quantificação foram determinados com base na curva analítica na matriz, conforme a Inmetro (2010) (Tabela 14).

Tabela 14 – Limites de detecção e quantificação dos métodos multiresíduos

Ingrediente ativo	ÁGUA		SEDIMENTO		PEIXE	
	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ
	----- ng L ⁻¹ -----		----- ng g ⁻¹ -----			
Acefato	1,930	5,855	1,205	3,651	0,375	1,136
Atrazina	1,645	4,980	0,454	1,375	0,221	0,670
Azoxistrobina	1,225	3,715	–	–	0,134	0,405
Buprofezina	0,585	1,770	0,239	0,724	0,078	0,236
Carbofurano	1,040	3,150	0,274	0,830	0,169	0,511
Ciproconazol	5,780	17,510	1,200	3,637	0,642	1,946
Clorpirifós	8,600	26,065	6,471	19,611	3,500	10,605
Difeconazol	34,940	105,875	8,429	25,541	3,617	10,961
Diurom	2,845	8,615	0,774	2,346	0,384	1,163
Imidacloprido	10,820	32,790	2,084	6,316	1,424	4,316
Malationa	9,780	29,640	2,519	7,633	1,483	4,495
Metamidofós	2,890	8,760	1,848	5,600	1,393	4,222
Metolaclo	0,735	2,220	0,206	0,624	0,102	0,311
Metribuzim	17,305	52,440	4,574	13,859	2,339	7,087
Monocrotofós	1,975	5,990	1,059	3,209	0,437	1,325
Monuron	3,730	11,295	1,019	3,089	0,633	1,917
Tiametoxam	3,355	10,160	1,084	3,286	0,461	1,397
Triazofós	0,410	1,235	0,103	0,313	0,059	0,177

4.4 Recuperação

Os valores de recuperação foram calculados utilizando-se as curvas analíticas preparadas nos extratos da matriz, de acordo com o método de extração utilizado.

4.4.1 Água

Os testes de extração foram realizados com três composições de solventes, para condicionamento e eluição, método multiresíduo para a matriz água, as amostras testes foram fortificadas com 0,25 ng mL⁻¹ (três repetições por fortificação)

fator de concentração de 200 vezes, extração em fase sólida com cartuchos C18. Observa-se que a extração pelo sistema 1 (metanol e água) apresentou, em geral, melhores valores de recuperação (Tabela 15).

Tabela 15 – Percentagem de recuperação multiresíduos em água fortificada com 0,25 ng mL⁻¹ e extração em fase sólida com cartuchos C18

Ingrediente ativo	Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3
Acefato	22,29	54,13	38,68
Atrazina	104,83	108,73	38,49
Azoxistrobina	109,24	119,99	65,69
Buprofezina	81,93	92,33	21,07
Carbofurano	107,93	126,68	66,26
Clorpirifós	94,50	93,84	19,07
Difeconazole	73,02	112,33	45,86
Diuron	106,53	76,73	40,56
Malationa	91,23	118,85	35,55
Metribuzim	107,52	112,66	38,92
Monocrotofós	71,66	*	*
Monuron	106,29	112,66	38,92
Tiametoxam	82,05	180,26	141,34
Triazofós	87,05	124,37	41,87

* Não houve recuperação.

Sistema 1 = Metanol; Sistema 2 = Acetato de etila:hexano (20:80) + metanol e Sistema 3 = Acetato de etila:hexano (20:80) + acetato de etila:hexano (80:20) + metanol

Para validar o método multiresíduo, amostras de água da nascente da microbacia do Tijunheiro foram fortificadas em três níveis, 20, 60 e 100 ng mL⁻¹, utilizou o sistema 1 de extração e foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Percentagem de recuperação das três fortificações na matriz água

Ingrediente ativo	Fortificação (ng g ⁻¹) / Recuperação (%)						Recuperação média (%)
	20 ng mL ⁻¹	CV (%)	60 ng mL ⁻¹	CV (%)	100 ng mL ⁻¹	CV (%)	
Acefato	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Atrazina	127,20	1,09	112,32	1,30	108,68	2,71	116,07
Azoxistrobina	132,35	1,50	112,70	0,54	96,85	4,70	113,97
Buprofezina	59,60	0,49	64,18	7,68	72,96	4,27	65,58
Carbofurano	128,20	1,34	111,75	0,55	109,54	3,45	116,50
Ciproconazol	121,95	1,10	105,87	1,21	104,74	3,59	110,85
Clorpirifós	36,90	3,07	43,87	15,09	50,73	3,76	43,83
Difeconazole	92,50	1,69	80,95	7,37	84,86	8,75	86,10
Diurom	125,45	1,32	109,33	1,21	104,81	3,91	113,20
Imidacloprido	122,95	1,59	108,70	0,88	106,88	4,12	112,84
Malation	107,65	1,58	100,12	2,15	99,87	5,08	102,55
Metamidofós	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Metolacoloro	108,45	0,98	101,12	1,73	101,05	3,81	103,54
Metribuzim	123,25	1,20	109,48	2,44	105,84	5,78	112,86
Monocrotofós	92,50	2,00	83,35	1,04	81,27	4,65	85,71
Monurom	131,50	1,44	113,20	1,53	109,03	4,88	117,91
Tiametoxam	93,25	1,20	83,15	3,63	80,23	5,96	85,54
Triazofós	96,45	0,90	90,77	3,44	93,96	4,23	93,73

Verifica-se que o método foi adequado para a maioria dos ingredientes ativos, pois apresentou recuperação entre 70 e 120 % (THIER; ZEUMER, 1987), exceto para os ingredientes ativos acefato, buprofezina, clorpirifós e metamidofós que apresentaram recuperações inferiores a 70 %.

4.4.2 Sedimentos

A extração com DMFS (Dispersão da matriz na fase sólida), com fortificações das amostras de sedimento nas concentrações, 20, 60 e 100 ng g⁻¹, apresentou resultados satisfatórios para a maioria dos ingredientes ativos em estudo (recuperação entre 70 e 120 %), a mesma não foi adequada para os ingredientes

ativos acefato, clorpirifós, metamidofós, metribuzim, monocrotofós e tiametoxam, pois a recuperação foi inferior a 70 % (Tabela 17).

Tabela 17 – Percentagem de recuperação das três fortificações na matriz sedimento

Ingrediente ativo	Fortificação (ng g ⁻¹) / Recuperação (%)						Recuperação média (%)
	20 ng g ⁻¹	CV (%)	60 ng g ⁻¹	CV (%)	100 ng g ⁻¹	CV (%)	
Acefato	29,27	1,43	12,62	1,86	15,39	2,67	19,10
Atrazina	84,99	1,42	77,90	2,49	80,45	4,48	81,11
Azoxistrobina	96,66	1,20	77,91	10,72	90,67	5,70	88,42
Buprofezina	76,54	0,53	69,47	2,93	72,41	5,50	72,81
Carbofurano	82,79	1,38	75,56	1,88	76,26	2,69	78,20
Ciproconazol	93,81	1,64	83,75	2,67	86,85	5,88	88,13
Clorpirifós	51,72	1,26	47,99	0,88	48,82	2,87	49,51
Difeconazole	112,61	1,40	99,51	3,40	95,04	6,57	102,39
Diurom	91,59	1,29	82,46	2,89	86,15	6,01	86,73
Imidacloprido	77,93	1,49	61,80	3,89	70,38	11,26	70,04
Malationa	93,38	2,33	83,69	2,82	81,08	4,16	86,05
metamidofós	17,95	0,65	12,13	1,12	12,64	4,65	14,24
Metolacoloro	86,29	1,38	79,57	1,92	78,62	4,08	81,49
Metribuzim	51,85	1,00	53,07	2,59	49,18	3,88	51,36
monocrotofós	27,61	0,80	19,17	2,16	20,69	4,96	22,49
Monurom	87,62	1,40	80,40	2,41	82,18	6,11	83,40
Tiametoxam	31,14	1,39	25,51	4,62	29,16	8,53	28,60
Triazofós	90,77	1,76	81,73	2,58	83,12	5,93	85,20

CV = Coeficiente de variação.

