

***Monitoramento de Agrotóxicos em Águas Brutas e Tratadas
Destinadas ao Consumo Humano, Utilizando Método Multi-Resíduo
por EFS/CG-EM***

por

Cássia de Fátima Rangel

*Dissertação apresentada com vistas à obtenção do título de Mestre em
Ciências na área de Saúde Pública e Meio Ambiente.*

*Orientadora principal: Prof.^a Dr.^a Paula de Novaes Sarcinelli
Segundo orientador: Prof. Dr. Josino Costa Moreira*

Rio de Janeiro, março de 2008.

Esta dissertação, intitulada

***Monitoramento de Agrotóxicos em Águas Brutas e Tratadas
Destinadas ao Consumo Humano, Utilizando Método Multi-Resíduo
por EFS/CG-EM***

apresentada por

Cássia de Fátima Rangel

*foi avaliada pela Banca Examinadora composta pelos seguintes
membros:*

Prof. Dr. Mauro Velho de Castro Faria

Prof. Dr. Armando Meyer

Prof.^a Dr.^a Paula de Novaes Sarcinelli – Orientadora principal

Catálogo na fonte
Instituto de Comunicação e Informação Científica e Tecnológica
Biblioteca de Saúde Pública

R196m Rangel, Cássia de Fátima
Monitoramento de agrotóxicos em águas brutas e tratadas destinadas ao consumo humano, utilizando método multi-resíduos por EFS/CG-EM. / Cássia de Fátima Rangel. Rio de Janeiro: s.n., 2008.
xvii, 130 p., il., tab., graf.

Orientador: Sarcinelli, Paula de Novaes
Moreira, Josino Costa

Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca

1. Praguicidas. 2. Monitoramento Ambiental - métodos. 3. Poluição da Água – análise - Paty do Alferes. 4. Cromatografia de Gases e Espectrometria de Massas. 5. Questionários. I. Título.

CDD - 22.ed. – 632.95098153

À minha família, pais, irmãos,
sobrinhos e ao meu querido Alex,
que construíram junto comigo a
história da minha vida.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço primeiramente a Deus, que me deu a vida, e tudo que nela conquisei.
- Agradeço à minha família, meu pai Donizetti, minha mãe Cecília, meus irmãos, Júnior, Danilo e Aline, e meus sobrinhos Victor e Nicole, que estiveram comigo nos bons e maus momentos. Agradeço a Deus por mesmo morando em cidades diferentes, conseguirmos nos mantermos unidos como família. O apoio de vocês foi definitivo para mais esta conquista.
- Ao meu Alex, que sempre me apoiou desde antes deste trabalho começar. Obrigada pelo amor, pela paz que você me proporciona, por ser este menino lindo que eu amo e que me faz feliz.
- Ao Tatalo e Luiza por terem me adotado como filha, e me apoiarem e incentivarem sempre. Espero ser uma excelente pesquisadora como vocês já são.
- À Sângela, por todo o carinho gratuito que sempre me deu. Obrigada pelos almoços, e por ser tão prestativa.
- Às minhas amigas de São José dos Campos pela amizade mantida mesmo depois de 8 anos morando aqui no Rio. Vocês são pessoas inesquecíveis, que me fazem rir em qualquer momento. Posso afirmar com toda certeza que os momentos mais divertidos que vivi até hoje foram ao lado de vocês. Adriana, Lidiane, Valeska, Letícia, Tatiana, Flávia, Delaine vocês moram no meu coração.
- Aos meus amigos aqui do Rio, em especial ao Rapha, Marcelo, Murata, Marina, Ana e Luciana por serem minha família durante todos esses anos desde a faculdade.
- Às meninas que já moraram comigo em algum momento, Fabiana, Priscila, Milagros, que foram amigas e companheiras. Obrigada pelas conversas descompromissadas, e pela convivência harmoniosa.
- Aos meus amigos do mestrado, Cláudia, Benny, Rita, Lavínia, Gerusa, Miguel e todos os que dividiram comigo dias de estudo, trabalho e diversão. Vocês foram excelentes companheiros e tenho certeza que serão amigos para uma vida toda. Meu carinho em especial para o Benny que foi meu amigo incondicional nestes dois anos. Já sinto saudades de você.

- Meu agradecimento aos professores deste programa, em especial à Rosalina, Sérgio, Aldo e Gina, que acreditaram no meu trabalho e me ajudaram a crescer como profissional.
- Aos colegas de laboratório que de alguma maneira participaram desta dissertação. Meu agradecimento especial à estagiária Verônica, que ajudou efetivamente nos momentos finais.
- Meu agradecimento a Cris, que mesmo me conhecendo há tão pouco tempo, me ajudou e me encorajou a finalizar este trabalho.
- Meu enorme agradecimento a Ana Cristina que me co-orientou do início ao fim deste trabalho. Ana, você uma mãe pra mim e este trabalho não existiria sem você. Obrigada por ter me adotado neste período e ter me ajudado mesmo quando eu precisava de apenas uma palavra de animo e carinho.
- À minha amiga Marina, por continuar a ser minha irmã aqui do Rio. Eu te amo apesar de todas as nossas diferenças, aliás, acho que é por isso que você é tão especial, por ser tão diferente de mim e ainda assim me respeitar e me ajudar a ser uma pessoa melhor.
- À minha orientadora Paulinha, por ter permitido que eu participasse de um trabalho tão bonito e interessante e por confiar a mim este trabalho.
- Finalmente, agradeço a todos os agricultores e pessoas que cederam seu tempo, sempre muito solícitos, e nos receberam durante as visitas realizadas em Paty do Alferes. Este trabalho foi feito para vocês.

"Sonhar é acordar-se para dentro".

Mário Quintana

*"Grandes realizações não são feitas
por impulso, mas por uma soma de
pequenas realizações".*

Vincent Van Gogh

ABREVIATURAS

CEDAE	Companhia Estadual de Águas e Esgotos
CG	Cromatografia em fase gasosa
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CV	Coefficiente de variação
DDT	diclorodifenil-tricloroetano
DP	Desvio padrão
EFS	Extração em fase sólida
EM	Espectrometria de Massas
EMATER	Empreendimentos de Assistência Técnica e Extensão Rural
EPA - EUA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América
eV	Elétron volt
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LD	Limite de detecção do método
LQ	Limite de quantificação
MS	Ministério da Saúde
MSI	Monitoramento seletivo de íons
OC	Compostos organoclorados
OF	Compostos organofosforado
OMS	Organização Mundial de Saúde
ON	Compostos organonitrogenados
OPAS	Organização Panamericana de Saúde
PESAGRO	Empresa de Pesquisa Agropecuária do Estado do Rio de Janeiro
Q1	Íon qualificador 1
Q2	Íon qualificador 2
r	Coefficiente de correlação linear
Rec.	Recuperação
SIM	Selected Ion Monitoring (Monitoramento seletivo de íons)
UE	União Européia
VMP	Valores máximos permitidos
v/v	Volume/volume

RESUMO

O Brasil é o 4º consumidor mundial de agrotóxicos, e o maior da América Latina. Estima-se que dois terços do total de agrotóxicos existentes sejam utilizados na agricultura. A poluição do ambiente por estes produtos é uma das maiores preocupações ambientais e de Saúde Pública. Os efeitos da exposição a agrotóxicos não atingem apenas os trabalhadores rurais, mas a população como um todo, pois estes produtos se dispersam pelo ar e são carregados através do solo representando um risco para a qualidade da água em regiões próximas a áreas agrícolas. O município de Paty do Alferes – RJ possui uma tradição agrícola de mais de 200 anos com destaque para a cultura do tomate, que é uma das mais intensivas na utilização de agrotóxicos. A Portaria nº. 518 do Ministério da Saúde, define diretrizes para o controle da qualidade da água potável, entretanto, apresenta limitações, pois contempla apenas 24 agrotóxicos, não define valores máximos permitidos (VMP) para organofosforados e piretróides, e não estabelece valores limites para o somatório de agrotóxicos. Devido ao grande número de agrotóxicos utilizados na agricultura, as análises exigem métodos multi-resíduos capazes de detectar concentrações consideradas de alerta para a saúde humana. A cromatografia em fase gasosa (CG) acoplada a espectrometria de massas (EM) permite a análise simultânea de dezenas de compostos a níveis de traços. O objetivo deste trabalho foi a validação de um método multi-resíduos utilizando CG-EM para a avaliação do nível de contaminação por agrotóxicos nas águas de consumo humano, em Paty do Alferes - RJ. As características de desempenho do método investigadas no processo de validação foram: especificidade, linearidade; faixa linear de trabalho, sensibilidade; exatidão, limite de detecção e limite de quantificação. A validação do método por CG-EM foi realizada para 46 agrotóxicos (quantificáveis e/ou qualificáveis). Coletas de amostras de água e entrevistas com agricultores foram realizadas entre outubro de 2007 a janeiro de 2008. Observou-se que agrotóxicos extremamente tóxicos ainda são muito utilizados na região, os agricultores não recebem orientação especializada quanto ao uso destes produtos, e o descarte de resíduos de agrotóxicos é feito de forma inadequada. Não foi detectada a presença de agrotóxico nas águas analisadas. A partir de dados climáticos locais, se verificou prolongados períodos de seca e ausência de chuva nos dias que antecederam as coletas. O transporte de agrotóxicos através do solo com possíveis perdas para águas superficiais, depende de diversos fatores, sobretudo da ocorrência e volume de precipitações, sugerindo que condições, principalmente climáticas, determinam a ocorrência destes compostos nas águas analisadas. Para aumentar a probabilidade de detectar contaminação por agrotóxicos nos sistemas hídricos, as coletas devem ser feitas no período em que a aplicação de agrotóxicos coincida com épocas de chuva. A diminuição do uso de agrotóxicos e o desenvolvimento de práticas agrícolas sustentáveis devem ser estimulados, pois contribuirá para a manutenção da capacidade produtiva, conservação do ambiente e a minimização dos efeitos negativos desses compostos na saúde humana.

Palavras chaves: Agrotóxicos, Monitoramento Ambiental, Poluição da Água Cromatografia em Fase Gasosa e Espectrometria de Massas, Paty do Alferes.

ABSTRACT

Brazil is the fourth world-wide consumer of pesticide, and the biggest one in Latin America. One estimates that 2/3 of the existing pesticides are used in agriculture. Environment pollution caused by such products is one of the biggest concerns for Public Health. Effects of pesticides exposure do not reach only agricultural workers, but the population as a whole, once these products are dispersed on the air and can be carried through the soil, which represents a risk for the quality of the water in the regions borders of the agricultural areas. The city of Paty do Alferes – RJ has an agricultural tradition of over 200 years with prominence for tomato culture, one of the most intense use of pesticide. The Regulations nº 518 of the Health Department defines lines of direction for the quality control of drinking water; however it presents limitations, since it contemplates only 24 types of pesticides. It does not define maximum values allowed for organophosphorous and pyrethroids, and it does not establish limit-values for total amount of pesticides. Due to the great number of pesticide used in agriculture, analyses demand multi-residues methods capable to detect significant concentrations considered of alert for human being health. The gas chromatography-mass spectrometry, (GC-MS) allows for the simultaneous analysis of several levels of traces. The objective of this work was the validation of a multi-residues method using GC-MS for the evaluation of the level of contamination by pesticides in drinking waters, in the city of Paty do Alferes - RJ. The performance characteristics of the method investigated were: specificity, linearity; linear range of work, sensitivity; exactness, limits of detection and limit of quantification. The validation of the method for GC-MS was carried out for 46 pesticides (quantitative and/or qualitative). Samples of water and interviews with agricultural workers have been conducted from October of 2007 to January of 2008. It was observed that extremely toxic pesticides are still very much used in the region; farmer workers do not receive specific orientation about the correct use of these products, beside that the pesticide waste residues is made in an inadequate way. The presence of pesticide in analyzed waters was not detected. Local weather information showed intensive dryness periods and rain absence in the days that preceded sampling. Pesticides pathways through the soil with possible loss to surface waters, depends over all on diverse factors, specially on the frequency and intensity of rains, suggesting that conditions, mainly climatic, have influenced the occurrence of these compounds in analyzed waters. To increase the probability of pesticide detection in the surface waters, sampling must be done when pesticides are applied during seasons of intense rains. The reduction of pesticide use has to be combined within the development of practical sustainable agricultural, once it will contribute for the maintenance of the productive capacity, conservation of the environment and the minimization of the negative effect of these compounds in the human being health.

Keywords: Pesticides, Environmental Monitoring, Water Pollution, Gas Chromatography and Mass Spectrometry, Paty do Alferes.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	HISTÓRICO DOS AGROTÓXICOS	1
1.2	DEFINIÇÃO E ORIGEM DO TERMO AGROTÓXICO.....	3
1.3	CLASSIFICAÇÃO DOS AGROTÓXICOS.....	4
1.4	USO DE AGROTÓXICOS NO BRASIL E NO MUNDO.....	6
1.5	AGROTÓXICOS	7
1.5.1	<i>Fontes de Exposição a Agrotóxicos</i>	7
1.5.2	<i>Atividade Agrícola</i>	8
1.5.3	<i>Cinética dos agrotóxicos no ambiente</i>	9
1.5.4	<i>Efeitos na Saúde Humana decorrentes da exposição a agrotóxicos</i>	10
1.6	CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS POR AGROTÓXICOS	11
1.6.1	<i>Água: uma Preocupação Mundial</i>	11
1.6.2	<i>Resolução CONAMA 357 de 17 março de 2005</i>	12
1.6.3	<i>Portaria nº. 518 do Ministério da Saúde, de 25 de março de 2004.</i>	13
1.6.4	<i>Decreto nº. 5.440, de 04 de maio de 2005</i>	13
1.7	O MUNICÍPIO DE PATY DO ALFERES	14
1.8	IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE AGROTÓXICOS	15
1.8.1	<i>Extração de agrotóxicos da matriz</i>	15
1.8.2	<i>Cromatografia em fase gasosa</i>	16
1.8.3	<i>Espectrometria de massas</i>	16
1.8.4	<i>Cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massas</i>	17
1.9	VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS	17
1.9.1	<i>Especificidade</i>	18
1.9.2	<i>Linearidade</i>	18
1.9.3	<i>Faixa linear de trabalho</i>	18
1.9.4	<i>Sensibilidade</i>	19
1.9.5	<i>Exatidão</i>	19
1.9.6	<i>Limite de detecção</i>	20
1.9.7	<i>Limite de quantificação</i>	20
2	JUSTIFICATIVA	21
3	OBJETIVOS	22
3.1	OBJETIVOS GERAIS.....	22
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
4	MATERIALE MÉTODOS	23
4.1	MATERIAIS PARA ANÁLISE EM LABORATÓRIO	23
4.2	SOLVENTES E SOLUÇÕES.....	23
4.3	PADRÕES DE AGROTÓXICOS	24
4.4	PADRÕES INTERNOS.....	25
4.5	GASES	26
4.6	EQUIPAMENTOS.....	26
4.7	MÉTODOS.....	27
4.7.1	<i>Preparo das soluções de padrões de agrotóxicos</i>	27
4.7.2	<i>Preparo das soluções de misturas de agrotóxicos</i>	30

4.7.3	<i>Preparo das diluições da curva de calibração do equipamento.....</i>	30
4.7.4	<i>Preparo da solução de mistura de padrões internos</i>	33
4.8	FORTIFICAÇÕES DE AMOSTRAS DE ÁGUA.....	33
4.8.1	<i>Extração em fase sólida.....</i>	36
4.8.2	<i>Concentração do eluente e adição de Padrão interno.....</i>	37
4.9	ANÁLISE EM CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTRÔMETRO DE MASSAS	38
4.9.1	<i>Condições cromatográficas e do espectrômetro de massas</i>	38
4.9.2	<i>Análise qualitativa e quantitativa</i>	38
4.9.3	<i>Parâmetros de validação do método</i>	42
4.10	AMOSTRAGEM.....	46
4.10.1	<i>Seleção das propriedades agrícolas para aplicação de questionário padronizado entre os agricultores</i>	46
4.10.2	<i>Informações sobre prática agrícola, agrotóxicos utilizados e processos de trabalho.....</i>	46
4.10.3	<i>Coleta das amostras de água</i>	46
4.10.4	<i>Análise das amostras de água tratada e bruta de Avelar</i>	47
4.11	ANÁLISE CRÍTICA DA PORTARIA 518 DO MS E DA RESOLUÇÃO CONAMA 357	49
5	RESULTADOS	50
5.1	VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO	50
5.1.1	<i>Especificidade.....</i>	50
5.1.2	<i>Linearidade.....</i>	50
5.1.3	<i>Faixa linear de trabalho.....</i>	53
5.1.4	<i>Sensibilidade.....</i>	56
5.1.5	<i>Exatidão.....</i>	58
5.1.6	<i>Critérios de qualificação e quantificação para os agrotóxicos estudados</i>	65
5.1.7	<i>Parâmetro limite de detecção</i>	69
5.1.8	<i>Parâmetro limite de quantificação</i>	72
5.1.9	<i>Controle da técnica cromatográfica.....</i>	74
5.2	PORTARIA 518 MS E RESOLUÇÃO CONAMA 357.....	75
5.3	RESULTADOS DA AMOSTRAGEM DE CAMPO.....	78
5.3.1	<i>Perfil sócio-econômico, e práticas de trabalho dos agricultores....</i>	78
5.3.2	<i>Práticas agrícolas</i>	80
5.3.3	<i>Agrotóxicos mais utilizados nas culturas de tomate e pimentão</i>	84
5.3.4	<i>Análise das águas (tratadas e da captação) da ETA do Distrito de Avelar</i>	85
6	DISCUSSÃO	86
6.1	CONSIDERAÇÕES SOBRE A VALIDAÇÃO DO MÉTODO CG-EM	86
6.2	CONSIDERAÇÕES SOBRE A PORTARIA 518 DO MS E RESOLUÇÃO CONAMA 357	89
6.3	CONSIDERAÇÕES SOBRE O PERFIL SÓCIO-ECONÔMICO E PRÁTICAS DE TRABALHO	92
6.4	CONSIDERAÇÕES SOBRE A ANÁLISE DE AGROTÓXICO NAS AMOSTRAS DE ÁGUA	99
7	CONCLUSÕES	103

8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104
9	ANEXOS.....	110
9.1	CROMATOGRAMA DE UM PONTO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DOS AGROTÓXICOS DO MODO SIM OC.....	110
9.2	CROMATOGRAMA DE UM PONTO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DOS AGROTÓXICOS DO MODO SIM OF, ON E OUTROS.....	111
9.3	<i>P,P</i>-DDD: CROMATOGRAMAS E FRAGMENTOGRAMAS DE ÍONS (MODO DE VARREDURA E MODO SIM).....	112
9.3.1	<i>Cromatograma de íons totais do pico de p,p -DDD (TR = 41.62 min.) no modo SIM.....</i>	<i>112</i>
9.3.2	<i>Cromatograma dos íons monitorados no modo SIM (235m/z, 237m/z e 165m/z) do pico de p,p-DDD (TR=41.62 min.).....</i>	<i>113</i>
9.3.3	<i>Fragmentograma de íons do pico de p,p - DDD no modo de varredura.....</i>	<i>114</i>
9.3.4	<i>Fragmentograma de íons do pico de p,p - DDD (TR = 41.62 min.) no modo SIM.....</i>	<i>115</i>
9.4	ETIONA: CROMATOGRAMAS E FRAGMENTOGRAMAS DE ÍONS (MODO DE VARREDURA E MODO SIM).....	116
9.4.1	<i>Cromatograma de íons totais do pico de etiona (TR = 42.63 min.) no modo SIM.....</i>	<i>116</i>
9.4.2	<i>Cromatograma dos íons monitorados no modo SIM (231m/z, 153 m/z e 384m/z) do pico de etiona (TR = 42.63 min.).....</i>	<i>117</i>
9.4.3	<i>Fragmentograma de íons do pico de etiona (TR = 42.63 min.) no modo de varredura.....</i>	<i>118</i>
9.4.4	<i>Fragmentograma de íons do pico de etiona (TR = 42.63 min.) no modo SIM.....</i>	<i>119</i>
9.5	SIMAZINA: CROMATOGRAMAS E FRAGMENTOGRAMAS DE ÍONS (MODO DE VARREDURA E MODO SIM).....	120
9.5.1	<i>Cromatograma de íons totais do pico de simazina (TR = 15.64 min.) no modo SIM.....</i>	<i>120</i>
9.5.2	<i>Cromatograma dos íons monitorados no modo SIM (201m/z, 186m/z e 173m/z) do pico da simazina (TR = 15.64 min.).....</i>	<i>121</i>
9.5.3	<i>Fragmentograma de íons do pico de simazina (TR = 15.64 min.) no modo de varredura.....</i>	<i>122</i>
9.5.4	<i>Fragmentograma de íons do pico de simazina (TR = 15.64 min.) no modo SIM.....</i>	<i>123</i>
9.6	TERMO DE CONSENTIMENTO.....	124
9.7	QUESTIONÁRIO.....	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Padrões de agrotóxicos, com seus respectivos <i>CAS number</i> , marcas comerciais e graus de pureza	24
Tabela 2 – Padrões internos, com seus respectivos <i>CAS number</i> , marcas comerciais e graus de pureza	25
Tabela 3 – Classe química dos agrotóxicos do grupo SIM OC	28
Tabela 4 - Classe química dos agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros	29
Tabela 5 – Concentrações (ng.mL^{-1}) dos pontos da curva de calibração do equipamento	31
Tabela 6 – Concentrações (ng.mL^{-1}) dos pontos da curva de calibração do equipamento	32
Tabela 7 – Concentração nos pontos de fortificação, dos agrotóxicos do grupo SIM OC	34
Tabela 8 – Concentração nos pontos de fortificação, dos agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros	35
Tabela 9 – Programa para o monitoramento seletivo dos íons dos compostos do grupo SIM OC	40
Tabela 10 – Programa para o monitoramento dos íons dos agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros	41
Tabela 11 – Equação da reta gerada a partir da interpolação das concentrações e respectivas respostas dos pontos que compõem a faixa linear de trabalho, para os agrotóxicos do grupo SIM OC	51
Tabela 12 – Equação da reta gerada a partir da interpolação das concentrações, e respectivas áreas dos pontos que compõem a faixa linear de trabalho, para os agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros	52
Tabela 13 – Faixa linear de trabalho para os agrotóxicos do grupo SIM OC	54
Tabela 14 – Faixa linear de trabalho para os agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros	55
Tabela 15 – Sensibilidade do método expressa na forma de coeficiente angular para os agrotóxicos do grupo SIM OC	56
Tabela 16 – Sensibilidade do método expressa na forma de coeficiente angular, para os agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros	57

Tabela 17 – Sinal analítico das replicatas do ponto 3 de fortificação (0,1 ng.mL ⁻¹), e conclusão do teste de Grubbs, para os agrotóxicos do grupo SIM OC	59
Tabela 18 – Sinal analítico das replicatas do ponto 6 de fortificação (0,7 ng.mL ⁻¹), e conclusão do teste de Grubbs, para os agrotóxicos do grupo SIM OC	60
Tabela 19 – Sinal analítico das replicatas do ponto 1 de fortificação (0,2 ng.mL ⁻¹), e conclusão do teste de Grubbs, para os agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros	61
Tabela 20 – Sinal analítico das replicatas do ponto 5 de fortificação (1,2 ng.mL ⁻¹), e conclusão do teste de Grubbs, para os agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros	62
Tabela 21 – Recuperação dos agrotóxicos do grupo SIM OC, em 3 pontos de fortificação da faixa linear de trabalho	63
Tabela 22 – Recuperação dos agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros, em 3 pontos de fortificação da faixa linear de trabalho	64
Tabela 23 – Recuperação média dos agrotóxicos que puderam ser quantificados, agrupados por classe química	66
Tabela 24 – Recuperação média dos agrotóxicos que puderam ser qualificados, agrupados por classe química	67
Tabela 25 - Recuperação média dos agrotóxicos fora da faixa de qualificação e quantificação, e agrotóxicos perdidos, agrupados por classe química	67
Tabela 26 – Limite de detecções do método para os agrotóxicos do grupo SIM OC	70
Tabela 27 – Limite de detecção do método para os agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros	71
Tabela 28 – Limite de quantificação dos agrotóxicos do grupo SIM OC	72
Tabela 29 – Limite de quantificação dos agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros	73
Tabela 30 – Controle das condições cromatográficas, por PI, grupo SIM OC	74
Tabela 31 - Controle das condições cromatográficas, por PI, grupo SIM OF, ON e outros	74

Tabela 32 – Padrão de qualidade da água (água doce não tratada) para agrotóxicos, determinado pela Resolução CONAMA 357	75
Tabela 33 – Padrão de potabilidade da água para agrotóxicos, determinado pela Portaria do Ministério da Saúde nº 518.	76
Tabela 34 – Comparação dos VMP de agrotóxicos, em água tratada, determinados pela Portaria 518, e os VMP correspondentes nas diretrizes da EPA e da União Européia	77
Tabela 35 – Características sócio-econômicas	79
Tabela 36 – Informações a respeito de orientações sobre o uso de agrotóxicos	80
Tabela 37 – Uso de agrotóxicos e noções de perigo	82
Tabela 38 – Questões relacionadas à contaminação ambiental por agrotóxicos	83
Tabela 39 – Dez agrotóxicos mais citados pelos agricultores das culturas de tomate e pimentão de Paty do Alferes	84
Tabela 40 – Volume de precipitações nos dez dias que antecedem a data das coletas de água	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da plantação de tomates em Paty de Alferes, ilustrando os efeitos previsíveis dos agrotóxicos. Fonte Veiga et al., 2006	15
Figura 2 - Fluxograma dos procedimentos de coleta e análise	48
Figura 3 – Resumo geral do número de agrotóxicos que puderam ser quantificados, qualificados, que apresentaram recuperações, mas estavam fora da faixa de qualificação e quantificação, e dos agrotóxicos que foram considerados perdidos, por não apresentarem recuperação ou sinal cromatográfico	68
Figura 4 – Lâmpadas colocadas nas lavouras para atrair insetos	81
Figura 5 – Fotos de embalagens vazias de agrotóxico tiradas durante visita às lavouras para a avaliação dos processos de trabalho	90
Figura 6 – Foto tirada em uma lavoura, onde milhares de tomates foram abandonados nos pés por estarem fora dos padrões exigidos pelo mercado	93
Figura 7 – Central de recolhimento de embalagens vazias de agrotóxicos de Paty do Alferes	97
Figura 8 – Propriedade agrícola próxima ao leito do rio da captação, no mês de junho, e no mês de setembro, quando já estava inativa	101
Figura 9 – Foto tirada do alto de uma plantação de tomate, de onde se pode visualizar dois tanques de peixe, e pasto com gados a menos de 30 metros da lavoura	102

1 INTRODUÇÃO

1.1 Histórico dos Agrotóxicos

Os agrotóxicos organoclorados foram sintetizados ainda no século XIX, mas suas propriedades inseticidas só foram conhecidas em meados do século XX. Eles foram empregados pela primeira vez durante a segunda Guerra Mundial para controlar uma epidemia de tifo (OPAS, 1982 apud Fernícola & Oliveira, 2002). Já os agrotóxicos organofosforados foram primeiramente sintetizados na Alemanha na década de 30 para serem utilizados como arma química. Após a II Guerra Mundial, sobretudo a partir dos anos 50, eles passaram a ser utilizados no combate de pragas nas lavouras. (Levigard, 2001; Pimentel et al., 2006). Entretanto, os agrotóxicos mais amplamente utilizados nesta época eram os compostos organoclorados, destacando dentre estes o diclorodifenil-tricloroetano, conhecido como DDT, que foi um dos produtos mais famosos do século XX. Este se mostrava eficaz contra uma grande variedade de insetos, o que ocasionou sua rápida comercialização e um uso vastíssimo abrangendo, na década de 60, a aplicação em 334 variedades diferentes de produtos agrícolas, só nos Estados Unidos. Uma grande campanha realizada em 1947 nos Estados Unidos, para difusão do uso do produto anunciava: “*DDT is good for me*” (DDT é bom para mim). O texto-base desta campanha era (Pimentel et al., 2006):

“A grande expectativa para o DDT tinha sido atingida. Durante o ano de 1946 foram realizados testes científicos exaustivos mostrando que, quando este era usado adequadamente, o DDT era um benfeitor para toda a humanidade”.

Assim como os outros produtos químicos milagrosos da época, o DDT foi rapidamente aceito (apelidado como o pesticida “salva-vidas”: perfeito e eficiente), e aparentemente não era prejudicial à saúde humana. Os efeitos do DDT e de outros agrotóxicos sobre o ambiente foram relatados na obra de Rachel Carson (1907-1964), Primavera Silenciosa (“*Silent Spring*”), lançada em 1962. De grande impacto na opinião pública norte-americana, suscitou forte reação de repúdio da

indústria de agrotóxicos e pôs em cheque a crença ilimitada na tecnologia como fator de progresso e bem-estar, mostrando a fragilidade da natureza frente à ação humana e despertando para a necessidade da produção industrial harmonizar-se com a saúde ambiental (Pimentel et al., 2006). O governo dos EUA acabou por supervisionar o uso do DDT, até seu banimento em 1972 (Koifman & Hatagina, 2003). Posteriormente foi proibido em escala mundial devido à comprovação de seus efeitos carcinogênicos e bioacumulativos. No Brasil a proibição para uso agrícola só ocorreu em 1985, o que determinou a utilização intensiva de compostos organofosforados e carbamatos (Levigard, 2001). Em alguns países em desenvolvimento seu uso ainda é permitido para o controle de zoonoses, especialmente a malária. No Brasil o uso para controle de vetores de doenças foi proibido no ano de 1998 (Silva de Jesus, 2002).

A utilização de agrotóxicos no Brasil teve início basicamente no período de 1960-70 (Peres et al., 2003), primeiramente em programas de saúde pública, no combate a vetores e no controle de parasitas. Na agricultura passaram a ser cada vez mais utilizados à medida que, se constatava no campo um progressivo processo de automação das lavouras com o implemento de maquinário e utilização de produtos agroquímicos no processo de produção (OPAS/OMS, 1996; Peres et al., 2003). Esta nova dinâmica de produção ficou conhecida como Revolução Verde, e teve no Brasil influências de interesses externos, sobretudo norte-americanos (Levigard, 2001).

Os agricultores tiveram também incentivos governamentais para o uso de agrotóxicos, quando em 1975 o Plano Nacional de Desenvolvimento (PND) abriu o mercado brasileiro ao comércio de agrotóxicos condicionando o agricultor a comprar agrotóxico com recursos do crédito rural, ao instituir a inclusão de uma cota definida, destinada à compra de agrotóxicos, para cada financiamento requerido (OPAS/OMS, 1996).

Se por um lado o uso de agrotóxicos favoreceu a intensificação da produção de alimentos em diversas partes do mundo e ajudou a reduzir a incidência de doenças transmitidas por vetores, seus efeitos negativos se fazem sentir, cada vez mais na saúde humana e no ambiente (Levigard, 2001). Isto se deve ao fato de

que, idealmente, a ação tóxica dos agrotóxicos deveria ser específica aos organismos alvo, e não afetar os organismos desejáveis ou não alvos. Mas na realidade, falta aos agrotóxicos alta especificidade e, portanto, podem ser tóxicos para muitas espécies não-alvo como os seres humanos (Younes et al., 2000).

Deste modo, o uso indiscriminado de agrotóxicos que vem ocorrendo nas últimas décadas têm trazido além de seus efeitos “benéficos”, uma gama de efeitos indesejáveis para os seres humanos, para o ambiente e seres vivos que nele residem (Ferreira et al., 2006).

1.2 Definição e Origem do Termo Agrotóxico

A denominação dada ao grupo de substâncias químicas destinadas ao controle de pragas (animais ou vegetais) e de doenças de plantas, varia muito. No Brasil, estas substâncias são referidas como praguicidas, defensivos agrícolas, pesticidas e mais recentemente de agrotóxicos. Esta última nomenclatura somente foi adotada após a sanção da Lei Federal nº. 7.802, de 11 de julho de 1989, atualmente regulamentada pelo Decreto 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que torna claro o caráter danoso destas substâncias capazes de destruir vida animal e vegetal, características que ficam totalmente mascaradas em uma denominação de caráter positivo como a de “defensivos agrícolas”. Além disso, o termo “defensivos agrícolas”, utilizado pela Legislação brasileira até a Constituição de 1988 (publicada em 1989), excluía, pelo seu próprio significado todos os agentes utilizados nas campanhas sanitárias urbanas para controle de vetores. O termo agrotóxico é mais ético, honesto e esclarecedor, tanto para os agricultores, como para os consumidores (Peres et al., 2003).

Na língua inglesa, estas substâncias são referidas como pesticidas (*pesticide*), denominação mantida pelo forte lobby da indústria química internacional, que reforça o caráter positivo do termo (produto que mata somente as pestes) e ratifica os interesses mercadológicos da indústria internacional. Na língua espanhola, tais substâncias são tratadas por “praguicidas” (*plaguicidas*), mostrando clara associação à denominação de pesticidas (Peres et al., 2003).

De acordo com a Lei Federal nº. 7.802, de 11 de julho de 1989 em seu Artigo 2º, Inciso I, agrotóxicos e afins são definidos como:

"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 e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento".

1.3 Classificação dos Agrotóxicos

Segundo o Manual de Vigilância da Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos (OPAS/OMS, 1996), os agrotóxicos podem ser classificados sob diversos aspectos, de acordo com tipo ou espécie de organismo que se pretende eliminar ou controlar, de acordo com a estrutura química das substâncias ativas e de acordo com o grau de perigo a saúde humana que eles oferecem. Abaixo seguem alguns exemplos:

•Quanto ao organismo que eliminam ou controlam:

Inseticidas (insetos), herbicidas (ervas daninhas), fungicidas (fungos), raticidas (roedores), bactericidas (bactérias), nematocidas (vermes), larvicidas (larvas), cupinidas (cupins), formicidas (formigas), pulguicidas (pulgas), piolhidas (piolhos), carrapaticidas (carrapatos), acaricidas (ácaros), molusquicidas (moluscos), avicidas (aves) e columbicidas (pombos).

▪ Quanto à estrutura química:

Classes químicas principalmente usadas como inseticidas: organoclorados (ex: DDT, HCH, aldrin, lindano), organofosforados (ex: malationa, diclorvós, metil parationa, metamidofós), carbamatos (ex.: aldicarb, carbaril, zectran), piretróides (ex: deltametrina, cipermetrina, permetrina, fenpropratina), neocotinóides (ex: imidacloprido, tiacloprido).

Classes químicas utilizadas principalmente como herbicidas: cloroacetanilidas (ex: metolacoloro, alacoloro, acetocoloro), ácidos ariloxialcanóico (ex: 2,4 D; 2,4,5 T), triazinas (ex: atrazina, ametrina, simazina), uréias (ex: diurom, linurom) e glicina substituída (ex: glifosato).

Classes químicas principalmente usadas como fungicidas: triazol (ex: propiconazol, difenoconazol, tebuconazol), ditiocarbamatos (ex: mancozebe, manebe, propinebe, metiram), benzimidazol (ex: carbendazim, metil tiofanato), dicarboximidas (ex: captana).

• Quanto à toxicidade:

Esta classificação garante a interpretação direta do grau de perigo dos agrotóxicos à saúde humana, facilitando ao agricultor e principalmente ao leigo quanto à dimensão do risco à saúde envolvido quando da utilização destes produtos. Ela é baseada na dose letal 50 (DL 50) que é um valor estatístico que determina a quantidade de agrotóxico em mg/kg de peso corporal necessária para matar 50% da amostra populacional em estudos por intoxicações agudas. Os valores são determinados em cobaias e extrapolados para humanos a partir do peso. Existem quatro classes, a saber: Classe I (rótulo vermelho) - extremamente tóxicas, Classe II (rótulo amarelo) - altamente tóxicas, Classe III (rótulo azul) - moderadamente tóxicas, Classe IV (rótulo verde) - pouco tóxicas. É importante ressaltar que dentre as substâncias da Classe I encontram-se aquelas comprovadamente carcinogênicas e mutagênicas (Levigard, 2001).

1.4 Uso de Agrotóxicos no Brasil e no Mundo

Agrotóxicos são substâncias sintetizadas artificialmente e amplamente utilizadas em florestas nativas e plantadas, nos ambientes hídricos, urbanos e industriais, em campanhas sanitárias para o combate a vetores de doenças, nas pastagens para a pecuária, e principalmente para o beneficiamento de produtos agrícolas, seja na produção, processamento, estocagem, transporte ou comercialização destes produtos.

De acordo com Organização Mundial de Saúde, os países em desenvolvimento consomem 20% de todo agrotóxico produzido no mundo (Meyer et al., 2003). No Brasil, a questão dos agrotóxicos adquire uma dimensão de forte impacto no que diz respeito à Saúde Pública, uma vez que o país é o quarto maior consumidor mundial de agrotóxicos, o oitavo em uso por hectare e o maior consumidor da América Latina (Waichman et al., 2006).

Dentre as cinco regiões do Brasil, a região sudeste, apresenta a maior taxa de Kg de agrotóxico por trabalhador por ano do país, estimada em 52 Kg/agrotóxico/trabalhador/ano, e responde por mais de 40% do consumo de agrotóxico no Brasil (Meyer et al., 2003).

As vendas brasileiras de agrotóxicos também têm crescido continuamente, e atualmente são responsáveis por 50% de todas as vendas da América Latina (Garcia, 1997; Meyer et al., 2003).

No Brasil têm-se atualmente disponíveis 2000 formulações comerciais, contendo entre elas 300 ingredientes ativos (Meyer et al., 2003). Deste total, somente cerca de 10% das substâncias químicas foram efetivamente submetidas a uma avaliação completa de riscos e cerca de 40% jamais sofreram qualquer avaliação (Levigard, 2001).

A agricultura tem um papel de destaque em relação aos agrotóxicos, pois se estima que dois terços do total de agrotóxicos existentes sejam utilizados na agricultura (Silva et al., 2006). Atualmente, os agrotóxicos mais utilizados na agricultura são os organofosforados (OFs) e carbamatos, que possuem atividade inseticida muito eficiente, devido a sua característica de inibidor da enzima acetilcolines-

terase no sistema nervoso, que atua tanto em insetos quanto em mamíferos (Veiga et al., 2006). Somente dentro da classe dos OFs têm-se mais de 100 diferentes tipos (Silva et al., 2006). Waichman et al (2006) ressaltam a alarmante situação descrita entre agricultores da Amazônia brasileira onde aproximadamente 42% dos agricultores relataram o uso da metil parationa, que é um OF, considerado extremamente tóxico pela OMS, e cujo uso já foi banido na União Européia.

Os problemas de saúde decorrentes do uso de agrotóxicos, não se restringem, porém, ao trabalhador rural. Estudos realizados em distintos estados do Brasil têm detectado a presença de agrotóxicos no leite materno (OPAS/OMS, 1996; Sarcinelli et al., 2003), assim como têm apontado a possibilidade de ocorrência de anomalias congênitas relacionadas ao uso de agrotóxicos, demonstrando que os problemas de saúde decorrentes do uso destas substâncias atingem também a população geral (OPAS/OMS, 1996).

1.5 Agrotóxicos

1.5.1 Fontes de Exposição a Agrotóxicos

A poluição do ambiente por agrotóxicos é uma preocupação crescente, uma vez que agrotóxicos de diversas naturezas químicas são utilizados em larga escala para diferentes fins. Estes agrotóxicos alcançam as vegetações adjacentes aos locais de aplicação, as águas e os animais que vivem no solo (El-Kabbany et al., 2000; Ferreira et al., 2006).

Vários estudos (Younes et al., 2000; Quintana et al., 2001; Palma et al., 2004; Konstantinou et al., 2005; Claver et al., 2006; Maloschik et al., 2006; Veiga et al., 2006) têm relatado a presença de agrotóxicos nas águas, tanto superficiais como profundas, no solo, no ar, e em alimentos, colocando grandes segmentos da população humana expostos a estes agentes através do ambiente em geral, ou devida à manipulação destas substâncias no ambiente de trabalho e ou ao consumo de alimentos potencialmente contaminados (Aprea et al., 2002).

Depois da exposição ocupacional, as principais fontes de exposição humana aos agrotóxicos são as fontes ambientais, já que uma vez utilizados, estes produtos têm a capacidade de acumular-se no ar, água ou solo, onde eles podem causar danos em espécies não-alvo como os seres humanos e ainda diminuir a biodiversidade (Ferreira et al., 2006). Pessoas podem estar expostas, a níveis excessivos de agrotóxicos no trabalho, através do alimento, solo, água ou ar, ou ainda pela ingestão direta. E através da contaminação de águas subterrâneas, lagos, rios, e outros corpos de água, os agrotóxicos podem ainda poluir os suprimentos de água potável, peixes e outras fontes que podem ser vitais para o bem estar humano (Childhood Pesticide Poisoning, 2004).

1.5.2 Atividade Agrícola

Como mencionado, a prática agrícola é uma das maiores responsáveis, no que diz respeito à 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, (Sanchez et al., 2003). Autores reportam que em alguns casos, 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 (Lourencetti et al., 2005).

O volume e intensidade das precipitações atmosféricas são umas das mais importantes vias de transporte de agrotóxico (Blzmk 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 (Blzmk 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 então um risco para a qualidade da água principalmente em áreas próximas a regiões agrícolas (Claver et al., 2006) como comprovado em diversos estudos (Ramalho et al., 2000; Dores et al., 2001; Ferreira et al., 2006; Veiga et al., 2006) que mostram 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 uma grande preocupação à comunidade científica, principalmente quando o recurso hídrico potencialmente contaminado é utilizado para consumo humano (Veiga et al., 2006).

1.5.3 Cinética dos agrotóxicos no ambiente

Os agrotóxicos, devido à variedade de estruturas químicas, apresentam grandes diferenças no seu modo de ação, absorção, biotransformação e eliminação. Eles também diferem entre si na capacidade de persistirem no ambiente e de exercerem efeitos tóxicos, seja na saúde humana ou no ambiente (Younes et al., 2000).

De modo geral e simplificado, a cinética dos agrotóxicos nos compartimentos ambientais é descrita abaixo.

No ar as moléculas na forma de gás ou de vapor podem ser transportadas por muitos quilômetros, atingindo áreas distantes da região de aplicação (Sanchez et al., 2003), podendo sofrer deposição tanto na água como no solo.

Quando aplicados diretamente no solo, os agrotóxicos podem ser degradados por vias químicas, por fotólise ou pela ação de microorganismos. Entretanto, as moléculas com alta persistência (baixa taxa de degradação), como os compostos organoclorados, podem permanecer no ambiente sem sofrer qualquer alteração. Essas moléculas podem ser adsorvidas nas partículas do solo, desorvidas destas mesmas partículas ou, ainda, ser carregadas pelas águas superficiais (Sanchez et al., 2003).

Nos ambientes aquáticos, os agrotóxicos podem sofrer adsorção (ligar-se ao sedimento por interações químicas e físicas) ou desorção das partículas de sedimentos. Podem ser degradados por via química, biológica ou fotólise, além de poderem ser volatilizados para a atmosfera (Sanches et al., 2003).