4.4.3 Peixes

A extração multiresíduo para amostras de peixes, com três níveis de fortificação 20, 60 e 100 ng g⁻¹, por extração dispersiva da matriz em fase sólida estão apresentados na Tabela 18. Observou-se que para todos os ingredientes ativos, a recuperação foi superior á 70 %, indicando que o método é adequado para a quantificação destes ingredientes ativos em amostras de peixe.

Tabela 18 – Percentagem de recuperação das três fortificações na matriz peixe

Ingrediente ativo	Fortificação (ng g ⁻¹) / Recuperação (%)						Recuperação média (%)
	20 ng g ⁻¹	CV (%)	60 ng g ⁻¹	CV (%)	100 ng g ⁻¹	CV (%)	
Acefato	90,00	2,18	87,70	4,73	78,75	3,31	85,48
Atrazina	93,60	2,74	88,83	2,21	73,25	6,36	85,23
Azoxistrobina	91,45	2,07	89,02	2,85	69,93	6,45	83,47
Buprofezina	94,60	0,86	89,87	1,07	71,77	8,28	85,41
Carbofurano	93,10	1,59	87,03	1,86	70,17	4,37	83,43
Ciproconazol	83,45	3,19	83,18	1,14	69,16	6,78	78,60
Clorpirifós	101,55	2,66	97,97	5,78	72,62	9,01	90,71
Difeconazole	92,95	6,59	94,05	1,48	74,61	5,76	87,20
Diurom	90,20	1,78	86,13	3,21	69,48	6,21	81,94
Imidacloprido	88,90	1,82	85,53	4,07	70,21	5,16	81,55
Malationa	81,55	8,60	78,35	3,21	65,09	7,35	75,00
metamidofós	93,40	3,10	90,07	4,71	79,32	2,52	87,60
Metolacoloro	94,05	2,78	88,52	2,07	71,39	7,55	84,65
Metribuzim	85,85	6,17	79,70	4,19	62,95	6,39	76,17
monocrotofós	96,65	4,09	92,20	3,95	79,39	5,11	89,41
Monurom	87,55	5,53	86,70	2,63	69,53	4,99	81,26
Tiametoxam	89,20	2,84	88,35	3,57	73,02	5,68	83,52
Triazofós	95,70	1,28	91,83	2,42	72,69	6,90	86,74

CV = Coeficiente de variação.

4.5 Caracterização e determinação de resíduos

4.5.1 Água

A caracterização química das águas superficial e subsuperficial, amostras coletadas no mês de setembro de 2009, estão apresentadas na Figura 11 e Tabela 19.

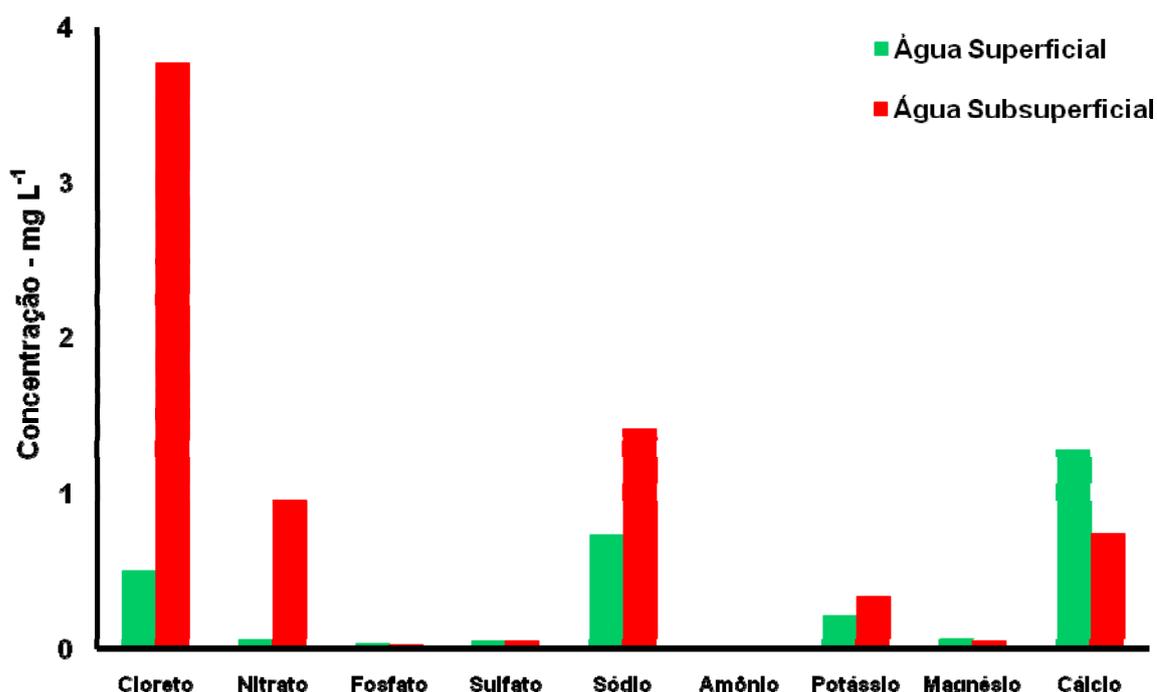


Figura 11 – Caracterização química das amostras de águas superficial e subsuperficial, microbacia do Tijunheiro, município de Morrinhos, Goiás

Tabela 19 – Parâmetros de qualidade de águas superficial e subsuperficial, microbacia do Tijunheiro, município de Morrinhos, Goiás

Parâmetros	Amostras de água	
	Superficial	Subsuperficial
pH	6,7	4,3
Temperatura – °C	24,7	24,4
Condutividade – $\mu\text{S cm}^{-1}$	5,4	24,0
Alcalinidade – mg L^{-1}	4,28	0,00
Gravimetria – mg L^{-1}	22,00	51,2

Confrontando os resultados da caracterização química da água superficial e subsuperficial, para os parâmetros analisados, os mesmos estão adequados conforme a Portaria 518 da Anvisa (BRASIL, 2004).

Para os parâmetros cloreto, nitrato e condutividade, observa-se diferenças significativas entre as amostras de água superficial e subsuperficial, essa diferença pode está associada a aplicação de fertilizantes nitrogenados e potássicos no cultivo de milho, adjacente ao poço de monitoramento número quatro, local em que foi coletada a amostra de água subsuperficial em setembro de 2009.

A microbacia do Tijnqueiro apresenta relevo relativamente plano e solo de textura argilosa, com baixa susceptibilidade a erosão (Figura 12), com isso, há menor risco de contaminação das águas superficiais por escoamento superficial de água e arraste de partículas de solo (erosão).

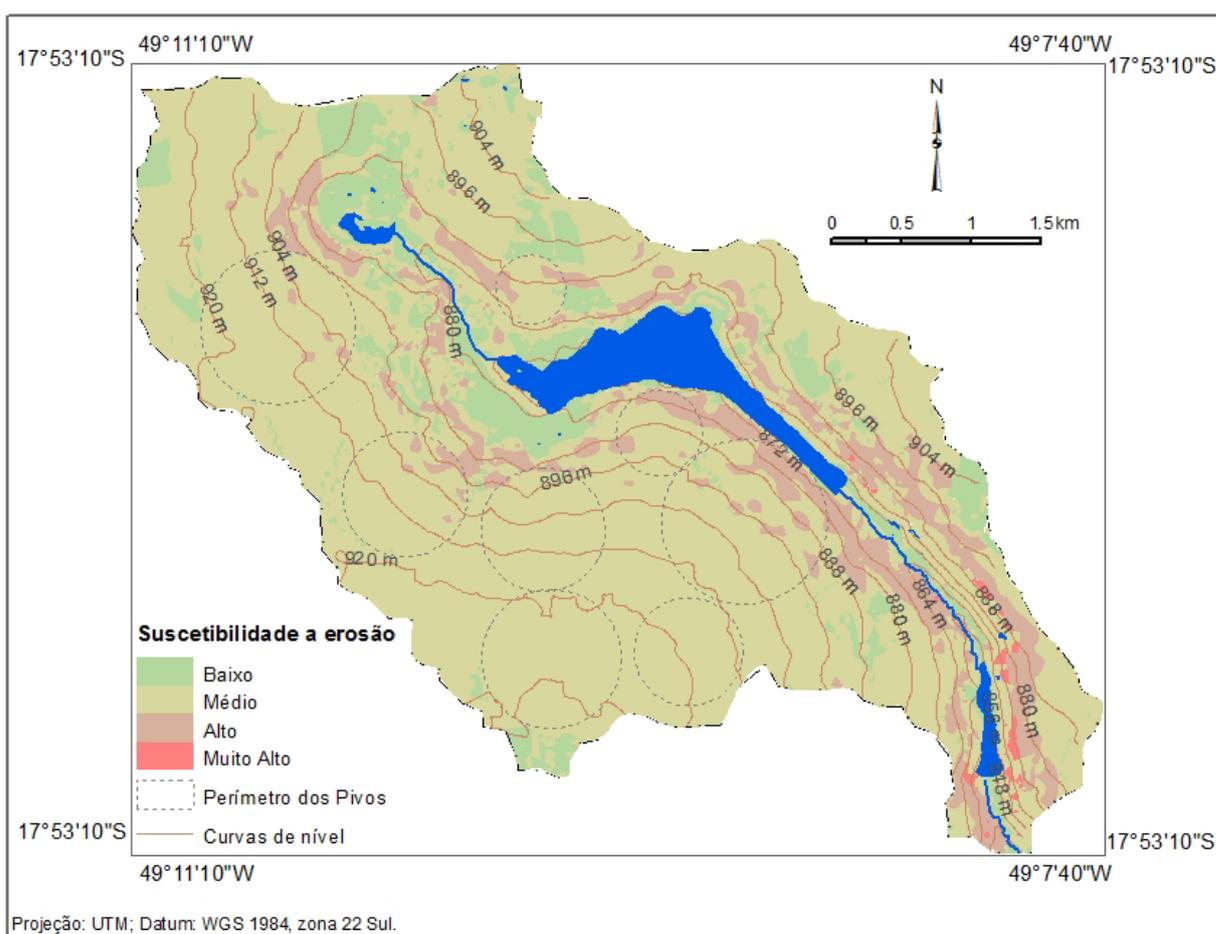


Figura 12 – Mapa de susceptibilidade a erosão do solo da microbacia do Tijnqueiro, adaptado de USGS (2011)

Os resultados das análises dos ingredientes ativos monitorados por LC-MS/MS em amostras de água superficial, durante o período de monitoramento de fevereiro de 2009 a setembro de 2010, não detectou contaminação. Nas amostras de água subsuperficial, foram detectados resíduos de atrazina em 25,7 % das amostras (Tabela 20).

Os cromatogramas da amostra contaminada com atrazina, coletada em setembro de 2010, três repetições, para os íons quantificador e qualificador estão ilustrados na Figura 13.

No entanto, para os resíduos de atrazina em água subsuperficial, somente para as amostras coletadas em março de 2009 no poço 1 (localizado próximo ao setor de olericultura do IFGoiano) e poço 5 em setembro de 2010 apresentaram valores superiores ao estabelecido pela Portaria 518 da Anvisa (BRASIL, 2004), que estabelece o valor de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ como padrão de potabilidade.

Segundo os resultados da quantificação das amostras de água superficial, não foram detectados os ingredientes ativos monitorados, portanto, indicando que as águas da represa do Tijunheiro estão em conformidade com os padrões ambientais e de potabilidade quanto aos agrotóxicos estudados (BRASIL, 2004). Entretanto, não se pode afirmar a ausência de contaminação, pois diversos ingredientes ativos que são aplicados na microbacia não foram monitorados.

A contaminação por atrazina nos poços de monitoramento está associada a sua aplicação nos cultivos. Na safra 2009/2010 não houve plantio de milho e toda a área foi cultivada com soja, logo não houve aplicação da substância. No inverno, com o cultivo de milho (2010), ocorreu a aplicação de atrazina, o que justifica a detecção de contaminação nos poços de monitoramento 3 e 5, no mês de setembro de 2010.

O uso intensivo do herbicida atrazina, que apresenta mobilidade nos solos tem contribuído para que este seja um dos ingredientes ativos detectado com maior frequência em águas superficiais e subterrâneas na Europa (CEREJEIRA et al., 2003; VAN MAANEN et al., 2001; BOYD, 2000), nos EUA (PEREIRA; ROSTAD, 1991; THURMAN et al., 1991; THURMAN et al., 1994; CAI et al., 1994, LERCH; BLANCHARD; THURMAN, 1998; HAMILTON; MILLER, 2002) e no Brasil (LAABS et

al., 2002; DEMOLINER et al., 2010). A atrazina é um contaminante em potencial da água em virtude de suas características: alto potencial de escoamento, elevada persistência em solos, hidrólise lenta, baixa pressão de vapor, solubilidade baixa para moderada em água, sorção moderada à matéria orgânica e argila e apresenta risco de contaminação de água subsuperficial (CORREIA; LANGENBACH, 2006).

Tabela 20 – Amostras de água subsuperficial contaminadas por atrazina ($\mu\text{g L}^{-1}$)

Amostras	Poço de monitoramento					
	01	02	03	04	05	06
----- Concentração – $\mu\text{g L}^{-1}$ -----						
Amostragem ano 2009						
Março	4,84	< LD	< LD	*	*	*
Abril	< LD	< LD	< LD	0,28	0,11	*
Mai	1,25	< LD	0,13	0,17	0,02	< LD
Junho	0,40	< LD	0,07	0,22	0,04	< LD
Julho	0,58	< LD	< LD	0,03	< LD	< LD
Agosto	**	**	< LD	0,10	0,05	< LD
Setembro	**	**	< LD	< LD	< LD	0,94
Outubro	**	**	< LD	< LD	< LD	< LD
Novembro	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Dezembro	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Amostragem ano 2010						
Janeiro	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Março	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Junho	**	**	< LD	< LD	< LD	< LD
Setembro	**	**	0,24	< LD	4,68	< LD

LD = Limite de detecção.

* Poços não perfurados.