A cinética dos agrotóxicos no ambiente permite visualizar o quão interligado e dinâmico é o transporte destas substâncias entre os diferentes compartimentos ambientais. O ambiente aquático, no entanto, é o principal escoadouro dos agrotóxicos que são liberados no ambiente, e dada à importância vital que a água tem para todos os seres vivos e também a escassez e finitude deste recurso, é de se esperar que a contaminação das águas seja alvo de grandes preocupações ambientais e da saúde humana.

A contaminação do ambiente aquático, principalmente das águas superficiais, tem sido documentada no mundo todo e constitui uma das maiores preocupações que tem surgido no que diz respeito à escala local, regional, nacional e global (Konstantinou et al., 2006).

1.5.4 Efeitos na Saúde Humana decorrentes da exposição a agrotóxicos

Um aspecto importante que tem de ser levado em consideração para o uso com segurança dos agrotóxicos é a ocorrência e persistência dos resíduos destes compostos e de seus metabólitos na cadeia alimentar. Além dos efeitos tóxicos-sistêmicos para os quais são estabelecidas doses limites de exposição, há uma enorme preocupação com os efeitos de longa duração (Sarcinelli, 2003), pois alguns agrotóxicos são considerados importantes agentes carcinogênicos e mutagênicos. (Santos et al., 2002; Sarcinelli et al., 2003).

De acordo com estudos realizados em animais de laboratório, pelo menos 50 agrotóxicos utilizados atualmente no mundo podem apresentar risco de câncer para seres humanos (Stoppelli et al., 2005). Calcula-se que cerca de 80% a 90% de todos os cânceres sejam atribuídos a fatores ambientais (Sarcinelli, 2003). E, estima-se que 1% dos casos de câncer nos EUA esteja relacionado com exposições a agrotóxicos (Stoppelli et al., 2005).

Os compostos organofosforados (OFs), um dos mais utilizados na agricultura, não são bioacumulados e nem biomagnificados em decorrência de sua alta reatividade e instabilidade, porém são lipossolúveis podendo, portanto ser prontamente absorvidos pelo organismo humano através de todas as vias possíveis. O envenenamento agudo por OFs é uma das formas mais prevalentes de envenenamento químico em humanos (D'Mello, 1993), e embora os OFs não sejam cumulativos, seus danos podem o ser.

A exposição a agrotóxicos OFs, assim como às demais classes de agrotóxicos, pode desenvolver efeitos agudos e crônicos, dependendo da concentração do agente e do regime de exposição. Muitos dos efeitos crônicos decorrentes da exposição a agrotóxicos não têm sido caracterizados adequadamente, pois pouco se sabe a respeito dos efeitos causados pelo longo tempo de exposição a estas substâncias, uma vez que estes efeitos tornam-se aparentes apenas após anos de exposição.

Evidências apontam para o fato de que alguns herbicidas agem possivelmente como promotores carcinogênicos devido à presença de dioxinas em sua composição. Alguns agrotóxicos potencialmente carcinogênicos são os inseticidas ditiocarbamatos e os organoclorados (Stoppelli et al., 2005).

Em geral, os riscos para a saúde humana decorrentes da exposição a agrotóxicos são o desenvolvimento de câncer, malformação e danos para o sistema nervoso e funcionamento do sistema endócrino (Childhood Pesticide Poisoning, 2004).

1.6 Contaminação das águas por agrotóxicos

1.6.1 Água: uma Preocupação Mundial

De acordo com o Guia para Água Potável da OMS, o acesso à água segura para consumo é essencial para a saúde, um direito básico do ser humano e um componente político efetivo para a proteção da saúde. O Guia diz ainda que a água é essencial para o sustento da vida e um suprimento satisfatório (adequado, seguro

e acessível) deve estar disponível para todos, pois a melhora ao acesso a água de consumo segura pode resultar em benefícios tangíveis para a saúde (WHO-Guidelines for Drinking Water, 2006).

As preocupações com a saúde associadas com os constituintes químicos da água para consumo humano, dentre os quais estão os agrotóxicos e seus metabólitos, diferem das preocupações que dizem respeito à contaminação microbiana e, elas surgem primariamente em decorrência da habilidade destes constituintes químicos em causar efeitos adversos à saúde humana depois de prolongados períodos de exposição (WHO-Guidelines for Drinking-water, 2006), levando a uma contínua exposição subaguda para seres humanos, fauna e flora (Maloschik et al. 2006).

O monitoramento químico da água para consumo humano é, portanto, uma ferramenta primordial para prevenção de doenças e bem estar humano, além de ser um indicativo de poluição ambiental, já as que as águas de consumo provêm das águas superficiais e em alguns casos de águas subterrâneas.

1.6.2 Resolução CONAMA 357 de 17 março de 2005

Esta resolução dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Em sua Seção I, Artigo 4º determina a classificação das águas doces, e respectivo tipo de tratamento necessário para que possam ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, sendo então classificadas como classe especial as que têm necessidade de desinfecção, classe 1, de tratamento simplificado, classe 2, de tratamento convencional e classe 3 as que necessitam de tratamento convencional ou avançado.

Após classificá-las, esta resolução define os padrões de qualidade destas águas, estabelecendo limites individuais para substâncias químicas, e determina entre os parâmetros orgânicos os valores máximos permitidos para alguns agrotóxicos.

Ainda merece destaque a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº 334, de 3 de abril de 2003, que disciplina a devolução de emba-

lagens vazias de agrotóxicos para pontos de coleta a fim de que seja dada a destinação final adequada, conforme descrito nos artigos 51 a 60 do decreto 4074.

1.6.3 Portaria nº. 518 do Ministério da Saúde, de 25 de março de 2004

Esta portaria estabelece as responsabilidades por parte de quem produz a água, no caso, os sistemas de abastecimento de água e de soluções alternativas, o exercício de “controle de qualidade da água” e às autoridades sanitárias das diversas instâncias de governo, a missão de “vigilância da qualidade da água para consumo humano”.

Esta Portaria também ressalta a responsabilidade dos órgãos de controle ambiental no que se refere ao monitoramento e ao controle das águas brutas de acordo com os mais diversos usos, incluindo o de fonte de abastecimento de água destinada ao consumo humano.

Em seu Artigo 14, tabela 3, a portaria em questão define o padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde, e entre estas substâncias estão os agrotóxicos.

1.6.4 Decreto nº. 5.440, de 04 de maio de 2005

O Decreto nº. 5.440, de 04/05/2005 assegurado pelas leis nº. 8.078 (11/09/1990), lei nº. 8.080 (19/11/1990), e lei nº. 9.433 (08/01/1997), estabelece definições e procedimentos sobre o controle de qualidade da água de sistemas de abastecimento e institui mecanismos e instrumentos para divulgação de informação ao consumidor sobre a qualidade da água para consumo humano.

No capítulo IV, Artigo 12, o decreto define que os responsáveis pelos sistemas de abastecimento devem disponibilizar, em postos de atendimento, informações completas e atualizadas sobre as características da água distribuída, sistematizadas de forma compreensível aos consumidores. No entanto, informações da qualidade da água relacionada aos níveis de agrotóxicos não podem ser disponibilizadas para a população, pois os sistemas de abastecimento não dispõem de laboratórios capacitados para realizar todas as análises determinadas pela Portaria 518 do Ministério da Saúde.

1.7 O Município de Paty do Alferes

O município de Paty do Alferes está localizado na Serra do Mar a aproximadamente 130 km da cidade do Rio de Janeiro, na mesorregião Sul do Estado do Rio de Janeiro, microrregião de Vassouras, com uma área de 319 km² (IBGE, 2007).

O município tem cerca de 25 mil habitantes, sendo 33% moradores da área rural. Do total de domicílios, 45.4% possuem rede geral de abastecimento de água, enquanto 21.9% contam com rede geral de esgotamento sanitário, sendo que a maioria dos domicílios (37.6%) utiliza fossa séptica (IBGE, 2000).

As propriedades agrícolas são em sua maioria de pequena extensão, com menos de 10 hectares. O município localizado na Mata Atlântica tem uma tradição agrícola de mais de 200 anos, tendo passado pela exploração extrativista de madeira, cultura da cana-de-açúcar, do café, pecuária leiteira e, nos últimos anos, pela olericultura, com destaque para o tomate estaqueado para consumo *in natura* (Ramalho et al., 2000). Paty do Alferes é historicamente o maior produtor de tomate do Estado do Rio de Janeiro e o oitavo do Brasil (Veiga et al., 2006), tendo produzido somente no ano de 2005 cerca de 29 mil toneladas de tomate referentes a 330 hectares de área plantada, gerando um rendimento médio de 88 milhões de reais (IBGE, 2007), de modo que a agricultura é a atividade econômica exclusiva desta região (Ramalho et al., 2000).

A cultura de tomate, que é uma das práticas agrícolas mais intensivas na utilização de agrotóxicos (Veiga et al., 2006), é plantada nesta região com auxílio de estacas em encostas bastante inclinadas, áreas de declividade de até 50% (Figura 1). As características geomorfológicas da região quando associadas a um solo pobre e intemperizado propiciam a contaminação dos sistemas hídricos. A elevação da declividade permite o processo de deflúvio superficial, enquanto a erosão do solo e a falta de cobertura vegetal favorecem o processo de lixiviação dos agrotóxicos (Ramalho et al., 2000; Veiga et al., 2006).

De acordo com a Produção Agrícola Municipal de 2005 do IBGE, outras culturas são desenvolvidas em menor escala, com produção total de cerca de 2300

toneladas, cultivados em uma área de 121 hectares, sendo estas culturas por ordem decrescente de área plantada: cana-de-açúcar, banana, maracujá, mandioca, feijão, goiaba e café (IBGE, 2007). Além disso, têm-se ainda produções de um percentual considerável de outras hortaliças, tais como repolho, pepino, vagem e pimentão (Ramalho et al., 2000).

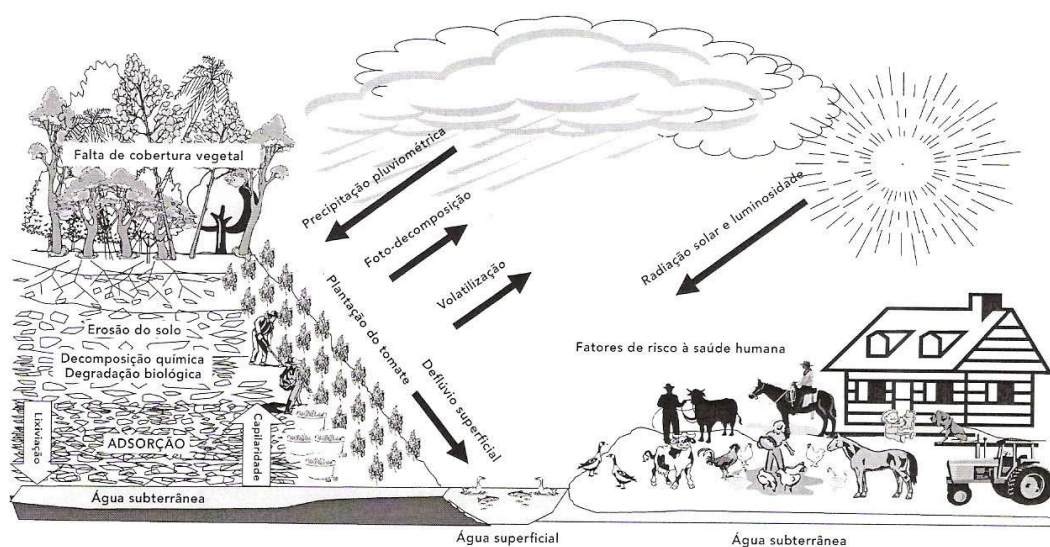


Figura 1 – Esquema da plantação de tomates em Paty de Alferes, ilustrando os efeitos previsíveis dos agrotóxicos. Fonte Veiga et al., 2006.

1.8 Identificação e Quantificação de Agrotóxicos

Técnicas para análise e monitoramento de resíduos em águas superficiais, águas profundas e principalmente em águas de consumo humano têm sido desenvolvidas no mundo todo. Devido ao grande número de princípios ativos utilizados na agricultura, as análises exigem métodos multi-resíduos eficientes e capazes de detectar limites máximos de resíduos estabelecidos pela legislação e concentrações consideradas de alerta para a saúde humana (Lourencetti et al., 2005).

1.8.1 Extração de agrotóxicos da matriz

A extração em fase sólida (EFS) é uma das ferramentas mais empregadas para a extração e/ou pré-concentração de analitos presentes em matrizes comple-

xas. A EFS emprega cartuchos preenchidos com sorventes, que tem seus sítios analíticos ativados pela passagem de solventes adequados, tornando-os disponíveis para interagirem com a amostra, e desta forma analitos de interesse são retidos e posteriormente eluidos utilizando-se um pequeno volume de solvente (Santos, 2007).

A extração em fase sólida é uma técnica particularmente indicada para o isolamento de micropoluentes orgânicos a partir da água e tem se tornado agora o método de escolha para extração e concentração simultânea de uma variedade de agrotóxicos e metabólitos em amostras de água (Quintana et al., 2001).

1.8.2 Cromatografia em fase gasosa

A cromatografia em fase gasosa (CG) foi uma das primeiras técnicas cromatográficas de separação desenvolvidas e ainda hoje não perdeu sua eminência, tendo um papel cada vez mais importante no cenário das análises químicas modernas no que diz respeito à separação, identificação e quantificação de espécies químicas (Santos, 2007). A popularidade da CG é baseada em sua favorável combinação de alta seletividade e resolução, boa acurácia e precisão, ampla faixa de concentração analisável e alta sensibilidade (Santos et al., 2002).

1.8.3 Espectrometria de massas

A espectrometria de massas (EM) é uma técnica usada para o estudo das massas de íons moleculares ou fragmentos de moléculas. O resultado fornecido por esta técnica é dado como um espectro de íons separados de acordo com a razão entre sua massa e sua carga elétrica (m/z). Um espectro de massas é, portanto, um gráfico que contém as massas dos fragmentos positivos, em suas abundâncias relativas. O pico mais intenso do espectro é chamado de pico base e tem arbitrariamente a intensidade de 100%. As intensidades dos demais aparecem como frações do pico base (Santos, 2007).

A espectrometria de massas pode determinar a massa molecular permitindo a dedução da fórmula molecular. A identificação dos compostos pode ser feita por comparação com espectros de massas de milhares de compostos contidos em bibli-

otecas digitais (ex: PBM, NIST), alimentadas por instituições do mundo todo. Assim, uma listagem dos dez compostos mais prováveis e o respectivo nível de confiança (expresso em %), é fornecida por comparação dos picos mais intensos da amostra com os dados da biblioteca (Santos, 2007).

Outra forma de identificar os compostos, com maior precisão, é através da utilização de padrões com elevado grau de pureza, permitindo a construção de bancos de dados do próprio laboratório. Assim para comparação dos espectros de massas, é levada em consideração a performance do equipamento desde a ionização até a detecção.

Dessa maneira, a espectrometria de massas é uma técnica sensível e específica apropriada para uso em análises de compostos orgânicos do ambiente.

1.8.4 Cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massas

Um sistema muito utilizado para análise de amostras é o uso de um espectrômetro de massas acoplado a um cromatógrafo em fase gasosa (CG-EM). Estas duas técnicas analíticas têm sido cada vez mais utilizadas acopladas, sendo uma técnica amplamente empregada e conhecida que permite a identificação e quantificação de compostos químicos em diversas matrizes. O acoplamento aumenta grandemente a especificidade o que explica a grande aplicação desta ferramenta na análise de misturas orgânicas complexas, como os agrotóxicos (Azevedo et al., 2000).

Estas técnicas são muito utilizadas em programas de monitoramento ambiental, dando subsídios para tomada de medidas públicas, como intervenção em situações de risco, visando à garantia da saúde humana e do ambiente, e consequentemente a qualidade de vida das gerações futuras.

1.9 Validação de Métodos Analíticos

Validação de um método analítico é a confirmação por exame e fornecimento de evidência objetiva de que os requisitos específicos para um determinado uso são atendidos (NBR ISO/IEC 17025, 2001), demonstrando assim, que o método é "adequado ao uso" pretendido. (Barros, 2002).

As características de desempenho do método investigadas no processo de validação são: Especificidade, Linearidade; Faixa linear de trabalho, Sensibilidade; Exatidão, Limites de detecção e Limite de quantificação.

1.9.1 Especificidade

A especificidade de um método está relacionada ao evento de detecção. Nas técnicas cromatográficas que utilizam espectrômetro de massas como detector, a especificidade do método é determinada pelo espectrômetro de massas, e pode ser obtida através do monitoramento seletivo de íons (SIM) característicos do analito de interesse (INMETRO, 2007).

1.9.2 Linearidade

Linearidade é a habilidade de um método analítico em produzir respostas que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras, em uma dada faixa de concentração. A quantificação requer que se conheça a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito. A linearidade é obtida por padronização interna ou externa e formulada como expressão matemática usada para o cálculo da concentração do analito a ser determinado na amostra real. A linearidade de um método pode ser observada pelo gráfico dos resultados dos ensaios em função da concentração do analito.

O coeficiente de correlação linear (r) é usado para indicar o quanto pode ser considerada adequada a reta como modelo matemático (INMETRO, 2007).

1.9.3 Faixa linear de trabalho

A faixa linear de trabalho de um método é o intervalo entre os níveis inferior e superior de concentração do analito no qual foi demonstrado ser possível a determinação com a precisão, exatidão e linearidade exigidas, sob as condições específicas do ensaio. A faixa linear é definida como a faixa de concentrações na qual a sensibilidade pode ser considerada constante, e é expressa nas mesmas unidades do resultado obtido pelo método analítico (INMETRO, 2007).

1.9.4 Sensibilidade

A sensibilidade é um parâmetro que demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito. Pode ser expressa pela inclinação da reta de regressão de calibração, e é determinada simultaneamente aos testes de linearidade. A sensibilidade depende da natureza do analito e da técnica de detecção utilizada (INMETRO, 2007).

1.9.5 Exatidão

Exatidão é a proximidade dos resultados obtidos pelo método em estudo em relação ao valor de referência aceito convencionalmente como verdadeiro, sendo expresso em termos de componentes de erros aleatórios e sistemáticos (tendência). A exatidão é sempre considerada dentro de certos limites, a um dado nível de confiança, ou seja, aparece sempre associada a valores de precisão. Assim, esse critério pode ser analisado em termos de recuperação e precisão (INMETRO, 2007).

- **Recuperação**

É a relação percentual entre a concentração da substância determinada mediante aplicação do procedimento analítico e a concentração aceita como verdadeira (INMETRO, 2007).

- **Precisão**

A precisão é a avaliação da dispersão dos resultados de ensaios independentes obtidos em uma série de medidas repetidas de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. A precisão pode ser expressa em termos de repetitividade (INMETRO, 2007).

Repetitividade é o grau de concordância entre os resultados de medições, sob as chamadas condições de repetitividade: mesmo procedimento de medição; mesmo observador; mesmo instrumento sob as mesmas condições; mesmo local; e repetições dentro de um curto período de tempo (INMETRO, 2007).

1.9.6 Limite de detecção

Quando são realizadas medidas em amostras com baixos níveis do analito, como por exemplo, a análise de resíduos, é importante saber qual o menor valor de concentração do analito que pode ser detectada pelo método.

O limite de detecção do método (LD) é definido como a concentração mínima de uma substância medida e declarada com 95% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero (INMETRO, 2007). O LD é determinado através de análise completa de uma dada matriz contendo o analito.

1.9.7 Limite de quantificação

Limite de Quantificação é a menor concentração do analito que pode ser medida e quantificada com um nível aceitável de precisão e exatidão por um método analítico (Barros, 2002).

2 JUSTIFICATIVA

Dada a importância do impacto dos riscos toxicológicos dos agrotóxicos na saúde humana e ambiental, a análise dos agrotóxicos mais utilizados nas regiões agrícolas de do município de Paty do Alferes - RJ nas águas de consumo das estações de tratamento fornecerá um conjunto de dados primários importantes para posteriores estudos de avaliação de risco.

A avaliação da qualidade da água, por sua vez, contribuirá para o cumprimento do decreto 5440 de maio de 2005, além de dar subsídios para propor mudanças nas legislações vigentes que regulamentam os limites de agrotóxicos em águas destinadas ao consumo humano.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais

- Validação do método multi-resíduos utilizando CG-EM para os principais representantes de cada grupo de agrotóxicos.
- Avaliação do nível de contaminação por agrotóxicos em águas destinadas ao consumo humano, através de um estudo de monitoramento continuado no Município de Paty do Alferes.

3.2 Objetivos específicos

Em relação ao método de análise:

- Definir e executar os parâmetros básicos de validação de um método multi-resíduos;
- Estabelecer por métodos estatísticos os limites acerca das medidas executadas;
- Garantir por meio dos parâmetros analisados que o método é adequado ao uso pretendido.

Em relação a avaliação da contaminação por agrotóxicos:

- Fazer uma análise crítica da Resolução CONAMA 357 e da Portaria 518 quanto a abrangência e eficácia em regular a qualidade da água acerca da contaminação por agrotóxicos.
- Identificar as culturas que são praticadas no Município de Paty do Alferes, em função da extensão da área cultivada, e da proximidade com corpos d'água.
- Determinar nas áreas selecionadas os princípios ativos mais utilizados, referentes ao elenco das principais culturas obtidas no item anterior.
- Descrever através de entrevistas realizadas com agricultores locais o perfil sócio-econômico destes trabalhadores, e identificar possíveis práticas e ou costumes realizados por estes, que possam favorecer a contaminação ambiental.
- Avaliar a contaminação por agrotóxicos nas águas destinadas ao abastecimento para consumo humano, e a interferência do processo de tratamento, em relação a contaminação por estes compostos, considerando as influências climáticas, os processos de trabalho e as culturas regionais.

4 MATERIALE MÉTODOS

4.1 Materiais para análise em laboratório

Frascos de vidro âmbar com rosca, com capacidade para 4mL e tampa com selo de teflon

Frascos de vidro com rosca, com capacidade para 1 L

Pipetas volumétricas de 3 mL

Pipetas volumétricas de 2 mL

Pipetas volumétricas de 1 mL

Pipetas volumétricas de 0,5 mL

Seringas cromatográfica, com volume total de 50 μ L

Seringas cromatográfica, com volume total de 10 μ L

Pipetas Pasteur

Becheres com capacidade de 250mL

Balões volumétricos de vidro, com capacidade de 200mL

Balões volumétricos de vidro, com capacidade de 50mL

Balões volumétricos de vidro, com capacidade de 25mL

Balões volumétricos de vidro, com capacidade de 5mL

Tubo de ensaio de vidro com fundo cônico, com capacidade para 25mL

Tubo concentrador de vidro, graduado, com capacidade para 25mL

Vial âmbar

Micro vial com capacidade para máxima de 400 μ L

Tampa de teflon para vial

Fitas para medição de pH, marca Merck

Papel de filtro de fibra de vidro marca Schleicher & Schull GF 50/A, 11cm de diâmetro

4.2 Solventes e soluções

Acetato de etila grau resíduo de pesticida

Água Milli-Q

Diclorometano grau resíduo de pesticida

Hexano grau resíduo de pesticida

Metanol grau resíduo de pesticida

Solução de ácido acético 5 Molar

4.3 Padrões de Agrotóxicos

Tabela 1 – Padrões de agrotóxicos, com seus respectivos *CAS number*, marcas comerciais e graus de pureza

<i>Nomes em ordem alfabética</i>	<i>Cas number</i>	<i>Marca</i>	<i>Pureza (+ou- 4%)</i>
acefato	30560-19-1	Accu Standard	99,3
a-HCH	319-84-6	Accu Standard	98,1
alacoloro	15972-60-8	Accu Standard	99,4
aldrin	309-00-2	Accu Standard	99,7
alfa-Clordano	5103-71-9	Accu Standard	97
ametrina	834-12-8	Accu Standard	100
atrazina	1912-24-9	Accu Standard	100
beta-HCH	319-85-7	Accu Standard	100
bifentrina	82657-04-3	Accu Standard	100
captana	33-06-2	Accu Standard	98,1
cipermetrina	52315-07-8	Dr. Ehrenstorfer	92
clorotalonil	1897-45-6	Accu Standard	99,8
clorpirifós	2921-88-2	Accu Standard	100
clorpirifós oxon	5598-15-2	Accu Standard	99,2
deltametrina	52918-63-5	Accu Standard	100
diclorvós	62-73-7	Dr. Ehrenstorfer	98
dicofol	115-32-2	Sigma-Aldrich	97,6
dieldrin	60-57-1	Accu Standard	99,4
dimetoato	60-51-5	Accu Standard	98,2
dissulfotona	298-04-4	Accu Standard	97,9
Endossulfan I	959-98-8	Accu Standard	100
Endossulfan II	33213-65-9	Accu Standard	97,5
endrin	72-20-8	Accu Standard	98
etiona	563-12-2	Accu Standard	98,1
fenitrotiona	122-14-5	Accu Standard	100
fentoato	2597-03-7	Accu Standard	95,6
fenvalerato	51630-58-1	Accu Standard	98,9
fosfamidona	13171-21-6	Accu Standard	98,1
gama-Clordano	5103-74-2	Accu Standard	100
g-HCH	58-89-9	Accu Standard	99,3
heptacloro	76-44-8	Accu Standard	99,6
heptacloro epóxido (isômero A)	28044-83-9	Dr. Ehrenstorfer	94
heptacloro epóxido (isômero B)	1024-57-3	Accu Standard	100

hexaclorobenzeno	118-74-1	Fluka	100
malationa	121-75-5	Accu Standard	94,7
metamidofós	10265-92-6	Dr. Ehrenstorfer	96,5
metil azinfós	86-50-0	Accu Standard	98
metil paraoxona	950-35-6	Dr. Ehrenstorfer	99
metil parationa	298-00-0	Accu Standard	98,1
metolacloro	51218-45-2	Accu Standard	93,8
metoxicloro	72-43-5	Accu Standard	94,4
mirex	2385-85-5	Accu Standard	100
monocrotofós	6923-22-4	Accu Standard	98,5
o, p' - DDD	53-19-0	Accu Standard	100
o, p' - DDE	3424-82-6	Accu Standard	100
p, p' - DDD	72-54-8	Accu Standard	97,5
p, p' - DDT	50-29-3	Accu Standard	100
p, p' - DDE	72-55-9	Accu Standard	100
paraoxona (etílica)	311-45-5	Accu Standard	100
parationa (etílica)	56-38-2	Accu Standard	98,1
pendimetalina	40487-42-1	Accu Standard	100
pentacloroanisole	025-21-4	Accu Standard	100
permetrina	52645-53-1	Accu Standard	100
pirimetanil	53112-28-0	Accu Standard	100
propanil	709-98-8	Accu Standard	100
simazina	122-34-9	Accu Standard	99,6
temefós	3383-96-8	Accu Standard	99
transnonacloro	39765-80-5	Accu Standard	99,3
triazofós	24017-47-8	Accu Standard	99,1

4.4 Padrões internos

Tabela 2 – Padrões internos, com seus respectivos *CAS number*, marcas comerciais e graus de pureza

<i>Nomes em ordem alfabética</i>	<i>Cas number</i>	<i>Marca</i>	<i>Pureza (+ou- 4%)</i>
octacloronaftaleno	2234-13-1	Accu Standard	99,1
pentacloronitrobenzeno	82-68-8	Sigma-Aldrich	99
trifenilfosfato	115-86-6	Sigma-Aldrich	99

4.5 Gases

Nitrogênio comercial

Hélio ultra puro (99,9999%)

4.6 Equipamentos

Evaporador com atmosfera de nitrogênio, de vidro, com nove posições

Banho de sonificação, marca Branson modelo 5210

Sistema de ultra-purificação de água, marca MILLIPORE®

Balança digital (analítica) com 4 casas decimais, marca Mettler, modelo AE 200

Câmara a vácuo com 24 posições, marca Primatec

Cromatógrafo em fase Gasosa, marca Agilent modelo 6850

Espectrômetro de Massas, marca Agilent modelo 5973

Sistema de injeção automática, marca Agilent modelo 7686

4.7 Métodos

4.7.1 *Preparo das soluções de padrões de agrotóxicos*

Soluções individuais dos padrões de agrotóxicos foram preparadas pesando-se cerca de 0.2 mg do padrão em frasco de vidro âmbar, e em seguida 3 mL de solvente foi adicionado com pipeta volumétrica. A concentração da solução preparada foi corrigida pela pureza de cada padrão (tabela 1). O solvente para diluição foi escolhido de acordo com a polaridade dos compostos, sendo usado hexano para os mais apolares (compostos clorados) e acetato de etila para os compostos com menor polaridade (organofosforados, organonitrogenados e outros). Aos compostos que não dissolveram facilmente com a adição dos solventes acima citados, foram acrescentados 1mL de acetona ou metanol para completa diluição, e a concentração foi aferida considerando-se o volume final.

Diluições de aproximadamente 10 ng.mL^{-1} de cada solução padrão foram injetadas individualmente no CG-EM (modo de varredura) para verificar o tempo de retenção de cada composto e o perfil de resposta do detector. Os agrotóxicos foram então divididos em dois grupos, preferencialmente de acordo com a classe química, para que não ocorresse sobreposição do tempo de retenção entre os compostos. O grupo 1 foi então formado pelos agrotóxicos da classe dos organoclorados (OC), e o grupo 2 pelos agrotóxicos da classe dos organofosforados, organonitrogenados, e outras classes (OF, ON e outros). Agrotóxicos que tiveram tempo de retenção coincidentes com outro de seu grupo foram então alocados para o outro grupo, como foi o caso da dissulfotona (organofosforado) que foi para o grupo dos organoclorados e o alacloro (organoclorado) que foi para o grupo 2 (organofosforado, organonitrogenados e outros).

A aquisição de dados em CG-EM, por monitoramento seletivo de íons – SIM, foi então realizada em dois blocos, sendo estes denominados de acordo com a classe química dos agrotóxicos presentes em cada solução grupo. Ao monitoramento dos compostos do grupo 1 deu-se o nome de SIM OC e aos do grupo 2, SIM OF, ON e outros.

As tabelas 3 e 4 mostram, respectivamente, os agrotóxicos dos grupos SIM OC e SIM OF, ON e outros, e a classe química específica de cada agrotóxico destes dois grupos.

Tabela 3 – Classe química dos agrotóxicos do grupo SIM OC

Agrotóxicos SIM OC	Classe química
1 aldrin	organoclorado
2 alfa - clordano	organoclorado
3 alfa - HCH	organoclorado
4 beta - HCH	organoclorado
5 clorotalonil	isofalocnitrila
6 dicofol	organoclorado
7 dieldrin	organoclorado
8 dissulfotona	organofosforado
9 endossulfan I	organoclorado
10 endossulfan II	organoclorado
11 endrin	organoclorado
12 gama - HCH	organoclorado
13 gama-clordano	organoclorado
14 heptacloro	organoclorado
15 heptacloro epóxido A	organoclorado
16 heptacloro epóxido B	organoclorado
17 hexaclorobenzeno	organoclorado
18 metolacloro	cloroacetanilida
19 metoxicloro	organoclorado
20 mirex	organoclorado
21 o,p' - DDD	organoclorado*
22 o,p' - DDE	organoclorado*
23 p,p' - DDD	organoclorado*
24 p,p' - DDE	organoclorado*
25 p,p' - DDT	organoclorado
26 pentacloroanisole	organoclorado
27 transnonacloro	organoclorado

SIM OC – Grupo para monitoramento seletivo dos íons de compostos clorados; *Produto de degradação de organoclorado

Tabela 4 - Classe química dos agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros

Agrotóxicos SIM OF, ON e outros	Classe química
1 acefato	organofosforado
2 alacloro	cloroacetanilida
3 ametrina	triazina
4 atrazina	triazina
5 bifentrina	piretróide
6 captana	dicarboximida
7 cipermetrina	piretróide
8 clorpirifós	organofosforado
9 clorpirifós oxon	organofosforado*
10 deltametrina	piretróide
11 diclorvós	organofosforado
12 dimetoato	organofosforado
13 etiona	organofosforado
14 fenitrotiona	organofosforado
15 fentoato	organofosforado
16 fenvalerato	piretróide
17 fosfamidona	organofosforado
18 malationa	organofosforado
19 metamidofós	organofosforado
20 metil azinfós	organofosforado
21 metil paraoxona	organofosforado*
22 metil parationa	organofosforado
23 monocrotofós	organofosforado
24 paraoxona	organofosforado*
25 parationa (etílica)	organofosforado
26 pendimetalina	dinitroanilina
27 permetrina	piretróide
28 pirimetanil	anilinopirimidina
29 propanil	anilida
30 simazina	triazina
31 temefós	organofosforado
32 triazofós	organofosforado

SIM OF, ON e outros – Grupo para monitoramento seletivo dos íons de compostos fosforados, nitrogenados e outros; *Produto de degradação de organofosforado

4.7.2 Preparo das soluções de misturas de agrotóxicos

Após separar os agrotóxicos em dois grupos foram feitas soluções estoque contendo a mistura dos agrotóxicos de cada grupo. A solução estoque 1 foi feita a partir dos agrotóxicos do grupo 1 (OC) e a solução estoque 2 a partir dos agrotóxicos do grupo 2 (OF, ON e outros).

Para o preparo da Solução estoque 1, volumes que variaram de 1 a 3 mL, de cada composto do grupo 1, foram adicionados em balão volumétrico de 50 mL e avolumado com hexano. Para o preparo da Solução 2, foram realizadas duas soluções intermediárias, a primeira com os compostos organofosforados, adicionando-se volumes que variaram de 1 a 3 mL de cada composto em balão volumétrico de 50 mL. A segunda com os compostos organonitrogenados e compostos de outras classes, que foi preparada adicionando-se volumes entre 1 a 3 mL de cada padrão em balão volumétrico de 25 mL. As duas soluções intermediárias foram avolumadas com acetato de etila. Depois de prontas estas soluções foram misturadas em um mesmo frasco de vidro.

Os agrotóxicos que tiveram uma resposta menos expressiva quando injetados sozinhos foram colocados na mistura em maior volume (2 a 3 mL) de modo que o aumento da concentração resultante na mistura permitisse a comparação em termos de resposta do detector, àqueles que obtiveram respostas melhores e cujo volume adicionado foi de 1 mL. A concentração real (ng.mL^{-1}) de cada padrão nas soluções estoque 1 e 2 podem ser observadas na tabela 7 e 8 respectivamente, apresentada no item 4.8.

Todas as soluções de padrões de agrotóxicos foram estocadas em frascos de vidro âmbar, com tampa de teflon, e armazenadas em freezer (-4°C) até o momento do uso.

4.7.3 Preparo das diluições da curva de calibração do equipamento

A curva de calibração do equipamento foi preparada a partir de diluições das soluções estoque 1 e 2. A concentração real de cada composto nos respectivos pontos da curva de calibração podem ser observados na tabela 5, para os agrotóxicos do Grupo SIM OC, e na tabela 6 para os agrotóxicos do Grupo SIM OF ON e outros.

Tabela 5 – Concentrações (ng.mL⁻¹) dos pontos da curva de calibração do equipamento

Agrotóxicos SIM OC	Concentrações (ng.mL ⁻¹) dos pontos da curva de calibração do equipamento				
	I	II	III	IV	V
1 aldrin	947.15	378.86	189.43	94.72	37.89
2 alfa - clordano	727.50	291.00	145.50	72.75	29.10
3 alfa - HCH	784.80	313.92	156.96	78.48	31.39
4 beta - HCH	900.00	360.00	180.00	90.00	36.00
5 clorotalonil	798.40	319.36	159.68	79.84	31.94
6 dicofol	2830.40	1132.16	566.08	283.04	113.22
7 dieldrin	1259.07	503.63	251.81	125.91	50.36
8 dissulfotona	951.03	380.41	190.21	95.10	38.04
9 endossulfan I	850.00	340.00	170.00	85.00	34.00
10 endossulfan II	828.75	331.50	165.75	82.88	33.15
11 endrin	970.20	388.08	194.04	97.02	38.81
12 gama-clordano	840.00	336.00	168.00	84.00	33.60
13 gama-HCH	794.40	317.76	158.88	79.44	31.78
14 hexaclorobenzeno	580.00	232.00	116.00	58.00	23.20
15 heptacloro	498.00	199.20	99.60	49.80	19.92
16 heptacloro epóx. A	987.00	394.80	197.40	98.70	39.48
17 heptacloro epóx. B	1666.67	666.67	333.33	166.67	66.67
18 metolacloro	1435.14	574.06	287.03	143.51	57.41
19 metoxicloro	849.60	339.84	169.92	84.96	33.98
20 mirex	550.00	220.00	110.00	55.00	22.00
21 o,p' - DDD	633.33	253.33	126.67	63.33	25.33
22 o,p' - DDE	766.67	306.67	153.33	76.67	30.67
23 p,p' - DDD	1202.50	481.00	240.50	120.25	48.10
24 p,p' - DDE	633.33	253.33	126.67	63.33	25.33
25 p,p' - DDT	850.00	340.00	170.00	85.00	34.00
26 pentacloroanisole	500.00	200.00	100.00	50.00	20.00
27 transnacloro	827.50	331.00	165.50	82.75	33.10

SIM OC – Grupo para monitoramento seletivo dos íons de compostos clorados. Os pontos da curva estão representados em números romanos, sendo o ponto **I** o de maior concentração e o ponto **V** o de menor concentração da curva.

Tabela 6 – Concentrações (ng.mL⁻¹) dos pontos da curva de calibração do equipamento

Agrotóxicos SIM OF, ON e outros	Concentrações (ng.mL ⁻¹) dos pontos da curva de calibração do equipamento					
	I	II	III	IV	V	VI
1 acefato	3563.77	2672.83	1781.88	1312.97	890.94	356.38
2 alacloro	3189.64	2392.23	1594.82	1175.13	797.41	318.96
3 ametrina	2774.00	2080.50	1387.00	1022.00	693.50	277.40
4 Atrazina	1938.00	1453.50	969.00	714.00	484.50	193.80
5 bifentrina	1393.33	1045.00	696.67	513.33	348.33	139.33
6 captana	4402.35	3301.77	2201.18	1621.92	1100.59	440.24
7 cipermetrina	2952.18	2214.13	1476.09	1087.64	738.04	295.22
8 clorpirifós	2605.71	1954.29	1302.86	960.00	651.43	260.57
9 clorpirifós oxon	4188.44	3141.33	2094.22	1543.11	1047.11	418.84
10deltametrina	4632.38	3474.29	2316.19	1706.67	1158.10	463.24
11 diclorvós	1986.13	1489.60	993.07	731.73	496.53	198.61
12 dimetoato	1828.48	1371.36	914.24	673.65	457.12	182.85
13 etiona	2733.72	2050.29	1366.86	1007.16	683.43	273.37
14 fenitrotiona	2388.57	1791.43	1194.29	880.00	597.14	238.86
15 fentoato	2387.27	1790.45	1193.63	879.52	596.82	238.73
16 fenvalerato	3579.24	2684.43	1789.62	1318.67	894.81	357.92
17 fosfamidona	4142.00	3106.50	2071.00	1526.00	1035.50	414.20
18 malationa	4198.37	3148.78	2099.18	1546.77	1049.59	419.84
19 metamidofós	2828.83	2121.62	1414.41	1042.20	707.21	282.88
20 metil azinfós	3144.71	2358.53	1572.36	1158.58	786.18	314.47
21 metil paraoxona	5016.00	3762.00	2508.00	1848.00	1254.00	501.60
22 metil parationa	3727.80	2795.85	1863.90	1373.40	931.95	372.78
23 monocrotofós	2851.81	2138.86	1425.90	1050.67	712.95	285.18
24 paraoxona (etílica)	3474.29	2605.71	1737.14	1280.00	868.57	347.43
25 parationa (etílica)	3230.76	2423.07	1615.38	1190.28	807.69	323.08
26 pendimetalina	2280.00	1710.00	1140.00	840.00	570.00	228.00
27 permetrina	1664.76	1248.57	832.38	613.33	416.19	166.48
28 pirimetanil	1646.67	1235.00	823.33	606.67	411.67	164.67
29 propanil	2171.43	1628.57	1085.71	800.00	542.86	217.14
30 simazina	3532.48	2649.36	1766.24	1301.44	883.12	353.25
31 temefós	1970.57	1477.93	985.29	726.00	492.64	197.06
32 triazofós	2869.18	2151.89	1434.59	1057.07	717.30	286.92

SIM OF, ON e outros – Grupo para monitoramento seletivo dos íons de compostos fosforados, nitrogenados e outros. Os pontos da curva estão representados em números romanos, sendo o ponto **I** o de maior concentração e o ponto **VI** o de menor concentração da curva.

4.7.4 Preparo da solução de mistura de padrões internos

A adição de padrão interno foi utilizada para controlar parâmetros cromatográficos. Três padrões internos foram utilizados, um para os compostos organoclorados, um para os compostos organofosforados e um para os compostos organonitrogenados e compostos de outras classes. Uma solução contendo os três padrões foi preparada em balão volumétrico de 5mL e os padrões foram adicionados utilizando seringa cromatográfica. A concentração final de cada padrão interno na mistura é de $4,97 \text{ ng.mL}^{-1}$, $9,80 \text{ ng.mL}^{-1}$ e $9,33 \text{ ng.mL}^{-1}$, para os PI de OC, OF e ON e outros, respectivamente.

4.8 Fortificações de amostras de água

Para avaliar o parâmetro recuperação, foram realizadas fortificações em 200mL de água Milli-Q, a partir das soluções estoque 1 e 2, para obtenção de 6 pontos de concentrações diferentes em quintuplicatas. Antes da fortificação as amostras de água foram acidificadas para baixar o pH (pH final em torno de 4.0).

As concentrações finais reais de cada agrotóxico nos pontos de fortificação são descritos nas tabelas 7 e 8, apresentadas a seguir, para os agrotóxicos do grupo OC e para os agrotóxicos do grupo OF, ON e outros, respectivamente.

Após a fortificação as amostras de água foram submetidas ao processo de extração em fase sólida, descrito no item seguinte.

A recuperação percentual em cada ponto de fortificação foi avaliada através da razão entre a concentração obtida, calculada por padronização externa a partir da curva de calibração do equipamento, e a concentração real adicionada à matriz (água), multiplicado por 100.