** Poços secos (sem água)

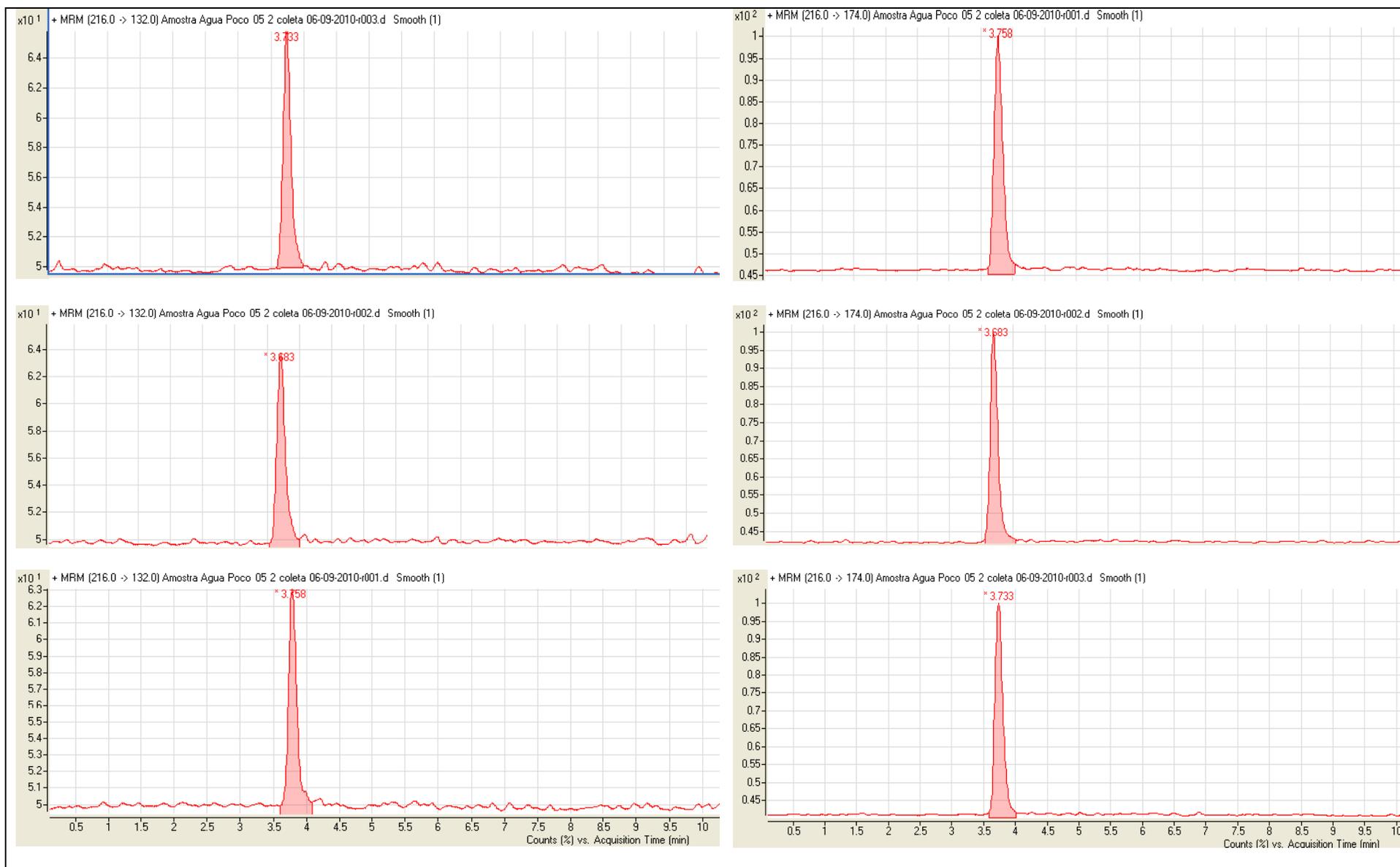


Figura 13 – Cromatogramas da amostra do poço 05, setembro de 2010, contaminada com atrazina, íons quantificador e qualificador

A freqüência de detecção do herbicida atrazina, 25,7 % das amostras de água subsuperficial, pode ser explicada pelo seu potencial de lixiviação em consequência do baixo coeficiente de sorção ao solo (\log de K_{ow} 2,5) e da solubilidade em água relativamente alta (33 mg L^{-1}), além de meia-vida no solo também relativamente elevada (50 dias), resultados semelhantes foram encontrados por Dores (2004), em que 29 % das amostras de água subsuperficial estavam contaminadas por atrazina, embora o nível máximo encontrado foi de $0,21 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

O herbicida atrazina é freqüentemente encontrado em água e devido aos seus efeitos adversos ao ambiente e ser humano, seu uso é restrito nos Estados Unidos. Em contraste, no continente Europeu o mesmo foi banido desde 2005, na Itália e Alemanha foi proibido em 1991. No continente Europeu o mesmo foi reavaliado durante 14 anos, desde 1991, avaliações de persistência, danos ao ambiente e ao ser humano e decidiram banir o seu uso na comunidade europeia, em 2005, devido sua ocorrência freqüente em águas subterrâneas em níveis superiores ao limite de $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, estabelecido pela Comunidade Econômica Européia (CHERMISINOFF; ROSENFELD, 2011).

4.5.2 Sedimentos

De acordo com a caracterização física dos sedimentos apresentada na Tabela 21, verifica-se que não há diferença significativa entre as amostras de sedimentos coletadas na cabeceira e na jusante da represa do Tijunheiro.

Tabela 21 – Resultado da análise granulométrica das amostras de sedimentos, represa do Tijunheiro, município de Morrinhos, Goiás

Amostra de sedimento	Areia	Silte	Argila
	----- g kg ⁻¹ -----		
Cabeceira	680	44	276
Jusante	700	24	276

* Análise realizada pelo Departamento de Ciência do Solo – ESALQ/USP.

Na caracterização química dos sedimentos (Tabela 22), verifica-se que há diferença significativa, para a maioria dos parâmetros analisados, entre as amostras de sedimentos coletadas na cabeceira e na jusante da represa do Tijunheiro.

Tabela 22 – Resultado da análise química das amostras de sedimentos, represa do Tijunheiro, município de Morrinhos, Goiás

Amostra de sedimento	pH	MO	P	S	K	Ca	Mg	Al	H + Al
		g dm ⁻³	mg dm ⁻³			mmol _c dm ⁻³			
Cabeceira	4,3	152	8	15	0,4	8	3	22	149
Jusante	4,1	19	3	14	0,2	1	1	3	31

* Análise realizada pelo Departamento de Ciência do Solo – ESALQ/USP.

Os Sulfetos ácidos volatilizados dos sedimentos – AVS, extração simultânea de metais, foram de 1,40 e 0,00 mmol g⁻¹ para as amostras de sedimentos coletadas na cabeceira e jusante, respectivamente.

Na determinação dos agrotóxicos nas amostras de sedimentos, os resultados foram abaixo do limite de detecção do método para todos os ingredientes ativos monitorados.

4.5.3 Peixes

As amostras de peixes, tilápia (*Tilapia cf. rendalli*), lambari (*Astyanax sp*) e traira (*Hoplias malabaricus*) não apresentaram resíduos dos ingredientes ativos monitorados (Apêndice H).

4.6. Considerações gerais

O conhecimento das propriedades físico-químicas dos agrotóxicos e do ambiente é fundamental para explicar os possíveis comportamentos e destinos destes produtos no ambiente.

Os agrotóxicos, na microbacia do Tijnqueiro, são aplicados com maior frequência nos períodos de seca, nas culturas de inverno e com irrigação por pivô central, tornando menos vulneráveis às águas superficiais e subsuperficiais, já que não há escoamento superficial de água e praticamente toda água aplicada (via irrigação) é evapotranspirada.

Os agrotóxicos lipofílicos ou não polares, com valores de K_{ow} elevados (maior que 10.000, $\log > 4$), são fortemente, porém reversivelmente, presos aos materiais lipídicos, com grande potencial de biocumulação em tecidos gordurosos, incluindo organismos como os invertebrados do solo, partes da planta e materiais orgânicos degradados, assim como a matéria orgânica (LAVORENTI, 1996), por outro lado a baixa solubilidade em água e conseqüentemente, em geral, possuem alta adsorção ao solo, dificultando sua detecção nas águas superficiais e subterrâneas, em locais onde erosão é incipiente.

O potencial de acumulação de um composto orgânico é importante na avaliação de riscos, em conjunto com os dados de degradação, tal potencial de acumulação pode ser usado na identificação dos agrotóxicos que podem ser transportados via cadeia alimentar. Compostos com alta capacidade de bioacumulação usualmente contém ligações alifáticas e aromáticas e, como estas são estáveis, são relativamente não polares e originam compostos apolares. Esses compostos apolares têm baixa solubilidade em água e alta solubilidade em gordura e são os que mais comumente bioacumulam na biota, em geral, a bioacumulação de agrotóxicos aumenta com o aumento da lipofilicidade, que é convenientemente medida pelo coeficiente de partição octanol-água (SILVA; FAY, 2004).