Tabela 7 – Concentração nos pontos de fortificação, dos agrotóxicos do grupo SIM OC

Agrotóxicos SIM OC	Solução estoque 1 ng.mL ⁻¹	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
		ng.mL ⁻¹	ng.mL ⁻¹	ng.mL ⁻¹	ng.mL ⁻¹	ng.mL ⁻¹	ng.mL ⁻¹
		0,6µL	1 µL	2 µL	4 µL	10 µL	14 µL
1 aldrin	18943	0.057	0.095	0.189	0.379	0.947	1.326
2 alfa-clordano	14550	0.044	0.073	0.146	0.291	0.728	1.019
3 alfa - HCH	15696	0.047	0.078	0.157	0.314	0.785	1.099
4 beta - HCH	18000	0.054	0.090	0.180	0.360	0.900	1.260
5 clorotalonil	15968	0.048	0.080	0.160	0.319	0.798	1.118
6 dicofol	56608	0.170	0.283	0.566	1.132	2.830	3.963
7 dieldrin	25181	0.076	0.126	0.252	0.504	1.259	1.763
8 dissulfotona	19021	0.057	0.095	0.190	0.380	0.951	1.331
9 endossulfan I	17000	0.051	0.085	0.170	0.340	0.850	1.190
10 endossulfan II	16575	0.050	0.083	0.166	0.332	0.829	1.160
11 endrin	19404	0.058	0.097	0.194	0.388	0.970	1.358
12 gama - clordano	16800	0.050	0.084	0.168	0.336	0.840	1.176
13 gama - HCH	15888	0.048	0.079	0.159	0.318	0.794	1.112
14 hexaclorobenzeno	11600	0.035	0.058	0.116	0.232	0.580	0.812
15 heptacloro	9960	0.030	0.050	0.100	0.199	0.498	0.697
16 heptacloro epóx.A	19740	0.059	0.099	0.197	0.395	0.987	1.382
17 heptacloro epóx.B	33333	0.100	0.167	0.333	0.667	1.667	2.333
18 metolacloro	28703	0.086	0.144	0.287	0.574	1.435	2.009
19 metoxicloro	16992	0.051	0.085	0.170	0.340	0.850	1.189
20 mirex	11000	0.033	0.055	0.110	0.220	0.550	0.770
21 o,p' - DDD	12667	0.038	0.063	0.127	0.253	0.633	0.887
22 o,p' - DDE	15333	0.046	0.077	0.153	0.307	0.767	1.073
23 p,p' - DDD	24050	0.072	0.120	0.241	0.481	1.203	1.684
24 p,p' - DDE	12667	0.038	0.063	0.127	0.253	0.633	0.887
25 p,p' - DDT	17000	0.051	0.085	0.170	0.340	0.850	1.190
26 pentacloroanisole	10000	0.030	0.050	0.100	0.200	0.500	0.700
27 transnonacloro	16550	0.050	0.083	0.166	0.331	0.828	1.159

Solução estoque 1: concentração final dos padrões de agrotóxicos do grupo SIM OC, em ng.mL⁻¹. Os 6 pontos de fortificação (**Ponto 1** ao **Ponto 6**) são apresentados nas colunas da tabela e as concentrações finais de cada agrotóxico em ng.mL⁻¹, para os pontos de 1 a 6, decorrentes da fortificação de 200mL de água, estão descritos nas linhas da tabela. O volume em µL usado para fortificar os 200mL de água, a partir da solução estoque 1, é dado para cada ponto.

Tabela 8 – Concentração nos pontos de fortificação, dos agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros

Agrotóxicos SIM OF, ON e outros	Solução estoque 2 (ng.mL ⁻¹)	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
		ng.mL ⁻¹	ng.mL ⁻¹	ng.mL ⁻¹	ng.mL ⁻¹	ng.mL ⁻¹	ng.mL ⁻¹
		4 µL	10 µL	14 µL	20 µL	24 µL	30 µL
1 acefato	18757	0.375	0.938	1.313	1.876	2.251	2.814
2 alacloro	16788	0.336	0.839	1.175	1.679	2.015	2.518
3 ametrina	14600	0.292	0.730	1.022	1.460	1.752	2.190
4 atrazina	10200	0.204	0.510	0.714	1.020	1.224	1.530
5 bifentrina	7333	0.147	0.367	0.513	0.733	0.880	1.100
6 captana	23170	0.463	1.159	1.622	2.317	2.780	3.476
7 cipermetrina	15538	0.311	0.777	1.088	1.554	1.865	2.331
8 clorpirifós	13714	0.274	0.686	0.960	1.371	1.646	2.057
9 clorpirifós oxon	22044	0.441	1.102	1.543	2.204	2.645	3.307
10 deltametrina	24381	0.488	1.219	1.707	2.438	2.926	3.657
11 diclorvós	10453	0.209	0.523	0.732	1.045	1.254	1.568
12 dimetoato	9624	0.192	0.481	0.674	0.962	1.155	1.444
13 etiona	14388	0.288	0.719	1.007	1.439	1.727	2.158
14 fenitrotona	12571	0.251	0.629	0.880	1.257	1.509	1.886
15 fentoato	12565	0.251	0.628	0.880	1.256	1.508	1.885
16 fenvalerato	18838	0.377	0.942	1.319	1.884	2.261	2.826
17 fosfamidona	21800	0.436	1.090	1.526	2.180	2.616	3.270
18 malationa	22097	0.442	1.105	1.547	2.210	2.652	3.315
19 metamidofós	14889	0.298	0.744	1.042	1.489	1.787	2.233
20 metil azinfós	16551	0.331	0.828	1.159	1.655	1.986	2.483
21 metil paraoxona	26400	0.528	1.320	1.848	2.640	3.168	3.960
22 metil parationa	19620	0.392	0.981	1.373	1.962	2.354	2.943
23 monocrotofós	15010	0.300	0.750	1.051	1.501	1.801	2.251
24 paraoxona	18286	0.366	0.914	1.280	1.829	2.194	2.743
25 parationa	17004	0.340	0.850	1.190	1.700	2.040	2.551
26 pendimetalina	12000	0.240	0.600	0.840	1.200	1.440	1.800
27 permetrina	8762	0.175	0.438	0.613	0.876	1.051	1.314
28 pirimetanil	8667	0.173	0.433	0.607	0.867	1.040	1.300
29 propanil	11429	0.229	0.571	0.800	1.143	1.371	1.714
30 simazina	18592	0.372	0.930	1.301	1.859	2.231	2.789
31 temefós	10371	0.207	0.519	0.726	1.037	1.245	1.556
32 triazofós	15101	0.302	0.755	1.057	1.510	1.812	2.265

Solução estoque 2: concentração final dos padrões de agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros, em ng.mL⁻¹. Os 6 pontos de fortificação (**Ponto 1** ao **Ponto 6**) são apresentados nas colunas da tabela e as concentrações finais de cada agrotóxico em ng.mL⁻¹, para os pontos de 1 a 6, decorrentes da fortificação de 200mL de água, estão descritos nas linhas da tabela. O volume em µL usado para fortificar os 200mL de água, a partir da solução estoque 2, é dado para cada ponto.

4.8.1 *Extração em fase sólida*

Para a extração de agrotóxicos da água foi utilizada a técnica de extração em fase sólida em colunas OASIS® (N-vinylpyrrolidane– divinylbenzene based sorbent), marca Waters com 60mg de resina e 3mL de capacidade.

A extração em fase sólida constituiu-se de 4 etapas descritas a seguir:

- 1) A coluna foi adaptada a uma câmara a vácuo, e condicionada pela passagem sucessiva de: 10mL de diclorometano, 10mL de acetato de etila:hexano (20:80 v/v), 10mL de acetato de etila:hexano (80:20 v/v), 10mL de metanol e 10mL de água Milli-Q. A passagem dos solventes para o condicionamento da coluna é realizada a um fluxo de 30mL/min. Este procedimento preparou a coluna para adsorver compostos de diferentes polaridades e garante maior recuperação dos analitos;
- 2) Em seguida teve-se a adsorção dos analitos na coluna, quando a amostra de água (200 mL) foi passada pela coluna a um fluxo de aproximadamente 6mL/min. O becher contendo a amostra é então lavado com cerca de 2 mL de água, que também é passada pela coluna, e coletada em uma cuba de vidro, sendo então descartada;
- 3) A secagem da coluna foi feita mantendo-se a pressão a vácuo por 40 minutos. Isto garantiu que resíduos de água não interfiram na qualidade da análise cromatográfica;
- 4) Finalmente, teve-se a eluição dos analitos adsorvidos na coluna. Para tanto, um volume total de 20mL de solventes foi passado pela coluna. Os solventes utilizados na eluição foram, respectivamente, 5mL de acetato de etila:hexano (20:80, v/v), 5mL de acetato de etila:hexano (50:50, v/v), 5mL de acetato de etila:diclorometano (80:20, v/v) e 5mL de diclorometano. A eluição foi realizada sem vácuo, a um fluxo de aproximadamente 1mL.min⁻¹. O eluato foi coletado em um tubo de vidro graduado para ser então ser concentrado.

As etapas de EFS foram otimizadas com modificação dos solventes e/ou da proporção entre eles, para se obter uma melhor recuperação para o conjunto dos agrotóxicos analisados.

4.8.2 Concentração do eluente e adição de Padrão interno

O eluato (20mL) de cada amostra é concentrado em atmosfera de nitrogênio até atingir um volume inferior a 200 μ L. Durante o processo de evaporação do eluato a parede do tubo concentrador foi rinsada com uma mistura de acetato de etila e hexano (50:50, v/v), a medida que o eluato alcançava os volumes de 10, 5, 2, 1 e 0.5 mL, de modo a impedir que resíduos dos agrotóxicos ficassem aderidos à parede do tubo. Em seguida é adicionada uma alíquota de 10 μ L da mistura contendo os padrões internos. O volume final foi ajustado para 200 μ L utilizando acetato de etila:hexano (50:50, v/v), e transferido para um microvial que foi lacrado dentro de um vial âmbar com tampa de teflon, para ser injetado no CG-EM. A análise cromatográfica de cada lote de amostras foi acompanhada da corrida de uma mistura contendo todos os analitos da solução estoque 1 (concentrações aproximadas de 200 ng.mL⁻¹) e da solução estoque 2 (concentrações aproximadas de 500 ng.mL⁻¹). O extrato contido em cada vial (amostras, brancos e mistura padrão) foi injetado duas vezes, a primeira para a leitura dos compostos do grupo SIM OF, ON e outros e a segunda para leitura dos compostos do grupo SIM OC.

4.9 Análise em Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massas

4.9.1 Condições cromatográficas e do espectrômetro de massas

Coluna capilar: HP-5 MS, 30m x 250 μ m x 0.25 μ m espessura do filme

Gás carreador: Hélio

Fluxo na coluna: 1mL/min

Temperatura do injetor: 250°C

Modo de injeção: Splitless com pulso

Pulso de pressão: 40.0 psi por 0.6 minutos

Volume de injeção: 2 μ L

Rampa do forno: 70°C (2min) – 30°C/min - 155°C - (5min) -1°C/min - 160°C – (5min) - 2°C/min - 210°C - 10°C/min - 300°C – (7min)

Temperatura da linha de transferência: 250°C

Fonte de ionização: impacto de elétrons a 70 eV

Temperatura da fonte: 250°C

Temperatura do quadrupolo: 150°C

Tempo total da corrida: 60,83 min

A rampa do forno foi ajustada durante a otimização do método, de modo a permitir um melhor desempenho da técnica cromatográfica para os analitos em estudo.

4.9.2 Análise qualitativa e quantitativa

As análises qualitativa e quantitativa dos agrotóxicos foram realizadas utilizando-se o Monitoramento Seletivo de Íons (*selected ion monitoring* - SIM).

Para tanto foram definidos três íons de cada composto: íon alvo e dois íons qualificadores (Q1, Q2). Para identificação dos íons de cada agrotóxico, foram usados padrões de agrotóxicos com pureza de 94 a 100 %. Cada padrão foi injetado primeiramente sozinho e lido no modo de varredura, para se identificar o tempo

de retenção e o perfil de fragmentação dos íons de cada composto, e desta maneira escolher o íon alvo e os íons qualificadores.

A escolha dos íons de cada composto foi feita seguindo-se os critérios de maior abundância relativa, fragmentos de íons característicos do composto, não interferência com picos próximos, fragmentos de maiores massas e quando possível do íon molecular.

Para análise de todos os compostos são realizados dois programas de monitoramento seletivo de íons (SIM), um para os compostos organoclorados denominados SIM OC (tabela 9), e outro para os compostos organonitrogenados, organofosforados e outros, denominado SIM OF, ON e outros (tabela 10). A confirmação dos agrotóxicos foi baseada no tempo de retenção do composto e na razão entre os íons qualificadores, que é dada pelo *Q valor*.

O *Q valor* é um parâmetro calculado pelo próprio software do equipamento que expressa em porcentagem a confiabilidade do fragmentograma de íons do composto analisado por comparação com um fragmentograma gerado a partir da injeção dos padrões de agrotóxico com alto grau de pureza. Desse modo, o critério de aceite para confirmação dos agrotóxicos foi apresentar *Q valor* igual ou maior que 70%.

Ao todo foram estudados 59 agrotóxicos pertencentes a diferentes classes químicas.

Tabela 9 – Programa para o monitoramento seletivo dos íons dos compostos do grupo SIM OC

	Tempo de início (min)	dwelt time (ms)	TR (min)	Agrotóxicos	Íon alvo (m/z)	Q1 (m/z)	Q2 (m/z)
Grupo 1	13.0	50	14.07	alfa - HCH	181	183	219
			14.53	hexaclorobenzeno	284	286	282*
			14.91	pentacloroanisole	265	280	237
Grupo 2	15.6	40	16.02	beta - HCH	219	183	217
			16.41	gama - HCH	181	219	254
			19.18	clorotalonil	229	266	264
			18.79	dissulfotona	88	186	274*
Grupo 3	21.5	50	23.43	heptacloro	272	274	237
			26.79	aldrin	263	265	293
			27.94	metolacloro	162	238	240
Grupo 4	30.0	40	28.44	dicofol	139	250*	141
			31.09	heptacloro epóx. B	353	355	351
			31.54	heptacloro epóx. A	183	253	237
			33.46	gama - clordano	373	377	272
Grupo 5	34.1	40	34.52	o,p' – DDE	246	248	318
			34.49	Endossulfan I	241	239	339
			34.97	alfa-clordano	373	375	371
			35.44	transnonacloro	409	407	411
Grupo 6	36.4	40	36.99	dieldrin	263	277	380
			37.73	p,p' – DDE	246	318	316*
			38.40	o,p' - DDD	235	237	165
			38.90	endrin	317	263	345
Grupo 7	39.65	50	39.90	endossulfan II	195	237	241
			41.62	p, p' - DDD	235	237	165
			44.96	p,p' – DDT	235	237	165
			46.70	PI OF	326*	325	327
Grupo 8	47.7	50	48.50	metoxicloro	227	228	274
			49.44	mirex	272	274	237
			52.57	PI OC	404	402	332

Tempo de início (min) – tempo em minutos de início do monitoramento dos íons de cada grupo; **dwelt time** – tempo de leitura, em mili segundos, para cada íon do grupo; **TR** (min) tempo de retenção de cada composto. A tabela apresenta os 8 grupos criados para aquisição de íons no modo SIM. Os grupos têm de 3 a 4 compostos, e o *dwelt time* variou de 40 a 50 ms, de acordo com o número de íons a ser monitorado no grupo. Para cada composto foram escolhidos 3 íons, o íon principal (íon alvo) e dois íons qualificadores (Q1 e Q2). Os íons moleculares foram marcados com asterisco (*).

Tabela 10 – Programa para o monitoramento dos íons dos agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros

	Tempo de início (min)	dwel time (ms)	TR (min)	Agrotóxicos	Íon alvo (<i>m/z</i>)	Q1 (<i>m/z</i>)	Q2 (<i>m/z</i>)
Grupo 1	5.00	50	5.71	metamidofós	94	95	141*
			5.91	diclorvós	109	185	220*
			7.72	acefato	136	94	142
			13.51	monocrotofós	127	192	223*
Grupo 2	14.50	40	15.06	dimetoato	125	87	229*
			15.64	simazina	201	186	173
			15.99	atrazina	200	215*	173
			16.83	PI ON	237	249	293*
Grupo 3	17.10	40	17.84	pirimetanil	198	199*	200
			18.87	metil paraoxona	230	247*	200
			22.31	propanil	161	163	217*
			22.61	fosfamidona	127	264	138
Grupo 4	22.90	40	23.23	metil parationa	109	263	125
			24.24	alaclo	160	188	269*
			24.59	ametrina	227*	212	170
			24.91	paraoxona (etílica)	275*	220	232
Grupo 5	25.80	40	26.40	fenitrotiona	277*	125	260
			28.04	malationa	173	125	158
			28.25	clorpirifós oxon	242	270	333
			28.70	parationa (etílica)	242*	270	333
			28.71	clorpirifós	314	258	286
Grupo 6	31.00	40	31.92	pendimetalina	252	162	281*
			32.05	captana	79	117	236
			33.24	fentoato	274	246	320*
Grupo 7	35.80	70	42.63	etiona	231	153	384*
			43.89	triazofós	161	172	313*
Grupo 8	45.50	50	46.71	PI OP	326*	325	327
			48.72	bifentrina	181	165	166
			49.39	metil azinfós	160	132	77
Grupo 9	51.00	50	51.51	permetrina	183	184	163
			52.58	PI OC	404	402	332
			52.69	cipermetrina	163	181	165
Grupo 10	53.40	50	53.78	fenvalerato	167	225	419*
			54.74	deltametrina	181	253	172
			57.13	temefós	466*	125	467

Tempo de início (min) – tempo em minutos de início do monitoramento dos íons de cada grupo; **dwel time** – tempo de leitura, em mili segundos, para cada íon do grupo; **TR** (min) tempo de retenção de cada composto. A tabela apresenta os 10 grupos criados para aquisição de íons no modo SIM. Os grupos têm de 3 a 5 compostos, e o *dwel time* variou de 40 a 70 ms, de acordo com o número de íons a ser monitorado no grupo. Para cada composto foram escolhidos 3 íons, o íon principal (íon alvo) e dois íons qualificadores (Q1 e Q2). Os íons moleculares foram marcados com asterisco (*).

4.9.3 Parâmetros de validação do método

A análise dos critérios de validação foi baseada na 2ª revisão do documento (DOQ-CGCRE-008) do INMETRO denominado “Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos” de junho de 2007.

Especificidade

As tabelas 9 e 10 descritas no item anterior contêm os íons específicos escolhidos para cada agrotóxico, que aliados à avaliação do tempo de retenção de cada composto, garantiram a especificidade da análise.

Linearidade

A equação da reta para cada composto foi gerada através da interpolação da resposta do íon alvo pela respectiva concentração (ng.mL^{-1}) de cada composto nos pontos da curva de calibração (tabela 4 e 5). A equação da reta que relaciona as duas variáveis é:

$$y = ax + b$$

Onde:

y = resposta medida;

x = concentração;

a = inclinação da curva de calibração;

b = interseção com o eixo y.

Faixa linear de trabalho

A faixa linear de trabalho foi determinada a partir dos mesmos pontos de fortificação que foram avaliados no parâmetro de linearidade, e levou em consideração a recuperação média obtida em cada ponto de fortificação.

Sensibilidade

A sensibilidade é razão da variação da resposta, por concentração, e é calculada pela fórmula a seguir:

$$S = dx / dc$$

Onde:

S = sensibilidade

dx = variação da resposta do íon alvo

dc = variação da concentração (ng.mL⁻¹)

A sensibilidade foi expressa pelo coeficiente angular da reta de calibração.

Exatidão

- **Parâmetro recuperação**

A recuperação foi calculada pela fórmula descrita abaixo:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\text{concentração obtida}}{\text{concentração adicionada}} \times 100$$

- **Parâmetro repetitividade**

A repetitividade foi determinada para o mesmo operador em ensaios realizados em um mesmo dia, e avaliada através do coeficiente de variação entre as replicatas. Valores aberrantes, que são aqueles gerados por erros grosseiros durante as etapas de validação do método e, portanto, não fazem parte da população dos valores, foram determinados pela aplicação do teste de Grubbs para um valor aberrante. Um ponto de fortificação só foi, portanto incluído na faixa de trabalho, quando pelo menos três (de um total de cinco) replicatas foram aceitas pelo critério do teste de Grubbs. A verificação de valores aberrantes foi aplicada para os maiores e os menores valores obtidos entre as replicatas.

A detecção de valores aberrantes (maior e menor valor) é calculado pela fórmula abaixo, e um valor em módulo é obtido:

$$G = \frac{\left(y_i - \bar{y} \right)}{s}$$

Onde:

y_i = valor suspeito de ser aberrante;

\bar{y} = média dos valores obtidos para uma determinada concentração

s = desvio padrão dos valores obtidos.

O critério de aceite para o ponto superior e inferior é: Se G calculado $< G$ tabelado, o valor suspeito não é aberrante; se G calculado $> G$ tabelado, o valor suspeito é considerado aberrante.

O valor de G tabelado para $n = 5$ replicatas, é 1,715.

Limite de detecção do equipamento

O limite de detecção do equipamento (LDE) foi calculado da mesma maneira que o limite de detecção do método, sendo:

$$LDE = t_{(n-1, 1-\alpha)} \cdot s$$

Onde:

LDE = Limite de detecção do equipamento;

t = a abscissa da distribuição de *Student*, para $n-1$ graus de liberdade, e grau de confiança de $1-\alpha$;

s = desvio padrão do menor ponto da curva de calibração que apresentou resposta diferente de zero e Q valor acima de 70 %.

Foram realizadas 3 replicatas para cada ponto da curva de calibração. O valor de t tabelado para 2 graus de liberdade com um intervalo de confiança de 95% é de 2,920.

Limite de detecção do método

Foi calculado usando a expressão abaixo:

$$LD = t_{(n-1, 1-\alpha)} \cdot s$$

Onde:

LD = Limite de detecção do método;

t = a abscissa da distribuição de *Student*, para $n-1$ graus de liberdade, e grau de confiança de $1-\alpha$;

s = desvio padrão do menor ponto de fortificação da faixa linear de trabalho;

Foram realizadas 5 replicatas para cada ponto de fortificação. O valor de t tabelado para 4 graus de liberdade com um intervalo de confiança de 95% é de 2,132.

Limite de quantificação do método

Utilizando os dados obtidos no critério linearidade, o LQ foi calculado como descrito abaixo:

$$LQ = 10 \times s$$

Onde:

LQ = Limite de quantificação do método;

s = desvio padrão das análises em replicata da menor concentração fortificada que determina o limite inferior da faixa de trabalho linear.

4.10 Amostragem

4.10.1 Seleção das propriedades agrícolas para aplicação de questionário padronizado entre os agricultores

A escolha das propriedades priorizou aquelas que estavam em bairros do Distrito de Avelar, onde foram coletadas as amostras de águas bruta e tratada da estação de tratamento da CEDAE - Avelar. Algumas propriedades fora do Distrito de Avelar, mas que estavam dentro da cidade de Paty do Alferes, foram também selecionadas para o estudo, em função da grande atividade agrícola.

Os pontos de amostragem foram todos georeferenciados e variáveis climáticas que poderiam interferir nas concentrações de agrotóxicos que serão determinadas nas amostras de águas foram obtidas para o período em estudo, junto a PESAGRO, que mantém uma estação meteorológica na região.

4.10.2 Informações sobre prática agrícola, agrotóxicos utilizados e processos de trabalho

As informações relativas às culturas praticadas e aos agrotóxicos mais utilizados na região foram obtidas junto às casas de vendas de produtos agrícolas e por meio de entrevistas realizadas com os agricultores nas propriedades agrícolas, através de questionários padronizados, que também permitiram a avaliação do processo de trabalho.

4.10.3 Coleta das amostras de água

As coletas foram realizadas em intervalos de aproximadamente 30 dias, sendo a primeira coleta no dia 3 outubro de 2007 e a última coleta no dia 23 de janeiro de 2008. Foram realizadas ao todo cinco coletas no decorrer destes quatro meses, e em cada dia foram coletadas duas amostras, uma de água superficial bruta, na captação da estação de tratamento, e outra de água superficial tratada, na unidade de tratamento da CEDAE – Avelar onde a água é liberada para o abastecimento, totalizando 10 amostras de água.

As amostras de água foram coletadas em garrafas de vidro âmbar com capacidade de 1 litro e tampa de teflon. As garrafas foram previamente lavadas com detergente (extran 2%), rinsadas com água Milli-Q, e colocadas para secar na estufa. No momento da coleta as amostras foram acidificadas, utilizando solução de

ácido acético 5 Molar, sendo o pH ajustado para aproximadamente 4.0, com objetivo de prevenir a degradação dos princípios ativos até o momento da análise. Em seguida foram transportadas sob refrigeração até o laboratório, e congeladas a -4°C, até o momento da análise.

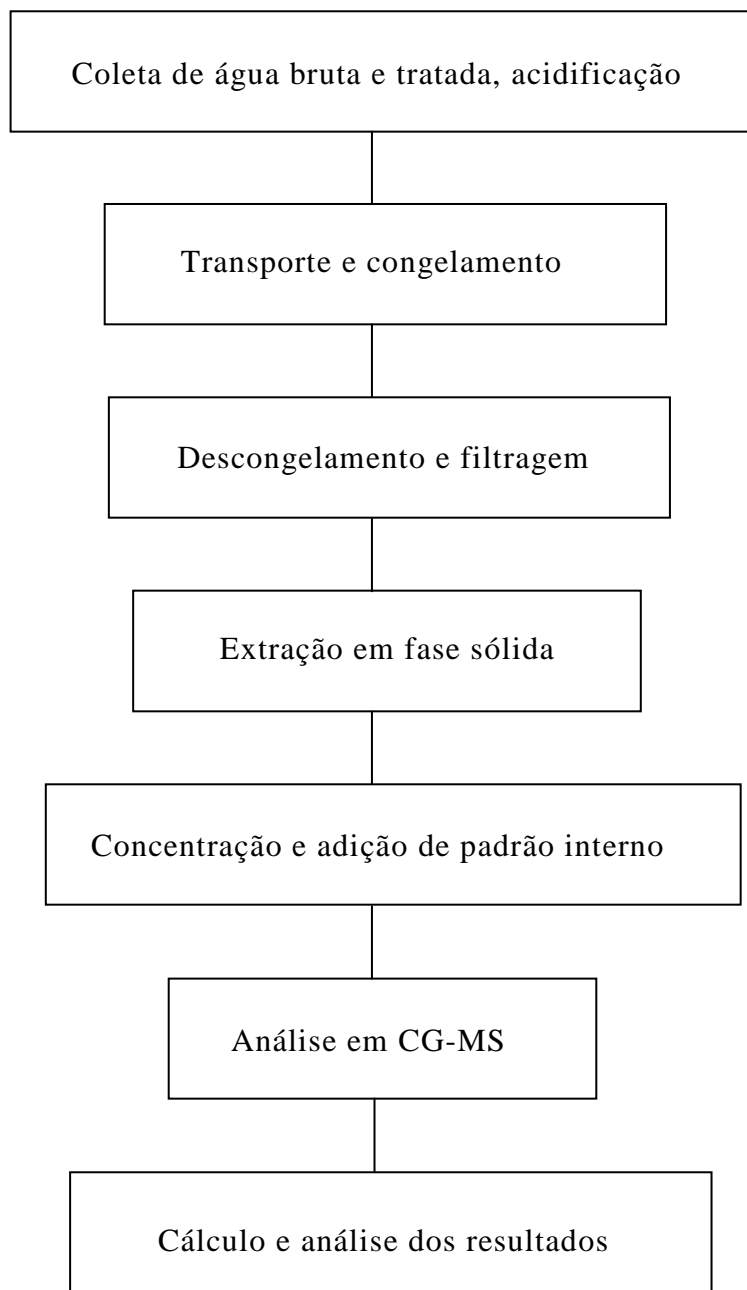
4.10.4 Análise das amostras de água tratada e bruta de Avelar

Depois de todas as etapas de validação do método analítico terem sido concluídas, foi realizada a análise das amostras de água tratada e bruta coletadas na estação de tratamento do distrito de Avelar.

No momento da análise, as amostras foram descongeladas naturalmente à temperatura ambiente, e filtradas em papel de filtro de fibra de vidro, (retêm partículas de 4 a 10 μm). As amostras de água tratada foram filtradas uma vez, e as amostras de água da captação foram filtradas duas vezes, consecutivamente, para garantir a eliminação de impurezas. Após a filtração, as amostras foram separadas em alíquotas de 200mL, aferidas em balões volumétricos, e transferidas para um becher para realização dos procedimentos de extração em fase sólida, seguida de concentração e adição de PI como descrito nos itens **4.8.1** e **4.8.2**.

Todas as amostras foram analisadas em duplicatas, extraídas em lotes de no máximo 8, e cada lote foi acompanhado de duplicatas de branco (água Milli-Q), e branco de coluna. Uma mistura contendo os agrotóxicos do grupo OC e OF, ON e outros foi injetada juntamente com cada lote analisado, para controle de parâmetros cromatográficos. O extrato contido em cada vial (amostras, brancos e mistura padrão) foi injetado duas vezes, a primeira para a leitura dos compostos do grupo SIM OF, ON e outros e a segunda para leitura dos compostos do grupo SIM OC.

A figura 2 apresentada a seguir traz um resumo de todos os procedimentos realizados desde a coleta das amostras até cálculo dos resultados.

Figura 2 - Fluxograma dos procedimentos de coleta e análise

4.11 Análise crítica da Portaria 518 do MS e da Resolução CONAMA 357

As determinações sobre a qualidade da água, em relação à contaminação por agrotóxicos, contidas na Portaria 518 do Ministério da Saúde, e na Resolução CONAMA 357, foram avaliadas quanto à concordância e a cobertura das informações encontradas na literatura científica no que diz respeito: ao número de agrotóxicos disponíveis no mercado, classes químicas mais utilizadas atualmente na agricultura, abrangência de grupos químicos de maior toxicidade a saúde e observância das demandas de uso regionais.

Os padrões de potabilidade definidos na Portaria 518 do MS foram também comparados aos padrões estabelecidos pelas principais agências internacionais.

5 RESULTADOS

5.1 Validação do método analítico

5.1.1 Especificidade

Os íons escolhidos de cada composto para o monitoramento seletivo mostraram-se específicos permitindo a identificação de 55 dos 59 agrotóxicos estudados. As exceções foram os agrotóxicos endrin, (grupo SIM OC), acefato, metamidofós e temefós (grupo SIM OF, ON, e outros) que não obtiveram *Q valor* satisfatório ($\geq 70\%$) nos pontos da curva de calibração do equipamento e foram, portanto, dados como perdidos, não sendo considerados nas análises dos outros parâmetros da validação.

5.1.2 Linearidade

A linearidade do método foi determinada pela interpolação gráfica das concentrações encontradas para cada ponto de fortificação e o respectivo sinal gerado pelo detector (resposta do íon alvo). As tabelas 11 e 12 apresentadas abaixo mostram a equação da reta obtida e o coeficiente de correlação linear da reta (*r*), que indica a adequação da reta como modelo matemático.

O agrotóxico aldrin (grupo SIM OC) apresentou *Q valor* satisfatório nos pontos da curva de calibração do equipamento, mas na análise dos pontos de fortificação, não foi registrado sinal cromatográfico para os pontos 1, 2 e 3, e no ponto 4, o sinal cromatográfico foi registrado, mas o *Q valor* foi insatisfatório. Somente nos pontos 5 e 6, o *Q valor* foi satisfatório. Em decorrência disto, este composto também foi dado como perdido, e logo, não foram feitas para ele as análises dos outros parâmetros da validação.

Os coeficientes de correlação linear ficaram todos acima de 0.990, mostrando linearidade para faixa de concentrações estudada.

Tabela 11 – Equação da reta gerada a partir da interpolação das concentrações e respectivas respostas dos pontos que compõem a faixa linear de trabalho, para os agrotóxicos do grupo SIM OC

Agrotóxicos SIM OC	equação da reta	r
1 aldrin	*	
2 alfa - clordano	$y = 2165.8x - 56375$	1.000
3 alfa - HCH	$y = 1835.9x - 24523$	1.000
4 beta - HCH	$y = 1206.0x - 21476$	1.000
5 clorotalonil	$y = 3275.4x - 199020$	1.000
6 dicofol	$y = 2130.4x - 198355$	1.000
7 dieldrin	$y = 760.72x - 11893$	1.000
8 dissulfotona	$y = 1971.7x - 125702$	1.000
9 endossulfan I	$y = 430.28x + 15038$	1.000
10 endossulfan II	$y = 389.07x - 9418.5$	1.000
11 endrin	**	
12 gama - HCH	$y = 1684.1x - 36611$	1.000
13 gama-clordano	$y = 2567.4x - 62629$	1.000
14 heptacloro	$y = 664.95x - 11577$	1.000
15 heptacloro epóxido A	$y = 565.28x - 13796$	1.000
16 heptacloro epóxido B	$y = 1667.3x - 113909$	1.000
17 hexaclorobenzeno	$y = 6164.1x - 14836$	1.000
18 metolacloro	$y = 4563.1x - 303722$	1.000
19 metoxicloro	$y = 4125.3x - 259770$	1.000
20 mirex	$y = 2898.2x - 65540$	1.000
21 o,p' - DDD	$y = 4860.5x - 152067$	1.000
22 o,p' - DDE	$y = 5812.1x - 115768$	1.000
23 p,p' - DDD	$y = 4760.7x - 341575$	1.000
24 p,p' - DDE	$y = 3617.1x - 70851$	1.000
25 p,p' - DDT	$y = 1974.2x - 117433$	1.000
26 pentacloroanisole	$y = 2263.1x - 12384$	1.000
27 transnonacloro	$y = 2153.2x - 53433$	0.9994

r – coeficiente de correlação linear da reta; * composto considerado como perdido por obter resposta no detector apenas para 2 pontos de concentração da etapa de fortificação; **composto considerado como perdido por apresentar problemas na análise cromatográfica.

Tabela 12 – Equação da reta gerada a partir da interpolação das concentrações, e respectivas áreas dos pontos que compõem a faixa linear de trabalho, para os agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros

Agrotóxicos SIM OF, ON e outros	equação da reta	r
1 acefato	**	
2 alacloro	$y = 1949.3x - 589594$	1,000
3 ametrina	$y = 3599.2x - 996115$	1,000
4 atrazina	$y = 2861.2x - 462056$	1,000
5 bifentrina	$y = 9791.1x - 2000000$	1,000
6 captana	$y = 1028.6x - 432806$	1,000
7 cipermetrina	$y = 462.56x - 216858$	1,000
8 clorpirifós	$y = 1571.1x - 386012$	1,000
9 clorpirifós oxon	$y = 189,38x - 166921$	1,000
10 deltametrina	$y = 761.09x - 594602$	1,000
11 diclorvós	$y = 3284.3x - 406037$	1,000
12 dimetoato	$y = 2109.5x - 615224$	1,000
13 etiona	$y = 2519.5x - 1000000$	1,000
14 fenitrotiona	$y = 2142.5x - 816483$	1,000
15 fentoato	$y = 2254.3x - 816927$	1,000
16 fenvalerato	$y = 785.75x - 407243$	1,000
17 fosfamidona	$y = 1946.6x - 1000000$	1,000
18 malationa	$y = 1769.3x - 1000000$	1,000
19 metamidofós	**	
20 metil azinfós	$y = 985.6x - 535289$	1,000
21 metil paraoxona	$y = 527.93x - 412740$	1,000
22 metil parationa	$y = 2935.3x - 1000000$	1,000
23 monocrotofós	$y = 2375.9x - 786859$	1,000
24 paraoxona	$y = 318.0x - 186902$	1,000
25 parationa (etflica)	$y = 1671.6x - 820341$	1,000
26 pendimetalina	$y = 3085.4x - 982092$	1,000
27 permetrina	$y = 5923.1x - 2000000$	1,000
28 pirimetanil	$y = 11174x - 2000000$	1,000
29 propanil	$y = 3896x - 939769$	1,000
30 simazina	$y = 1872.2x - 554942$	1,000
31 temefós	**	
32 triazofós	$y = 1784.2x - 863919$	1,000

r – coeficiente de correlação linear da reta; **composto considerado como perdido por apresentar problemas na análise cromatográfica.

5.1.3 *Faixa linear de trabalho*

A faixa linear de trabalho, obtida a partir dos experimentos de recuperação, foi determinada para os agrotóxicos (46 compostos) que foram considerados como quantificáveis e/ou qualificáveis, como será descrito adiante no item **5.1.6**.

A tabela 13 apresenta a faixa linear de trabalho, mostrando o limite inferior e superior em ng.mL^{-1} para os agrotóxicos do grupo SIM OC. O intervalo de linearidade variou de $0,04 \text{ ng.mL}^{-1}$ (alfa – clordano e p'p' – DDT) a $4,0 \text{ ng.mL}^{-1}$ (dicofol). Os limites inferiores da faixa linear de trabalho para a maioria dos compostos foi da ordem de $0,04$ a $0,08 \text{ ng.mL}^{-1}$. Três agrotóxicos tiveram limites inferiores maiores, entre $0,1$ – $0,2 \text{ ng.mL}^{-1}$.

A tabela 14 apresenta a faixa linear de trabalho, com os limites inferior e superior, expressos em ng.mL^{-1} , para os agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros. O intervalo de linearidade para os compostos deste grupo variou de $0,1 \text{ ng.mL}^{-1}$ (bifentrina) a $4,0 \text{ ng.mL}^{-1}$ (metil paraoxona). A maioria dos compostos obtiveram limites inferiores da ordem de $0,1$ a $0,9 \text{ ng.mL}^{-1}$. A fosfamidona e o clorpirifós oxon tiveram limites inferiores de $1,1$ e $1,5 \text{ ng.mL}^{-1}$, respectivamente.

As tabelas 13 e 14 são apresentadas a seguir, respectivamente.

Tabela 13 – Faixa linear de trabalho para os agrotóxicos do grupo SIM OC

Agrotóxicos Grupo SIM OC	Faixa de trabalho ng.mL ⁻¹	
	limite inferior	limite superior
1 alfa - HCH	0.05	1.1
2 alfa-clordano	0.04	1.0
3 dicofol	0.2	4.0
4 dieldrin	0.08	1.8
5 dissulfotona	0.1	1.3
6 endossulfan I	0.05	1.2
7 endossulfan II	0.08	1.2
8 gama - clordano	0.05	0.3
9 gama - HCH	0.05	1.1
10 heptacloro epóx. A	0.2	1.4
11 heptacloro epóx. B	0.1	2.3
12 metoxicloro	0.08	1.2
13 o,p' - DDD	0.04	0.9
14 o,p' - DDE	0.05	0.2
15 p,p' - DDD	0.07	1.7
16 p,p' - DDT	0.05	1.2
17 transnonacloro	0.05	0.3

Faixa linear de trabalho em ng.mL⁻¹, e seus limites inferior e superior.

Tabela 14 – Faixa linear de trabalho para os agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros

Agrotóxicos Grupo SIM OF, ON e outros	Faixa de trabalho ng.mL ⁻¹	
	limite inferior	limite superior
1 alacloro	0.3	2.5
2 ametrina	0.3	2.2
3 atrazina	0.2	1.5
4 bifentrina	0.1	0.7
5 captan a	0.5	3.5
6 cipermetrina	0.3	2.3
7 clorpirifós	0.3	2.1
8 clorpirifós oxon	1.5	3.3
9 deltametrina	0.5	2.4
10 diclorvós	0.2	1.6
11 dimetoato	0.2	1.4
12 etiona	0.3	2.2
13 fenitrotiona	0.3	1.9
14 fentoato	0.3	1.9
15 fenvalerato	0.4	1.9
16 fosfamidona	1.1	3.3
17 malationa	0.4	3.3
18 metil azinfós	0.8	2.5
19 metil paraoxona	0.5	4.0
20 metil parationa	0.4	2.9
21 monocrotofós	0.3	2.3
22 paraoxona (etílica)	0.9	2.7
23 parationa (etílica)	0.9	2.6
24 pendimetalina	0.2	1.8
25 permetrina	0.2	0.9
26 pirimetanil	0.2	1.3
27 propanil	0.6	1.7
28 simazina	0.4	2.8
29 triazofós	0.8	2.3

Faixa linear de trabalho em ng.mL⁻¹, e seus limites inferior e superior.

5.1.4 Sensibilidade

A sensibilidade do método é expressa nas tabelas 15 e 16, para o grupo SIM OC, e para o grupo SIM OF, ON e outros, como o coeficiente angular da equação da reta gerada por regressão linear na etapa de determinação da linearidade. A sensibilidade expressa o grau de variação da resposta gerada pelo detector em função da variação de unidades de concentração do analito.

Tabela 15 – Sensibilidade do método expressa na forma de coeficiente angular para os agrotóxicos do grupo SIM OC

Agrotóxicos SIM OC	coeficiente angular
1 aldrin	*
2 alfa - clordano	2165.8
3 alfa - HCH	1835.9
4 beta - HCH	1206.0
5 clorotalonil	3275.4
6 dicofol	2130.4
7 dieldrin	760.7
8 dissulfotona	1971.7
9 endossulfan I	430.3
10 endossulfan II	389.1
11 endrin	**
12 gama - HCH	1684.1
13 gama-clordano	2567.4
14 heptacloro	665.0
15 heptacloro epóxido A	562.3
16 heptacloro epóxido B	1667.3
17 hexaclorobenzeno	6164.1
18 metolacloro	4563.1
19 metoxicloro	4125.3
20 mirex	2898.2
21 o,p' - DDD	4860.5
22 o,p' - DDE	5812.1
23 p,p' - DDD	4760.7
24 p,p' - DDE	3617.1
25 p,p' - DDT	1974.2
26 pentacloroanisole	2263.1
27 transnonacloro	2153.2

* composto considerado como perdido por obter resposta no detector apenas para 2 pontos de concentração da etapa de fortificação; **composto considerado como perdido por apresentar problemas na análise cromatográfica.

Tabela 16 – Sensibilidade do método expressa na forma de coeficiente angular, para os agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros

Agrotóxicos SIM OF, ON e outros	coeficiente angular
1 acefato	**
2 alacloro	1949.3
3 ametrina	3599.2
4 atrazina	2861.2
5 bifentrina	9791.1
6 captana	1028.6
7 cipermetrina	462.6
8 clorpirifós	1571.1
9 clorpirifós oxon	189.4
10 deltametrina	761.1
11 diclorvós	3284.3
12 dimetoato	2109.5
13 etiona	2519.5
14 fenitrotona	2142.5
15 fentoato	2254.3
16 fenvalerato	785.8
17 fosfamidona	1946.6
18 malationa	1769.3
19 metamidofós	**
20 metil azinfós	985.6
21 metil paraoxona	527.9
22 metil parationa	2935.3
23 monocrotofós	2375.9
24 paraoxona	318.0
25 parationa (etífica)	1671.6
26 pendimetalina	3085.4
27 permetrina	5923.1
28 pirimetanil	11174.0
29 propanil	3896.0
30 simazina	1872.2
31 temefós	**
32 triazofós	1784.2

**composto considerado como perdido por apresentar problemas na análise cromatográfica.

5.1.5 *Exatidão*

Repetitividade

A grande maioria dos agrotóxicos, tanto do grupo SIM OC, como do grupo SIM OF, ON e outros, tiveram todas as cinco replicatas (de cada ponto de fortificação) aceitas pelos critérios do teste de Grubbs. Pouquíssimos agrotóxicos tiveram uma, ou duas replicadas (do total de 5) com valores não aceitos, de modo que para todos os compostos pelo menos três replicatas puderam ser aproveitadas. Logo o sinal gerado pelo detector (resposta do íon alvo) para todos os agrotóxicos, pôde ser aproveitado em todos os pontos de fortificação. Os coeficientes de variação entre as replicatas ficaram abaixo de 30%, para a grande maioria dos compostos analisados.

Para exemplificar, dois pontos de fortificação, com as respostas analíticas das cinco replicatas, a conclusão do teste de Grubbs, e os coeficientes de variação, são apresentados nas tabelas descritas a seguir para os agrotóxicos do grupo OC e para os do grupo OF, ON e outros.

Para os agrotóxicos do grupo SIM OC são mostrados os pontos de fortificação 3 ($0,1 \text{ ng.mL}^{-1}$) e 6 ($0,7 \text{ ng.mL}^{-1}$) nas tabelas 17 e 18, respectivamente. E para os agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros são apresentados os pontos de fortificação 1 ($0,2 \text{ ng.mL}^{-1}$) e 5 ($1,2 \text{ ng.mL}^{-1}$) nas tabelas 19 e 20, respectivamente.