Conforme Lavorenti (1996), os agrotóxicos com valores de \log de K_{ow} maiores que 4 tem potencial de acumulação em peixes e sedimentos, no entanto, a dose aplicada, em geral, é baixa e na maior parte dos casos, a quantidade total de agrotóxicos perdida por meio de escoamento superficial não excede 1 % do total

aplicado (AFYUNE et al., 1997). Portanto, justifica a não detecção dos ingredientes ativos monitorados, pois na região do estudo utiliza-se do sistema de plantio direto (Apêndices A e B) e há poucas evidências de escoamento superficial de água da lavoura para a represa, outro fator importante é o grande volume de água armazenado na represa, que implica em alta diluição e dispersão dos possíveis contaminantes na água da represa do Tijunheiro, município de Morrinhos, Goiás.

Quanto ao herbicida atrazina que é freqüentemente utilizado no controle de plantas daninhas nas culturas de milho, cana-de-açúcar e sorgo, na microbacia do Tijunheiro e em outras regiões brasileiras, em vista aos vários impactos ao ambiente e ao ser humano, o mesmo pode ser substituído por outros herbicidas de menor impacto, como por exemplo, dicamba, mesotrione, s-metolaclo-ro e terbutilazina (CHEREMISINOFF; ROSENFELD, 2011).

5 CONCLUSÕES

Os métodos multiresíduos foram adequados as quantificações dos ingredientes ativos monitorados nas matrizes ambientais.

Não foram detectados resíduos dos ingredientes ativos monitorados nas amostras de água superficial, peixe e sedimento da represa do Tijunheiro, município de Morrinhos, Goiás.

Resíduos de atrazina foram detectados em 25,7 % das amostras de água subsuperficial dos poços de monitoramento perfurados no entorno da área irrigada por pivô central.

É recomendado o monitoramento das águas superficiais e subsuperficiais para obter o comportamento durante as diferentes estações do ano e diferentes cultivos na área da microbacia do Tijunheiro.

Estudos específicos com o herbicida atrazina são necessários para reavaliar seus impactos ao ambiente e ao ser humano.

REFERÊNCIAS

AFYUNI, M.M.; WAGGER, M.G.; LEIDY, R.B. Runoff of sulfonylurea herbicides in relation to tillage system and rainfall intensity. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.26, p.1318-1326, 1997.

AGILENT TECHNOLOGIES **Agilent MassHunter Optimizer automated MS method development software**. Disponível em: <http://www.chem.agilent.com/Library/usermanuals/Public/G3793-90006_Optimizer_QuickStart.pdf>. Acesso em: 04 jun. 2011.

ALVES FILHO, J.P. **Uso de agrotóxicos no Brasil: controle social e interesses corporativos**. São Paulo: Annablume, 2002. 188p.

ANASTASSIADES, M. et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction extraction/partitioning and “dispersive solid phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal AOAC**, Arlington, v.86, p.412-431, 2003.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA): Relatório de atividades de 2009**. Brasília, DF, 2010. 22p. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/d214350042f576d489399f536d6308db/RELAT%C3%93RIO+DO+PARA+2009.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 05 maio 2011.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RE nº 899, de 29 de maio de 2003. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 02 jun. 2006.

ARAÚJO, Q.R.; MARROCOS, P.C.L.; SERÔDIO, M.H.C.F. **Conservação do solo e da água**. Brasília, DF: MAPA, 2011. Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/radar/conservacaosolo.htm>>. Acesso em: 05 maio 2011>.

ARIAS, A.R.L. et al. Utilização de bioindicadores na avaliação de impacto e no monitoramento da contaminação de rios e córregos por agrotóxicos. **Ciência & Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v.12, p.61-72, 2007.

ARMSTRONG; D.E.; CHESTERS, G.; HARRIS, R.F. Atrazine hydrolysis in soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v.31, p.61-66, 1967.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 13.895: Norma para construção de Poços de Monitoramento**. Rio de Janeiro, 1997.

AUGUSTO, L.G.S. Uso dos agrotóxicos no semi-árido brasileiro. In: PERES F.; MOREIRA, J.C. (Org.). **É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente**. 1. ed. Rio de Janeiro: Fiocruz, 2003. p.59-73.

AYENI, A.O. et al. Rainfall influence on imazethapyr bioactivity in New Jersey soils. **Weed Science**, Ithaca, v.46, p.581-586, 1998.

BALINOVA, A. Solid-phase extraction followed by high-performance liquid chromatographic analysis for monitoring herbicides in drinking water. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v.643, p.203-207, 1993.

BARCELÓ, D. Environmental protection agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water. Review. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v.643, p.117-143, 1993.

BARCELÓ, D. et al. Monitoring pesticides and metabolites in surface and groundwater in Spain. In: MEYER, M.T.; THURMAN, E.M. (Ed.). **Herbicide metabolites in surface water and groundwater**. Washington, DC: ACS, 1996. p.237-253.

BARCELÓ, D. Evaluación de la contaminación por plaguicidas en diversas zonas costeras de Europa. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS, 1994, Almería. La Rioja, España: Universidad de La Rioja, 1994. p.163-186.

BARCELÓ, D.; HENNION, M.C. **Trace determination of pesticides and their degradation products in water**. Amsterdam: Elsevier Science, 1997.

BARKER, S.A. Matrix solid-phase dispersion. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v.885, p.115-127, 2000.

BARROS, C.B. Validação de métodos analíticos. **O Biológico**, São Paulo, v.64, n.2, p.175-177, 2002.

BERNARDO, S. Impacto ambiental da irrigação no Brasil. In: VILELA, E.; SANTOS, L.C. (Org.). **Recursos hídricos e desenvolvimento sustentável da agricultura**. 1. ed. Brasília, DF: Gráfica Supercor Ltda, 1997. p.79-88.

BIRADAR, D.P.; RAYBURN, A.L. Chromosomal damage induced by herbicide contamination at concentrations observed in public water supplies. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam v.24, p.1222-1225, 1995.

BIZIUK, M. et al. Occurrence and determination of pesticides in natural and treated waters. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v.754, p.103-123, 1996.

BLANCHET, P.F.; ST-GEORGE, A. Kinetics of chemical degradation of organophosphorus pesticides: hydrolysis of chlorpyrifos and chlorpyrifos-methyl in the presence of copper (II). **Pesticide Science**, London, v.13, p.85-91, 1982.

BOLLAG, J.M.; LIU, S.Y. Biological transformation processes of pesticides. In: CHENG, H.H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison: Soil Science Society of American, p.169-210, 1990.

BOUCHARD, D.C.; ENFIELD, C.G.; PIWONI, M.D. Transport processes involving organic chemicals. In: SAWHNEY, B.L.; BROWN, B.L. (Ed.). **Reactions and movement of organic chemicals in soils**. Madison: SSSA, 1989. p.349-372.

BOYD, R.A. Herbicides and herbicide degradates in shallow groundwater and the Cedar River near a municipal well field, Cedar Rapids, Iowa. *The Science of the Total Environment*, Amsterdam, v.248, p.241-253, 2000.

BRAMBRILLA, A. et al. The fate of triazine pesticides in River Po water. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.132, p.339-348, 1993.

BRASIL. Casa Civil. Decreto nº 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**, Brasília, DF, 08 jan. 2002. Seção 1.

BRASIL. Lei nº 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**, Brasília, DF, 12 jul. 1989.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Sistema Agrofit**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/portal/page/portal/Internet-MAPA/pagina-inicial/servicos-e-sistemas/sistemas/agrofit>>. Acesso em: 10 maio 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria MS nº 518/2004**. Brasília, 2005. 28p. (Série E. Legislação em Saúde).