Tabela 17 – Sinal analítico das replicatas do ponto 3 de fortificação (0,1 ng.mL⁻¹), e conclusão do teste de Grubbs, para os agrotóxicos do grupo SIM OC

Agrotóxicos SIM OC	Área das replicatas do ponto 3					Conclusão do teste de Grubbs		CV (%)
	I	II	III	IV	V	superior	inferior	
1 aldrin	*	*	*	*	*			
2 alfa-clordano	65435	82300	67591	69290	101346	ACEITO	ACEITO	19
3 alfa-HCH	201485	193518	263285	229634	285837	ACEITO	ACEITO	17
4 beta-HCH	*	*	*	*	*	ACEITO	ACEITO	
5 clorotalonil	616450	430675	773772	646846	884602	ACEITO	ACEITO	26
6 dicofol	1934016	2255451	1509109	1600626	2130731	ACEITO	ACEITO	17
7 dieldrin	87928	106299	93576	94314	130299	ACEITO	ACEITO	17
8 dissulfotona	114852	104361	98180	51536	141178	ACEITO	ACEITO	32
9 endossulfan I	45333	55198	40036	39164	54159	ACEITO	ACEITO	16
10 endossulfan II	95660	108427	95611	92316	115582	ACEITO	ACEITO	10
11 endrin	**	**	**	**	**			
12 gama-clordano	65219	82905	68051	69806	105044	ACEITO	ACEITO	21
13 gama-HCH	217431	212344	262836	227670	291642	ACEITO	ACEITO	14
14 HCB	26912	20370	49040	42342	40890	ACEITO	ACEITO	33
15 heptacloro	*	*	*	*	*	ACEITO	ACEITO	
16 heptacloro epóx. A	50808	63157	53787	54013	70643	ACEITO	ACEITO	14
17 heptacloro epóx. B	293816	348527	330807	317086	455088	ACEITO	ACEITO	18
18 metolacloro	1892700	1987234	2076382	1837071	2350842	ACEITO	ACEITO	10
19 metoxicloro	991166	1099843	710423	809395	1152914	ACEITO	ACEITO	20
20 mirex	*	*	*	*	*			
21 o,p-DDD	457374	529300	403200	437615	600375	ACEITO	ACEITO	16
22 o,p-DDE	71633	101844	86373	86475	126648	ACEITO	ACEITO	22
23 p,p-DDD	1094422	1221469	949351	972347	1336572	ACEITO	ACEITO	15
24 p,p-DDE	53620	71572	49318	58105	71731	ACEITO	ACEITO	17
25 p,p-DDT	209365	261692	151298	192671	258233	ACEITO	ACEITO	22
26 pentacloroanisole	23684	18688	40923	35795	39310	ACEITO	ACEITO	31
27 transnonacloro	64253	82148	65090	66396	101452	ACEITO	ACEITO	21

*composto sem sinal cromatográfico para este ponto de fortificação, ou com Q valor insatisfatório;
**composto considerado como perdido por apresentar problemas na análise cromatográfica; As replicatas reprovadas pelos critérios do teste de Grubbs foram identificadas por “xx”.

As respostas do íon alvo para as replicatas (denominadas de **I** a **V** em números romanos) do ponto 3 de fortificação são apresentadas e a conclusão do teste de Grubbs para as replicatas restantes (após a retirada das replicatas reprovadas) é descrita para os valores superiores (replicata de maior valor) e para os valores inferiores (replicata de menor valor). CV (%) coeficiente de variação entre as replicatas expresso em porcentagem.

Tabela 18 – Sinal analítico das replicatas do ponto 6 de fortificação (0,7 ng.mL⁻¹), e conclusão do teste de Grubbs, para os agrotóxicos do grupo SIM OC

Agrotóxicos SIM OC	Área das replicatas do ponto 6					Conclusão do teste de Grubs		CV (%)
	I	II	III	IV	V	superior	inferior	
1 aldrin	*	*	*	*	*			
2 alfa-clordano	303048	448750	326809	263687	396542	ACEITO	ACEITO	21
3 alfa-HCH	1893052	1697742	1839031	1546879	1865022	ACEITO	ACEITO	8
4 beta-HCH	2504014	2517645	2383500	xx	2400937	ACEITO	ACEITO	3
5 clorotalonil	6253101	6319622	6008206	xx	6216961	ACEITO	ACEITO	2
6 dicofol	8041179	12838865	8763647	7384836	10883552	ACEITO	ACEITO	23
7 dieldrin	473407	722520	497388	406175	638199	ACEITO	ACEITO	24
8 dissulfotona	1370250	xx	1329354	810574	720873	ACEITO	ACEITO	32
9 endossulfan I	231362	318020	235911	193178	287769	ACEITO	ACEITO	20
10 endossulfan II	445282	605124	465192	392843	532518	ACEITO	ACEITO	17
11 endrin	**	**	**	**	**			
12 gama-clordano	336289	447923	361278	286106	400989	ACEITO	ACEITO	17
13 gama-HCH	2047070	1928833	1975979	xx	2000312	ACEITO	ACEITO	2
14 HCB	181170	121492	215148	209359	190259	ACEITO	ACEITO	20
15 heptacloro	37894	33880	43874	37257	39034	ACEITO	ACEITO	9
16 heptacloro epóx. A	276648	361525	298623	238176	330904	ACEITO	ACEITO	16
17 heptacloro epóx. B	1902569	2518531	1967459	1600408	2301482	ACEITO	ACEITO	17
18 metolacloro	15983134	16069538	15885731	12509318	14908382	ACEITO	ACEITO	10
19 metoxicloro	5288744	10291546	5764498	4649239	8732838	ACEITO	ACEITO	35
20 mirex	29727	xx	18467	18597	26127	ACEITO	ACEITO	24
21 o,p-DDD	1770402	2969419	1867556	1563723	2591510	ACEITO	ACEITO	28
22 o,p-DDE	336271	554630	349202	284313	427379	ACEITO	ACEITO	27
23 p,p-DDD	4076067	7082343	4376002	3616241	6212426	ACEITO	ACEITO	29
24 p,p-DDE	178799	xx	185589	152048	255166	ACEITO	ACEITO	23
25 p,p-DDT	760874	1329245	800682	647824	1076179	ACEITO	ACEITO	30
26 pentacloroanisole	192790	153066	224330	206841	209462	ACEITO	ACEITO	14
27 transnonacloro	300502	454558	318638	258257	376690	ACEITO	ACEITO	22

*composto sem sinal cromatográfico para este ponto de fortificação, ou com Q valor insatisfatório; **composto considerado como perdido por apresentar problemas na análise cromatográfica; As replicatas reprovadas pelos critérios do teste de Grubbs foram identificadas por “xx”.

As respostas do íon alvo para as replicatas (denominadas de I a V em números romanos) do ponto 6 de fortificação são apresentadas e a conclusão do teste de Grubbs para as replicatas restantes (após a retirada das replicatas reprovadas) é descrita para os valores superiores (replicata de maior valor) e para os valores inferiores (replicata de menor valor). CV (%) coeficiente de variação entre as replicatas expresso em porcentagem.

Tabela 19 – Sinal analítico das replicatas do ponto 1 de fortificação (0,2 ng.mL⁻¹), e conclusão do teste de Grubbs, para os agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros

Agrotóxicos SIM OF, ON e outros	Área das replicatas do ponto 1					Conclusão do teste de Grubbs		CV (%)
	I	II	III	IV	V	superior	inferior	
1 acefato	**	**	**	**	**			
2 alacloro	467734	534584	431828	587492	563441	ACEITO	ACEITO	13
3 ametrina	640717	774058	699236	943939	857035	ACEITO	ACEITO	15
4 atrazina	436379	524906	449991	609162	561583	ACEITO	ACEITO	14
5 bifentrina	323878	277663	xx	446994	378617	ACEITO	ACEITO	20
6 captana	285116	256402	299893	311229	267281	ACEITO	ACEITO	8
7 cipermetrina	44193	49442	xx	83687	58366	ACEITO	ACEITO	30
8 clorpirifós	218127	271033	176152	303807	294981	ACEITO	ACEITO	21
9 clorpirifós oxon	60340	80369	53986	95900	81420	ACEITO	ACEITO	23
10 deltametrina	xx	23525	xx	44927	38119	ACEITO	ACEITO	31
11 diclorvós	xx	508625	448860	492729	467954	ACEITO	ACEITO	6
12 dimetoato	185841	208413	182460	270232	208568	ACEITO	ACEITO	17
13 etiona	306113	275792	218518	499156	391344	ACEITO	ACEITO	32
14 fenitrotona	219517	246512	191202	287398	267096	ACEITO	ACEITO	16
15 fentoato	213296	217430	228398	288065	304871	ACEITO	ACEITO	17
16 fenvalerato	xx	xx	19021	76894	77300	ACEITO	ACEITO	58
17 fosfamidona	622286	933113	750790	1105687	1079531	ACEITO	ACEITO	23
18 malationa	434512	528007	372291	671573	508953	ACEITO	ACEITO	22
19 metamidofós	**	**	**	**	**			
20 metil azinfós	126843	127477	109840	178261	174022	ACEITO	ACEITO	22
21 metil paraoxona	100828	133082	111100	159716	156863	ACEITO	ACEITO	20
22 metil parationa	384035	428744	369747	509796	483098	ACEITO	ACEITO	14
23 monocrotofós		550096	451203	836512	781583	ACEITO	ACEITO	28
24 paraoxona	*	*	*	*	*			
25 parationa	*	*	*	*	*			
26 pendimetalina	211619	211929	156068	262524	235685	ACEITO	ACEITO	18
27 permetrina	320464	366305	161450	447834	380015	ACEITO	ACEITO	32
28 pirimetanil	1595613	1736929	1308852	1999358	1622607	ACEITO	ACEITO	15
29 propanil	668711	768860	587178	915273	772954	ACEITO	ACEITO	17
30 simazina	475663	600522	529010	705365	651631	ACEITO	ACEITO	16
31 temefós	**	**	**	**	**			
32 triazofós	220537	180657	212234	266666	234130	ACEITO	ACEITO	14

*composto sem sinal cromatográfico para este ponto de fortificação, ou com Q valor insatisfatório;
**composto considerado como perdido por apresentar problemas na análise cromatográfica; As replicatas reprovadas pelos critérios do teste de Grubbs foram identificadas por “xx”.

As respostas do íon alvo para as replicatas (denominadas de **I** a **V** em números romanos) do ponto 1 de fortificação são apresentadas e a conclusão do teste de Grubbs para as replicatas restantes (após a retirada das replicatas reprovadas) é descrita para os valores superiores (replicata de maior valor) e para os valores inferiores (replicata de menor valor). CV (%) coeficiente de variação entre as replicatas expresso em percentagem.

Tabela 20 – Sinal analítico das replicatas do ponto 5 de fortificação (1,2 ng.mL⁻¹), e conclusão do teste de Grubbs, para os agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros

Agrotóxicos SIM OF, ON e outros	Área das replicatas do ponto 5					Conclusão do teste de Grubbs		CV (%)
	I	II	III	IV	V	superior	inferior	
1 acefato	**	**	**	**	**			
2 alacloro	2629323	3480022	2921916	3246773	4088884	ACEITO	ACEITO	17
3 ametrina	4530011	6426931	5165901	5613157	6764058	ACEITO	ACEITO	16
4 atrazina	2639406	3664055	2936847	3237657	3907971	ACEITO	ACEITO	16
5 bifentrina	235271	539367	313992	407441	381416	ACEITO	ACEITO	30
6 captana	2024108	3088423	2404640	2710489	3488110	ACEITO	ACEITO	21
7 cipermetrina	54699	92814	68926	92852	101052	ACEITO	ACEITO	24
8 clorpirifós	1110003	1177747	997328	1159643	xx	ACEITO	ACEITO	7
9 clorpirifós oxon	298020	466340	362900	411540	506263	ACEITO	ACEITO	20
10 deltametrina	74901	126514	88868	121320	142132	ACEITO	ACEITO	25
11 diclorvós	2523690	3094673	2385297	2817168	3025010	ACEITO	ACEITO	11
12 dimetoato	1700434	2688857	2004404	2226408	2774223	ACEITO	ACEITO	20
13 etiona	2510219	2738220	2159180	2769499	xx	ACEITO	ACEITO	11
14 fenitrotona	1827231	2553023	2062931	2287494	3119127	ACEITO	ACEITO	21
15 fentoato	2499859	3239141	2671302	3065283	xx	ACEITO	ACEITO	12
16 fenvalerato	54750	105311	68495	89577	96326	ACEITO	ACEITO	25
17 fosfamidona	5088612	7439676	5637228	6338891	7826569	ACEITO	ACEITO	18
18 malationa	3422975	4896405	3917594	4282456	5369988	ACEITO	ACEITO	18
19 metamidofós	**	**	**	**	**			
20 metil azinfós	1315720	2204741	1539742	1788006	2407849	ACEITO	ACEITO	24
21 metil paraoxona	1003615	1561146	1127928	1316967	1748410	ACEITO	ACEITO	23
22 metil parationa	3682005	5122199	4147347	4710815	6251607	ACEITO	ACEITO	21
23 monocrotofós	1588651	2237125	1296171	1716094	2134100	ACEITO	ACEITO	22
24 paraoxona	440172	689324	533876	604090	774382	ACEITO	ACEITO	21
25 parationa	1735576	2362261	1926808	2179370	3038600	ACEITO	ACEITO	22
26 pendimetalina	1573140	1648953	1365221	1657920	xx	ACEITO	ACEITO	9
27 permetrina	421803	664744	539990	672597	751562	ACEITO	ACEITO	21
28 pirimetanil	8204677	11913602	9836341	10528404	13018599	ACEITO	ACEITO	17
29 propanil	4071232	6113755	4765806	5227737	6039534	ACEITO	ACEITO	16
30 simazina	3158069	4500439	3544596	3848140	4636785	ACEITO	ACEITO	16
31 temefós	**	**	**	**	**			
32 triazofós	2762097	4215516	3204812	3587215	4539617	ACEITO	ACEITO	20

*composto sem sinal cromatográfico para este ponto de fortificação, ou com Q valor insatisfatório;
**composto considerado como perdido por apresentar problemas na análise cromatográfica; As replicatas reprovadas pelos critérios do teste de Grubbs foram identificadas por “xx”.

As respostas do íon alvo para as replicatas (denominadas de **I a V** em números romanos) do ponto 5 de fortificação são apresentadas e a conclusão do teste de Grubbs para as replicatas restantes (após a retirada das replicatas reprovadas) é descrita para os valores superiores (replicata de maior valor) e para os valores inferiores (replicata de menor valor). CV (%) coeficiente de variação entre as replicatas expresso em percentagem.

Recuperação

Para exemplificar os parâmetros de recuperação avaliados para os agrotóxicos do grupo SIM OC e para os agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros, foi apresentado nas tabelas 21 e 22, respectivamente, a recuperação média calculada a partir das replicatas (n variando de 3 a 5), o desvio padrão da concentração entre as replicatas de cada ponto e o coeficiente de variação, para 3 pontos de fortificação da faixa linear de trabalho.

Estas informações serão apresentadas apenas para os agrotóxicos que apresentaram recuperações totais médias entre 70 e 130%. O perfil de recuperação dos demais agrotóxicos estudados será descrito no item seguinte.

De modo geral os coeficientes de variação permaneceram abaixo de 30% para praticamente todos os agrotóxicos no decorrer dos pontos da faixa linear de trabalho.

Tabela 21 – Recuperação dos agrotóxicos do grupo SIM OC, em 3 pontos de fortificação da faixa linear de trabalho

Agrotóxicos SIM OC	Ponto 1			Ponto 2			Ponto 3		
	rec (%)	DP	CV(%)	rec (%)	DP	CV(%)	rec (%)	DP	CV(%)
1 alfa - HCH	107	0.005	9	113	0.005	5	90	0.022	15
2 gama - HCH heptacloro epóx.	132	0.003	5	120	0.016	17	104	0.020	12
3 B	133	0.004	3	110	0.030	17	83	0.038	14
4 o,p' - DDD	132	0.002	3	134	0.017	20	104	0.016	12
5 p,p' - DDD	155	0.003	2	164	0.042	21	127	0.035	11
6 p,p' - DDT	142	0.001	1	115	0.015	16	99	0.024	14

rec (%) - recuperação média em porcentagem, calculada a partir das replicatas do ponto descrito; **DP** - desvio padrão da concentração entre as replicatas de cada ponto; **CV (%)** - coeficiente de variação. Informações relativas a recuperação média e variação entre replicatas para os pontos 1, 2, e 3 de fortificação.

Tabela 22 – Recuperação dos agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros, em 3 pontos de fortificação da faixa linear de trabalho

Agrotóxicos SIM OF, ON e outros	Ponto 2			Ponto 3			Ponto 4		
	rec (%)	DP	CV(%)	rec (%)	DP	CV(%)	rec (%)	DP	CV(%)
7 alacoloro	124	0.214	21	114	0.117	9	101	0.267	16
8 ametrina	116	0.196	23	125	0.134	11	108	0.213	14
9 atrazina	129	0.145	22	126	0.093	10	108	0.151	14
10 bifentrina	67	0.020	8	54	0.049	18	47	0.077	22
11 captana	79	0.155	17	100	0.161	10	103	0.442	19
12 cipermetrina	81	0.075	12	69	0.067	9	53	0.205	25
13 clorpirifós	95	0.128	20	82	0.047	6	66	0.231	25
14 clorpirifós oxon	**	0.464	23	177	0.390	14	120	0.422	16
15 deltametrina	67	0.017	2	54	0.084	9	47	0.286	25
16 diclorvós	105	0.093	17	82	0.129	22	77	0.194	24
17 dimetoato	103	0.090	18	122	0.078	10	113	0.172	16
18 Etiona	91	0.121	19	115	0.132	11	96	0.393	28
19 fenitrotiona	108	0.106	16	111	0.075	8	101	0.215	17
20 fentoato	99	0.114	18	116	0.080	8	112	0.256	18
21 fenvalerato	64	0.048	8	52	0.083	12	46	0.231	27
22 malationa	114	0.266	21	128	0.245	12	111	0.455	19
23 metil azinfós	102	0.161	19	144	0.197	12	114	0.346	18
24 metil paraoxona	117	0.291	19	127	0.304	13	102	0.533	20
25 metil parationa	77	0.132	17	84	0.101	9	83	0.303	19
26 monocrotofós	126	0.296	31	129	0.183	13	70	0.209	20
27 paraoxona	106	0.146	15	124	0.179	11	109	0.365	18
28 parationa	94	0.112	14	99	0.085	7	90	0.287	19
29 pendimetalina	81	0.068	14	74	0.045	7	66	0.210	27
30 permetrina	112	0.114	23	78	0.060	13	59	0.085	17
31 pirimetanil	137	0.126	21	129	0.069	9	111	0.140	15
32 propanil	143	0.182	22	142	0.114	10	116	0.177	13
33 simazina	126	0.266	23	125	0.177	11	108	0.280	14
34 triazofós	83	0.080	13	128	0.125	9	135	0.317	15

rec (%) - recuperação média em porcentagem, calculada a partir das replicatas do ponto descrito; **DP** - desvio padrão da concentração entre as replicatas de cada ponto; **CV (%)** - coeficiente de variação. Informações relativas a recuperação média e variação entre replicatas para os pontos 2, 3, e 4 de fortificação.

5.1.6 Critérios de qualificação e quantificação para os agrotóxicos estudados

As recuperações médias (de todos os pontos de fortificação incluídos na faixa de trabalho) dos 59 agrotóxicos estudados variaram de 6 a 194 %. Devido a esta diferença, os agrotóxicos foram agrupados em quatro grupos de acordo com critérios de quantificação e qualificação descritos a seguir.

Grupo 1: agrotóxicos com recuperações médias entre 70 e 130%, foram classificados como quantificáveis; Grupo 2: agrotóxicos com recuperações médias entre 40 e 70% ou entre 130 e 160%, foram classificados como qualificáveis, de modo que podem ser detectados pelo método (nas concentrações da faixa linear de trabalho), mas não podem ser quantificados com precisão; Grupo 3 :agrotóxicos que apresentaram recuperações abaixo de 40% ou acima de 160% foram classificados como fora da faixa de qualificação e quantificação, pois embora apresentem alguma porcentagem de recuperação, estes valores estão muito distantes dos valores de recuperação sugeridos pela EPA que aceita valores na faixa de 70 a 130% de recuperação (Azevedo et al., 2000); e Grupo 4: agrotóxicos considerados perdidos, como já discutido anteriormente.

De acordo com os critérios definidos acima, dos 59 agrotóxicos estudados, 34 puderam ser quantificados, 12 ficaram dentro da faixa de agrotóxicos não quantificáveis, mas que podem ser qualificados, 8 agrotóxicos ficaram fora da faixa de quantificação e qualificação, e 5 agrotóxicos foram perdidos.

As tabelas 29, 30 e 31 mostram, respectivamente, as recuperações médias dos agrotóxicos separados por classes químicas, para os 34 agrotóxicos quantificáveis, os 12 agrotóxicos que puderam ser qualificados, e para o restante dos agrotóxicos (8 fora da faixa de qualificação e quantificação e 5 perdidos).