BROWN, C.D. et al. Movement of pesticides to surface water from a heavy clay soil. **Pesticide Science**, London, v.43, p.131-140, 1995.

CAI, Z. et al. Liquid-solid extraction and fast atom bombardment high-resolution mass spectrometry for the determination of hydroxyatrazine in water at low-ppt levels. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v.66, p.4202-4209, 1994.

CEREJEIRA, M.J. et al. Pesticides in Portuguese surface and ground waters. *Water Research*, New York, v.37, p.1055-1063, 2003.

CHEREMISINOFF, N.P.; ROSENFELD, P.E. **Handbook of pollution prevention and cleaner production: Best practices in the agrochemical industry**. 1. Ed. Oxford: Elsevier, 2011. v.3.

CLAVER, A. et al. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). **Chemosphere**, Oxford, v.64, p.1437-1443, 2006.

COHEN, S.Z. et al. Offsite transport of pesticides in water: mathematical models of pesticide leaching and runoff. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v.67, n.12, p.2109-2148, 1995.

CORREIA, F.V. et al. Infiltração de atrazina em Latossolo submetido aos sistemas de plantio direto e convencional. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v.42, n.11, p.1617-1625, 2007.

CORREIA, F.V.; LANGENBACH, T. Dinâmica da distribuição e degradação de atrazina em argissolo vermelho-amarelo sob condições de clima tropical úmido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.30, n.1, p.183-192, 2006.

CUENCA, R.H. **Irrigation system design: an engineering approach**. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1989. 552p.

DE GROOT, R.S. **Functions of nature: evaluation of nature in environmental planning, management and decision making**. Dordrecht: Wolters-Noordhoff, 1992.

DEMOLINER, A. et al. Development and validation of a method using SPE and LC-ESI-MS-MS for the determination of multiple classes of pesticides and metabolites in water samples. **Journal of The Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.21, n.8, p.1424-1433, 2010.

DERSPSCH, R. Agricultura sustentável. In: SATURNINO, H.M.; LANDERS, J.N. (Ed.). **O meio ambiente e o plantio direto**. Brasília, DF: EMBRAPA, SPI, 1997.

DIGITAL GLOBE. Imagem IKONOS II. Identificação: 1010010005B22613. Data de aquisição: Jun 19, 2007. Latitude central: Lat/Long: 17,776° S/ 49,227° W. Disponível em: <<http://browse.digitalglobe.com/imagefinder/showBrowseMetadata?catalogId=1010010005B22613>>. Acesso em: 10 maio 2011.

DORES, E.F.G.C. **Contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas em Primavera do Leste, Mato Grosso**. 2004.281p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

DORES, E.F.G.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**, São Paulo, v.24, p.27-36, 2001.

DORES, E.F.G.C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E.M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas: vias de contaminação e dinâmica dos agrotóxicos no ambiente aquático. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.9, p.1-18, 1999.

DUPAS, S.; SCRIBE, P.; ETCHBER, H. SALIOT, A. Phenylurea and triazine herbicides in the Garonne River (France) during high flood and low water periods. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, London, v.58, n.1-4, p.397-409, 1995.

DURAND, G.; BARCELÓ, D. Liquid chromatographic analysis of chlorotriazine herbicides and its degradation products in water samples with photodiode array detection. I. Evaluation of two liquid-liquid extraction methods. **Toxicology Environmental and Chemistry**, London, v.25, p.1-11, 1989.

EARTH RESOURCES OBSERVATION AND SCIENCE (EROS) Center. Disponível em: <<http://eros.usgs.gov>>. Acesso em: 10 maio 2011.

EDMOND, J.M. High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of seawater by potentiometric titration. **Deep-Sea Research. Part I: Oceanographic Research Papers**, Oxford, v.7, n.4, p.737-750, 1970.

EDWARDS, C.A. **Persistent pesticides in the environment**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 1973. 170p.

EDWIN, D.O. **Control of water pollution from agriculture**. Rome: FAO, 1996. 101p. (FAO Irrigation and Drainage Paper, 55).

ELFVENDAHL, S. **Detection of pesticide residues in water, sediment and fish in Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira, State of São Paulo, Brazil**. 2000. 50p. Dissertation (M.Sc.) – Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, 2000.

EMBRAPA. **Cerrado: correção do solo e adubação**. 2. ed. Brasília, DF: Embrapa Cerrados, 2004. 416p.

EMBRAPA. **Sistemas de produção**. Brasília, DF: MAPA, 2011. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>>. Acesso em 05 maio 2011.

ENFIELD, C.G.; YATES, S.R. Organic chemical transport to groundwater. In: CHENG, H.H. (Ed.). **Pesticides in the soil environmental: processes, impacts and modeling**. 2. ed. Madison: SSSA, 1990. p.271-302.

ESRI - Environmental Systems Research Institute. **ArcGis 9.2 Desktop Help**. Redlands, CA, 2007. Disponível em: <<http://webhelp.esri.com/arcgisdesktop/9.2/>>. Acesso em: 10 maio 2011.

ESSER, H.D. et al. Recommended approach to the evaluation of the environmental behaviour of pesticide. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v.60, p.901-932, 1998.

FERREIRA, A.P. Pesticide impacts in the microbial soil activity and on farmers healthy. Salvador: **Revista Baiana de Saúde Pública**, Salvador, v.30, n.2, p.309-321, 2006.

FILIZOLA, H.F. et al. Monitoramento de agrotóxicos e qualidade das águas em área de agricultura irrigada. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v.11, p.245-250, 2005.

FILIZOLA, H.F. et al. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guairá. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v.37, n.5, p.659-667, 2002.

FILIZOLA, H.F.; GOMES; M.A.F.; SOUZA, M.D. (Ed.). **Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental: solo, água e sedimentos**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2006.

FRIEDMANN, A.S. Atrazine inhibition of testosterone production in rat males following peripubertal exposure. *Reproductive Toxicology*, Elmsford, v.16, n.3, p.275-279, 2002.

FRIZZONE, J.A.; DOURADO NETO, D. Avaliação de sistemas de irrigação. In: MIRANDA, J.H.; PIRES, R.C.M. **Irrigação**. Piracicaba: FUNEP, 2003. v.2, cap.15, p.573-561.

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

GEBLER, L. **Banco de informações ambientais e toxicológicas dos agrotóxicos utilizados até a safra 2002/2003 na produção integrada de maçãs no Brasil**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2004. (Circular Técnica, 48). Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/circular/cir048.pdf>>. Acesso 05 maio 2011.

GOMES, M.A.F.; SPADOTTO, C.A.; PESSOA, M.C.P.Y. Avaliação da vulnerabilidade natural do solo em áreas agrícolas: subsídio à avaliação do risco de contaminação do lençol freático por agroquímicos. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.12, p.169-179, 2002.

GONZÁLEZ, A.G.; HERRADOR, M.A. A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v.26, p.227-238, 2007.

GOSS, D.W. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. **Weed Technology**, Champaign, v.6, n.3, p.701-706, 1992.

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

HAMILTON, P.A.; MILLER, T.L. Lessons from the national waterquality assessment: a decade of intensive water-quality studies indicates that reducing diffuse nonpoint water contamination requires new tools and a holistic management approach. **Journal of Soil and Water Conservation**, Ankeny, v.57, p.16-22, 2002.

HAYES, T.B. et al. Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*). **Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA**, Washington, DC, v.107, n.10, 2010. Disponível em: <www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0909519107> Acesso em: 30 jun. 2011.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Portaria Normativa Nº 84**, de 15 de outubro de 1996. Registro e avaliação do potencial de periculosidade ambiental - (ppa) de agrotóxicos. Brasília, DF, 1996.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA **Dados básicos**: município de Morrinhos. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/painel/painel.php?codmun=521380>>. Acesso em: 05 maio 2011.

INMETRO. Coordenação Geral de Acreditação. **DOQ-CGCRE-008** - Orientação sobre validação de métodos analíticos. Revisão 03. Rio de Janeiro, 2010. 20p.

INMETRO. Coordenação Geral de Acreditação. **DOQ-CGCRE-022** - Orientação para aplicação dos requisitos técnicos da ABNT NBR ISO/IEC 17025 na acreditação de laboratórios de calibração para o grupo de serviço de físico-química. Documento de caráter orientativo. Revisão 01. Rio de Janeiro, 2010.

INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Divisão de Geração de Imagens. **Catálogo de imagens**. São José dos Campos, 2010. Disponível em: <<http://www.dgi.inpe.br/CDSR>>. Acesso em: 10 maio 2011.

INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Divisão de Geração de Imagens. **Catálogo de imagens**. São José dos Campos, 2011. Disponível em: <<http://www.dgi.inpe.br/CDSR>>. Acesso em: 10 maio 2011.

INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION – ICH. **Validation of analytical procedures**: definitions and terminology. Geneva, 1995.

INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION – ICH. **Technical requirements for registration of Pharmaceuticals for Human Use Topic Q2 (R1)** - Validation of analytical procedures: text and methodology. Geneva, 2005.

INTERNATIONAL STANDART ORGANIZATION – ISO. **ISO 3534**. Statistics - Vocabulary and Symbols-Part 1: Probability and General Statistical Terms. Geneva, 1993.

INTERNATIONAL STANDART ORGANIZATION – ISO. **ISO/CEI 17025**. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Geneva, 2005.

KELLER, J.; BLIESNER, R.D. **Sprinkle and trickle irrigation**. New York: AVI, 1990. 652p.

LAABS, V. et al. Pesticides in surface water, sediment and rainfall of the northeastern Pantanal Basin, Brazil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.31, p.1636-1648, 2002.

LANÇAS, F.M. **Cromatografia líquida moderna: HPLC/CLAE**. Campinas: Átomo. 2009.

LANGENBACH, T.; SCHROLL, R.; PAIM, S. Fate and distribution of ¹⁴C-atrazine in tropical soils. **Chemosphere**, Oxford, v.40, p.449-455, 2000.

LAVORENTI, A. Comportamento dos herbicidas no meio ambiente. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO, 1996, Campinas. **Anais...** Jaguariúna: Embrapa-CNPMA, 1996, p.81-115. (Documentos, 5).

LEONARD, R.A. Movement of pesticides into surface Waters. In: CHENG, H.H. (Ed.). **Pesticides in the soil environmental: processes, impacts and modeling**. 2. ed. Madison: SSSA, 1990. p.303-349.

LERCH, R.N.; BLANCHARD, P.E.; THURMAN, E.M. Contribution of hydroxylated atrazine degradation products to the total atrazine load in Midwestern streams. **Environmental Science and Technology**, Easton, v.32, p.40-48, 1998.

LERCH, R.N.; BLANIHARD, P.E. Watershed vulnerability to herbicide transport in northern Missouri and southern Iowa streams. **Environmental Science Technology**, Easton, v.37, p.5518-5527, 2003.

LIMA, W.P. **Impacto ambiental do eucalipto**. 2. ed. São Paulo: EDUSP, 1996. 301p.

LIMA, W.P.; ZAKIA, M.J.B. Indicadores hidrológicos em áreas Florestais. **SérieTécnica IPEF**, Piracicaba, v.12, n.31, p.53-64, 1998.

LOURENCETTI, C. et al. Avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: comparação entre métodos de previsão de lixiviação. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.15, p.1-14, 2005.

MALLET, C.; MALLET, V.N. Conversion of a conventional packed-column gas chromatograph to accommodate megabore columns. Determination of organophosphorus pesticides in environmental waters. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v.481, p.37-44, 1989.

MANTOVANI, W. **Estrutura e dinâmica da floresta atlântica na Juréia, Iguape – SP**. 1993. Tese (Livre - Docência) – Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

MARCHETTI, D. **Irrigação por pivô central**. Brasília, DF: EMBRAPA, CNPC, 1983. 23p. (Circular Técnica, 1).

MELLO, M.H.A.; PEDRO JUNIOR, M.J.; LOMBARDI NETO, F. **Manual técnico de manejo e conservação de solo e água**. Campinas: CATI, 1994. v.2.

METCALF, R.L. A laboratory model ecosystem to evaluate compounds producing biological magnification. **Essays in Toxicology**, New York, v.5, p.17-38, 1974.

MONTEIRO, R.T.R. Biodegradação de herbicidas. . In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO, 1996, Campinas. **Anais...** Jaguariúna: EMBRAPA, CNPMA, 1996. P.120-128. (Documentos, 5).

MORRINHOS. Prefeitura Municipal de Morrinhos. Disponível em: <<http://www.morrinhos.gov.br>>. Acesso 15 maio 2011.

MUZILLI, O. O plantio direto no Brasil. In: FANCELLI, A.L.; TORRADO, P.V.; MACHADO, J. (Ed.). **Atualização em plantio direto**. Piracicaba: Fundação Cargill, 1985. cap.1, p.3-16.

NASA. SDHU. **Landsat handbook**. Washington,DC, 2005. Disponível em: <http://landsathandbook.gsfc.nasa.gov/handbook/handbook_htmls/chapter11/chapter11.html> Acesso em: 13 agosto 2011. (Manual Técnico: Missão Landsat, NASA).

NATURAL RESOURCES DEFENSE COUNCIL - NRDC. **EPA Refusal to restrict atrazine despite health threat ignores scientific evidence**. Washington, DC, 2003. Disponível em: <<http://www.nrdc.org/media/pressreleases/031031.asp>>. Acesso em: 05 maio 2011.

NIMMO, D.R. Pesticides. In: RAND, G.M.; PETROCELLI, S.R. (Ed.). **Fundamentals of aquatic toxicology: methods and applications**. New York: Hemisphere, 1985. p.335-373.

ODUM, E.P. **Ecologia**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1988.

OECD – Organisation for Economic Co-operation and Development. **Leaching in soils columns**. Paris, FR, 2002. (OECD Guidelines for Testing of Chemicals – Revised Proposal for a New Guideline 312).

OLIVEIRA JUNIOR, R.S.; REGITANO, J.B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Parte II: aplicações. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009.

PALMA, G. et al. Pesticide levels in surface waters in an agricultural-forestry basin in Southern Chile. **Chemosphere**, Oxford, v.57, p.763-770, 2004.

PAN 2011 – Pesticide Action Network. **Atrazine**. San Francisco, 2011. Disponível em: <<http://www.panna.org/resources/specific-pesticides/atrazine>>. Acesso em: 15 maio 2011.

PEREIRA, W.E. et al. Occurrence and accumulation of pesticides and organic contaminants in river sediment, water and clam tissues from the San Joaquin River and tributaries, California. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v.15, n.2, p.172-180, 1996.

PERES, F.; MOREIRA, J.C.; DUBOIS, G.S. Agrotóxicos, saúde e Ambiente: uma introdução ao tema. In: PERES, F.; MOREIRA, J.C. (Ed.). **É veneno ou é remédio?** 1. ed. Rio de Janeiro. Editora Fiocruz, 2003. p.21-41.

PESSOA, M.C.P.Y. et al. Identificação de áreas de exposição ao risco de contaminação de águas subterrâneas pelos herbicidas atrazina, diuron e tebuthiuron. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.13, p.111-122, 2003.

RAMALHO, J.F.G.P.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v.35, p.1289-1303, 2000.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, São Paulo, v.27, n.5, p.771-780, 2004.

RIBANI, M. et al. Validation of chromatographic methods: Evaluation of detection and quantification limits in the determination of impurities in omeprazole. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v.1156, p.201–205, 2007.

ROBERTS, T.R. (Ed.). **Metabolic Pathways of Agrochemicals**. Part 1: Herbicides and Plant Growth Regulators. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1998.

ROBERTS, T.R.; HUTSON, D.H. (Ed.). **Metabolic Pathways of Agrochemicals**. Part 2: Insecticides and Fungicides. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1999.

RODRIGUES, R. **Estudo dos possíveis efeitos dos resíduos do herbicida Dual-720 CE (Metolachlor) sobre a Comunidade Bentônica da Zona Litoral, no Sítio São José, Município Embu-Guaçu, Estado de São Paulo**. 1993. 98p. Dissertação

(Mestrado em Ecologia: Ecossistemas Terrestres e Aquáticos) – Departamento de Ecologia Geral, Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo: 1993.

ROSA, A.V. **Agricultura e meio ambiente**. São Paulo: Atual, 1998. 95p.

ROSTAD, C.E.; PEREIRA, W.E. Distribution of selected anthropogenic organic compounds on suspended sediment in the Mississippi River. In: MALLARD, G.E. (Ed.). **U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program: surface-water contamination: Proceedings of technical meeting**. Monterey, California: USGS, 1991. p.347-348.

RUHE, R.V. **Geomorphology**. Boston: Houghton Mifflin, 1975. 246p.

SÁ, J.C.M. (Ed.). **Curso sobre manejo do solo no sistema plantio direto**. Castro: Fundação ABC, 1995. p.1-3: Plantio direto: transformações e benefícios ao agroecossistema.

SANCHES, S.M. et al. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.3, p.53-58, 2003.

SHABIR, G.A. Validation of high-performance liquid chromatography methods for pharmaceutical analysis. Understanding the differences and similarities between validation requirements of the US Food and Drug Administration, the US Pharmacopeia and the International Conference on Harmonization. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 987, p.57-66, 2003.

SIDIRAS, N.; PAVAN, M.A. Influência do sistema de manejo do solo no seu nível de fertilidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.9, n.3, p.249-254, 1985.

SILVA, C.L. et al. Previsão ambiental da distribuição dos pesticidas aplicados na cultura do arroz. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.17, p.75-86, 2007.

SILVA, C.M.M.S.; FAY, E.F. Comportamento e destino de agrotóxicos no ambiente solo-água. In: SILVA, C.M.M.S.; FAY, E.F. **Agrotóxicos e ambiente**. 1. ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004.

SOFIATTI NETO, A.A. Algumas considerações sobre o relacionamento das sociedades com a natureza. **Boletim FBCN – Fundação Brasileira para Conservação da Natureza**, Rio de Janeiro, n.16, p.50-69, 1980.

SPACIE, A.; HAMELINK, J.L. Bioaccumulation. In: RAND, G.M.; PETROCELLI, S.R., (Ed.). **Fundamentals of aquatic toxicology: methods and applications**. New York: Hemisphere, 1985. p.495-525.

TEKEL, J.; KOVACICOVÁ, J. Chromatographic methods in the determination of herbicide residues in crops, food and environmental samples. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v.643, p.291-303, 1993.

THIER, H.P.; ZEUMER, H. (Ed.). **Manual of pesticides residue analysis**. New York: VCH, 1987. v.1, 218p.

THURMAN, E.M. et al. Formation and transport of deethylatrazine and deisopropylatrazine in surface water. **Environmental Science and Technology**, New York, v.28, p.2267-2277, 1994.

THURMAN, E.M. et al. Herbicides in surface waters of the Midwestern United States: the effect of spring flush. **Environmental Science and Technology**, New York, v.25, p.1794-1796, 1991.

TOLIM, C.D.S. (Ed.). **The e-pesticide manual**. version 3.1, 2004-5. 13. ed. London: British Crop Protection Council – BCPC, 2004.

TUNDISI, H.S.F. **Estudo dos possíveis efeitos dos resíduos do herbicida Dual-720 CE (Metolachlor) sobre a população de Copépodos Ciclopóides, no Açude do Sítio São José, Município Embu-Guaçu, Estado de São Paulo**. 1990. 86p. Dissertação (Mestrado em Ecologia Geral) – Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990.

USGS – United States Geological Survey **O ciclo da água**. Disponível em: <<http://ga.water.usgs.gov/edu/watercycleportuguese.html>>. Acesso em: 27 junho 2011.

VAN MAANEN, J.M.S. et al. Pesticides and nitrate in groundwater and rainwater in the Province of Limburg in The Netherlands. **Environmental Monitoring and Assessment**, Heidelberg, v.72, n.1, p.95-114, 2001.

VAN RAIJ, B. et al. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargill, 1987.

VEIGA, M.M. et al. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v.22, p.2391-2399, 2006.

VILELA, S.M.; MATTOS, A. **Hidrologia aplicada**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1975. 250p.

VITOUSEK, P.M. Beyond global warming: ecology and global change. **Ecology**, Washington, DC, v.75, n.7, p.1861-76, 1994.

WAUCHOPE, R.D. et al. Pesticides properties database for environmental decision-making. **Reviews of Environmental Contamination & Toxicology**, New York, v.123, p.1-35, 1992.

WOLFE, N.L.; MINGELGRIN, U.; MILLER, G.C. Abiotic transformations in water sediments and soil. In: CHANG, H.H. (Ed.). **Pesticide in the soil environmental: processes, impacts and modeling**. 2. ed. Madison: SSSA, 1990.

YOUNES, M.; GALAL-GORCHEV, H. Pesticides in drinking water – a case study. **Food and Chemical Toxicology**, London, v.38, p.S87-S90, 2000.

ZAHRADNÍCKOVÁ, H. et al. Determination of atrazine and simazine in drinking and surface waters by solid-phase extraction and high performance thin layer chromatography. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v.688, p.383-389, 1994.

APÊNDICES

Apêndice A – Principais culturas implantadas na área de estudo, na microbacia do Tijunqueiro, município de Morrinhos, Goiás



Produção soja em sistema de plantio direto – cultivo de verão



Produção de milho doce



Produção de milho semente, cultivo de inverno, irrigado por pivô central



Produção de tomate industrial



Produção de feijão



Vista geral da área* e plantio de sorgo na área de sequeiro

* Ausência de área de proteção permanente, de ambos os lados da represa do Tijunheiro.

Apêndice B – Sistema de plantio direto de milho, microbacia do Tijunheiro, município de Morrinhos, Goiás



Produção de milho em sistema de plantio direto

Apêndice C – Locais de coleta de amostras de água superficial, microbacia do Tijunquero, município de Morrinhos, Goiás



Jusante da represa do Tijunquero



Nascente da represa do Tijunquero



Apêndice D – Detalhes do revestimento dos poços de monitoramento, microbacia do Tijunquero, município de Morrinhos, Goiás



Apêndice E – Identificação dos poços de monitoramento, microbacia do Tijunheiro, município de Morrinhos, Goiás



Identificação dos poços de monitoramento

Apêndice F – Coleta de amostras de água subsuperficial, microbacia do Tijunheiro, mMunicípio de Morrinhos, Goiás



Apêndice G – Coleta de amostras de sedimentos, represa do Tijunqueiro, município de Morrinhos, Goiás



Coleta de amostra próximo a cabeceira da represa do Tijunqueiro



Coleta de amostra próximo a jusante da represa do Tijunqueiro

Apêndice H – Captura e as espécies de peixes monitoradas, represa do Tijnqueiro, município de Morrinhos, Goiás



Amostras de peixes, tilápia (*Tilapia cf. rendalli*), traira (*Hoplias malabaricus*) e lambari (*Astyanax sp*), respectivamente