Tabela 23 – Recuperação média dos agrotóxicos que puderam ser quantificados, agrupados por classe química

Agrotóxicos quantificáveis	Rec. Média (%)	n°	equação de calibração	r	
Organoclorados	alacoloro	117	30	y=1949,3x-589594	0.9952
	alfa - HCH	98	29	y=1835,8x-34032	0.9967
	Gama - HCH	115	29	y=1684,1x-36611	0.9962
	heptacoloro epóxido B	95	30	y=1667,5x-114118	0.9943
	o,p' - DDD	104	30	y=4862,8x-153038	0.9924
	p,p' - DDD	125	30	y=4762,4x-343315	0.9905
	p,p' - DDT	86	30	y=1974,9x-117778	0.9874
Organofosforados	clorpirifós	71	29	y=1571,1x-386012	0.9953
	clorpirifós oxon	130	20	y=192,19x-175501	0.9858
	diclorvós	90	29	y=3284,3x-438504	0.9972
	dimetoato	128	30	y=2109,5x-615224	0.9863
	etiona	92	29	y=2519,5x-1000000	0.9832
	fenitrotiona	102	30	y=2142,5x-835140	0.9857
	fentoato	123	30	y=2254,3x-816927	0.9887
	malationa	126	30	y=1769,3x-1000000	0.9863
	Metil azinfós	121	25	y=985,6x-535289	0.9817
	Metil paraoxona	125	30	y=527,93x-412740	0.9867
	Metil parationa	89	30	y=2935,3x-1000000	0.9912
	monocrotofós	88	30	y=2375,9x-1000000	0.9834
	paraoxona	113	25	y=317,98x-186902	0.9823
	parationa (etífica)	91	25	y=1671,6x-820341	0.9867
triazofós	124	25	y=1784,2x-863892	0.9834	
Organonitrogenados e outros	ametrina	121	29	y=3599,2x-996115	0.9949
	atrazina	123	29	y=2861,2x-462056	0.9953
	bifentrina	81	19	y=9791,1x-2000000	0.9877
	captana	110	30	y=1028,6x-432806	0.9921
	cipermetrina	76	18	y=462,56x-216858	0.9827
	deltametrina	73	18	y=761,09x-607578	0.9830
	fenvalerato	78	17	y=785,75x-470019	0.9828
	pendimetalina	70	29	y=3085,4x-1000000	0.9876
	permetrina	91	20	y=5923,1x-2000000	0.9861
	pirimetanil	129	29	y=11164x-2000000	0.9901
	propanil	125	25	y=3896x-939769	0.9936
simazina	122	29	y=1872,2x-554942	0.9956	

A recuperação (**Rec.**) média foi calculada utilizando os pontos da faixa linear de trabalho; O número total de replicatas (**n°**) utilizadas para calcular esta recuperação foi descrito na terceira coluna; A **equação de calibração** do equipamento que foi utilizada para obtenção das concentrações nos pontos de fortificação foi apresentada na coluna 4, seguida do coeficiente linear da reta (**r**); **compostos considerados perdidos.

Tabela 24 – Recuperação média dos agrotóxicos que puderam ser qualificados, agrupados por classe química

	Agrotóxicos qualificáveis	Rec. Média (%)	nº	equação de calibração	r
OC	alfa - clordano	45	30	y=2166,4x-56490	0.9953
	dicofol	156	30	y=2132,7x-212107	0.9950
	dieldrin	59	30	y=760,64x-1182	0.9945
	endossulfan I	43	27	y=430,91x-5980,9	0.9956
	endossulfan II	155	25	y=389,07x-9418,5	0.9924
	Gama-clordano	44	20	y=2570,3x-63102	0.9954
	heptacloro epóxido A	55	20	y=565,28x-13796	0.9957
	metoxicloro	159	25	y=4125,9x-260788	0.9831
	o,p' - DDE	40	15	y=5819,5x-118377	0.9959
	transnonacloro	42	20	y=3111,6x-97132	0.9952
OF	dissulfotona	54	24	y=1971,7x-125702	0.9873
	fosfamidona	151	23	y=1946,6x-1000000	0.9893

A recuperação (**Rec.**) média foi calculada utilizando os pontos da faixa linear de trabalho; O número total de replicatas (**nº**) utilizadas para calcular esta recuperação foi descrito na terceira coluna; A **equação de calibração** do equipamento que foi utilizada para obtenção das concentrações nos pontos de fortificação foi apresentada na coluna 4, seguida do coeficiente linear da reta (**r**); **compostos considerados perdidos.

Tabela 25 - Recuperação média dos agrotóxicos fora da faixa de qualificação e quantificação, e agrotóxicos perdidos, agrupados por classe química

	Fora da faixa e perdidos	Rec. Média (%)	nº	equação de calibração	r
OC	beta - HCH	173	14	y=1206x-34708	0.9953
	clorotalonil	194	28	y=3275,4x-199020	0.9895
	heptacloro	16	14	y=664,95x-11577	0.9954
	hexaclorobenzeno	6	25	y=6164,1x-14836	0.9970
	metolacloro	184	30	y=4566,6x-312588	0.9923
	mirex	16	14	y=2898,2x-65540	0.9929
	p,p' - DDE	24	25	y=3617,1x-81942	0.9943
	pentacloroanisole	19	24	y=2263,1x-12384	0.9965
	aldrin	**			
	endrin	**			
OF	acefato	**			
	metamidofós	**			
	temefós	**			

A recuperação (**Rec.**) média foi calculada utilizando os pontos da faixa linear de trabalho; O número total de replicatas (**nº**) utilizadas para calcular esta recuperação foi descrito na terceira coluna; A **equação de calibração** do equipamento que foi utilizada para obtenção das concentrações nos pontos de fortificação foi apresentada na coluna 4, seguida do coeficiente linear da reta (**r**); **compostos considerados perdidos.

A figura 3 mostra de maneira resumida a distribuição dos agrotóxicos estudados (agrotóxicos do grupo SIM OC mais os agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros) segundo os critérios de qualificação e quantificação.

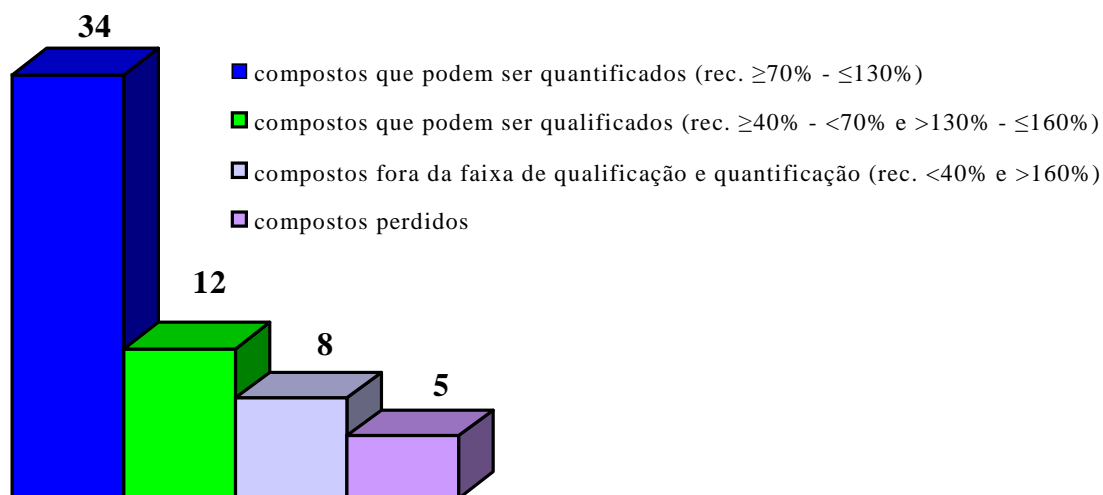


Figura 3 – Resumo geral do número de agrotóxicos que puderam ser quantificados, qualificados, que apresentaram recuperações, mas estavam fora da faixa de qualificação e quantificação, e dos agrotóxicos que foram considerados perdidos, por não apresentarem recuperação ou sinal cromatográfico

5.1.7 *Parâmetro limite de detecção*

O limite de detecção observado para a maioria (16 compostos) dos agrotóxicos do grupo SIM OC é da ordem de 0.002 a 0.009 ng.mL⁻¹. Oito agrotóxicos apresentaram limites que variaram entre 0.01 a 0.09 ng.mL⁻¹. Somente um composto (beta-HCH) teve limite de detecção acima da média dos demais do grupo, de 0.4 ng.mL⁻¹. A tabela 26 apresenta o limite de detecção para todos agrotóxicos deste grupo.

O limite de detecção para os agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros, apresentados na tabela 27, foi da ordem de 0.01 a 0.09 ng.mL⁻¹ para a maioria dos agrotóxicos (20 compostos). Oito agrotóxicos obtiveram limites que variaram entre 0.1 e 1.1 ng.mL⁻¹. O limite de detecção calculado para o fentoato ficou bem abaixo dos demais do grupo, sendo de 0.007 ng.mL⁻¹.

Tabela 26 – Limite de detecções do método para os agrotóxicos do grupo SIM OC

Agrotóxicos SIM OC	*DP	CV (%)	LD ng.mL⁻¹
1 aldrin			**
2 alfa - clordano	0.0017	5	0.004
3 alfa - HCH	0.0045	9	0.01
4 beta - HCH	0.1778	25	0.4
5 clorotalonil	0.0073	6	0.02
6 dicofol	0.0279	10	0.06
7 dieldrin	0.0034	6	0.007
8 dissulfotona	0.0110	13	0.02
9 endossulfan I	0.0034	21	0.007
10 endossulfan II	0.0428	24	0.09
11 endrin			**
12 gama - HCH	0.0029	5	0.006
13 gama-clordano	0.0015	4	0.003
14 heptacloro	0.0041	10	0.009
15 heptacloro epóxido A	0.0146	11	0.03
16 heptacloro epóxido B	0.0040	3	0.008
17 hexaclorobenzeno	0.0008	17	0.002
18 metolacloro	0.0054	3	0.01
19 metoxicloro	0.0239	20	0.05
20 mirex	0.0026	9	0.006
21 o,p' - DDD	0.0015	3	0.003
22 o,p' - DDE	0.0007	3	0.002
23 p,p' - DDD	0.0027	2	0.006
24 p,p' - DDE	0.0036	12	0.008
25 p,p' - DDT	0.0007	1	0.002
26 pentacloroanisole	0.0018	13	0.004
27 transnonacloro	0.0011	3	0.002

*DP - desvio padrão da concentração, calculado a partir das replicatas do menor ponto de fortificação da faixa linear de trabalho; CV (%) - coeficiente de variação; LD - limite de detecção do método em ng.mL⁻¹; **compostos considerados perdidos.

Tabela 27 – Limite de detecção do método para os agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros

Agrotóxicos SIM OF, ON e outros	*DP	CV (%)	LD ng.mL ⁻¹
1 acefato			**
2 alacloro	0.0310	6	0.07
3 ametrina	0.0232	5	0.05
4 atrazina	0.0194	6	0.04
5 bifentrina	0.0142	6	0.03
6 captana	0.0190	3	0.04
7 cipermetrina	0.0325	6	0.07
8 clorpirifós	0.0346	9	0.07
9 clorpirifós oxon	0.3900	14	0.8
10 deltametrina	0.0125	2	0.03
11 diclorvós	0.0086	3	0.02
12 dimetoato	0.0065	2	0.01
13 etiona	0.0285	6	0.06
14 fenitrotiona	0.0157	16	0.03
15 fentoato	0.0034	1	0.007
16 fenvalerato	0.0428	8	0.09
17 fosfamidona	0.5223	30	1.1
18 malationa	0.0416	5	0.09
19 metamidofós			**
20 metil azinfós	0.1606	19	0.3
21 metil paraoxona	0.0426	4	0.09
22 metil parationa	0.0167	3	0.04
23 monocrotofós	0.0663	12	0.1
24 paraoxona	0.1463	15	0.3
25 parationa (etílica)	0.1123	14	0.2
26 pendimetalina	0.0117	3	0.03
27 permetrina	0.0183	5	0.04
28 pirimetanil	0.0175	6	0.04
29 propanil	0.1817	22	0.4
30 simazina	0.0368	6	0.08
31 temefós			**
32 triazofós	0.0802	13	0.2

*DP - desvio padrão da concentração, calculado a partir das replicatas do menor ponto de fortificação da faixa linear de trabalho; CV (%) - coeficiente de variação; LD - limite de detecção do método em ng.mL⁻¹; **compostos considerados perdidos.

5.1.8 Parâmetro limite de quantificação

O limite de quantificação foi calculado para todos agrotóxicos que apresentaram recuperações entre 70 e 130 % no decorrer da faixa linear de trabalho, como definido no critério de quantificação.

O limite de quantificação para os agrotóxicos do grupo SIM OC, variaram de 0,01 a 0,05 ng.mL⁻¹, como descrito na tabela abaixo.

Tabela 28 – Limite de quantificação dos agrotóxicos do grupo SIM OC

Agrotóxicos SIM OC	*DP	CV (%)	LQ ng.mL ⁻¹
1 alfa - HCH	0.0045	9	0.05
2 gama - HCH	0.0029	5	0.03
3 heptacloro epóxido B	0.0040	3	0.04
4 o,p' - DDD	0.0015	3	0.02
5 p,p' - DDD	0.0027	2	0.03
6 p,p' - DDT	0.0007	1	0.01

*DP - desvio padrão da concentração, calculado a partir das replicatas do menor ponto de fortificação da faixa linear de trabalho; CV (%) - coeficiente de variação; LQ - limite quantificação do método em ng.mL⁻¹

O limite de quantificação calculado para os agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros, com recuperações entre 70 e 130%, é apresentado na tabela 29.

O LQ observado para a maioria dos agrotóxicos (21 compostos) deste grupo é da ordem de 0.1 a 0.8 ng.mL⁻¹. Quatro agrotóxicos apresentaram limites da ordem de 1.1 a 1.8 ng.mL⁻¹. LQ mais baixos foram observados para 2 agrotóxicos: dimetoato (0.06 ng.mL⁻¹), e fentoato (0,03 ng.mL⁻¹). O clorpirifós oxon foi o único que apresentou LQ bem acima da média dos demais compostos, de 3.9 ng.mL⁻¹.

Tabela 29 – Limite de quantificação dos agrotóxicos do grupo SIM OF, ON e outros

Agrotóxicos SIM OF, ON e outros	*DP	CV (%)	LQ ng.mL ⁻¹
7 alacloro	0.0310	6	0.3
8 ametrina	0.0232	5	0.2
9 atrazina	0.0194	6	0.2
10 bifentrina	0.0142	6	0.1
11 captana	0.0190	3	0.2
12 cipermetrina	0.0325	6	0.3
13 clorpirifós	0.0346	9	0.3
14 clorpirifós oxon	0.3900	14	3.9
15 deltametrina	0.0125	2	0.1
16 diclorvós	0.0086	3	0.1
17 dimetoato	0.0065	2	0.06
18 etiona	0.0285	6	0.3
19 fenitrotiona	0.0157	3	0.2
20 fentoato	0.0034	1	0.03
21 fenvalerato	0.0428	8	0.4
22 malationa	0.0416	5	0.4
23 metil azinfós	0.1606	19	1.6
24 metil paraoxona	0.0426	4	0.4
25 metil parationa	0.0167	3	0.2
26 monocrotofós	0.0663	12	0.7
27 paraoxona	0.1463	15	1.5
28 parationa (etílica)	0.1123	14	1.1
29 pendimetalina	0.0117	3	0.1
30 permetrina	0.0183	5	0.2
31 pirimetanil	0.0175	6	0.2
32 propanil	0.1817	22	1.8
33 simazina	0.0368	6	0.4
34 triazofós	0.0802	13	0.8

*DP - desvio padrão da concentração, calculado a partir das replicatas do menor ponto de fortificação da faixa linear de trabalho; CV (%) - coeficiente de variação; LQ - limite quantificação do método em ng.mL⁻¹

5.1.9 Controle da técnica cromatográfica

As condições cromatográficas, como sinal gerado pelo detector e tempo de retenção dos compostos estudados, em diferentes dias de trabalho, foram controladas pela adição de padrões internos (PI) no extrato final das amostras.

As tabelas 30 e 31 mostram, respectivamente, o valor médio do sinal gerado pelo detector, para os PI do grupo SIM OC (PI de OF e OC) e para os PI do grupo SIM OF, ON, e outros (PI de OF, OC e ON). Ao todo foram 35 injeções (6 pontos de fortificação, mais o branco, analisados em 5 replicatas). Os coeficientes de variação calculados ficaram entre 19 e 31%, como descrito nas tabelas.

Tabela 30 – Controle das condições cromatográficas, por PI, grupo SIM OC

SIM OC			
	Média	DP	CV (%)
PI OF	3318460	631744	19
PI OC	664515	198781	30

PI OF – padrão interno de organofosforado; **PI OC** – padrão interno de organoclorado. **Média** – média da resposta do íon alvo calculada a partir de 35 replicatas; **DP** – desvio padrão; **CV (%)** – coeficiente de variação.

Tabela 31 - Controle das condições cromatográficas, por PI, grupo SIM OF, ON e outros

SIM OF, ON e outros			
	Média	DP	CV (%)
PI OF	3274636	653023	20
PI ON	534744	125357	23
PI OC	649401	198979	31

PI OF – padrão interno de organofosforado; **PI ON** – padrão interno para organonitrogenados e outros; **PI OC** – padrão interno de organoclorado. **Média** – média da resposta do íon alvo calculada a partir de 35 replicatas; **DP** – desvio padrão; **CV (%)** – coeficiente de variação.

Uma mistura com todos os agrotóxicos estudados foi injetada sequencialmente com os extratos das amostras, com o mesmo objetivo de controlar as condições cromatográficas. O coeficiente de variação do sinal gerado pelo detector na mistura de agrotóxicos do grupo OC e do grupo OF, ON e outros, injetada em três dias diferentes, ficaram todos abaixo de 30%, variando para os compostos do grupo SIM OC, de 2 a 6%, e para os compostos do grupo SIM OF, ON e outros, de 1 a 14%.

5.2 Portaria 518 MS e Resolução CONAMA 357

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 357 define VMP para 27 agrotóxicos e 6 produtos de degradação nas águas de classe 1 e 2 e para 22 agrotóxicos e 6 produtos de degradação nas águas de classe 3. Os VMP dos agrotóxicos que constam na portaria são apresentados na tabela abaixo, juntamente com suas respectivas classes químicas.

Tabela 32 – Padrão de qualidade da água (água doce não tratada) para agrotóxicos, determinado pela Resolução CONAMA 357

Agrotóxicos	Águas de	Águas de	Classe Química
	classe 1 e 2	classe 3	
VMP (ng.mL ⁻¹)			
1 Alacloro	20		cloroacetanilida
2 Aldrin + Dieldrin	0.005	0.03	organoclorado
3 Atrazina	2	2	triazina
4 Carbaril	0.02	70	carbamato
5 Clordano (cis + trans)	0.04	0.3	organoclorado
6 2,4-D	4	30	ácid. ariloalcanóico
7 Demeton (Demeton O + S)	0.1	14	organofosforado
8 DDT (isômeros)	0.002	1	organoclorado
9 Endossulfan (α + β + sulfato)	0.056	0.22	organoclorado
10 Endrin	0.004	0.2	organoclorado
11 Glifosato	65	280	glicina substituída
12 Gution	0.005	0.005	organofosforado
13 Heptacloro + Heptacloro Epóx.	0.01	0.03	organoclorado
14 Hexaclorobenzeno	0.0065		organoclorado
15 Lindano (g-HCH)	0.02	2	organoclorado
16 Malationa	0.1	100	organofosforado
17 Metolacloro	10		cloroacetanilida
18 Metoxicloro	0.03	20	organoclorado
19 Parationa	0.04	35	organofosforado
20 Pentaclorofenol	0.009	9	organoclorado
21 Simazina	2		triazina
22 2,4,5-T	2	2	ácid. ariloalcanóico
23 Toxafeno	0.01	0.21	organoclorado**
24 2,4,5 - TP	10	10	metabólito do 2,4,5-T
25 Trifluralina	0.2		dinitroanilina

VMP – valor máximo permitido em ng.mL⁻¹ dos agrotóxicos presentes na Resolução CONAMA 357, nas águas doces de classe 1, 2 e 3. Alguns dos agrotóxicos citados não possuem VMP para águas de 3 e, portanto foram deixados em branco.

A Portaria n.º518 do Ministério da Saúde de 2004 define o padrão de potabilidade da água para consumo humano, fornecendo VMP para 24 agrotóxicos, de diferentes classes químicas e para 3 produtos de degradação de agrotóxicos, que são descritos na tabela abaixo.

Tabela 33 – Padrão de potabilidade da água para agrotóxicos, determinado pela Portaria do Ministério da Saúde n.º 518.

	Agrotóxicos	VMP ng.mL ⁻¹	Classe Química
1	Alacloro	20	cloroacetanilida
2	Aldrin e Dieldrin	0.03	organoclorado
3	Atrazina	2	triazina
4	Bentazona	300	benzotiadiazinona
5	Clordano (isômeros)	0.2	organoclorado
6	2,4 D	30	ácid. ariloalcanóico
7	DDT (isômeros)	2	organoclorado
8	Endossulfan I	20	clorociclodieno
9	Endrin	0.6	organoclorado
10	Glifosato	500	glicina substituída
11	Heptacloro e Heptacloro Epóx.	0.03	organoclorado
12	Hexaclorobenzeno	1	organoclorado
13	Lindano	2	organoclorado
14	Metolacloro	10	cloroacetanilida
15	Metoxicloro	20	organoclorado
16	Molinato	6	tiocarbamato
17	Pendimetalina	20	dinitroanilina
18	Pentaclorofenol	9	organoclorado
19	Permetrina	20	piretróide
20	Propanil	20	anilida
21	Simazina	2	triazina
22	Trifluralina	20	dinitroanilina

VMP – valor máximo permitido em ng.mL⁻¹ dos agrotóxicos presentes na Portaria 518 do MS, em água tratada destinada ao consumo humano.

O padrão de qualidade da água tratada definidos pelos países da União Européia (Younes et al., 2000) e pela Agência de Proteção Ambiental americana (EPA, 2007), é comparado, na tabela abaixo, aos valores determinados pela Portaria 518 do MS.

Tabela 34 – Comparação dos VMP de agrotóxicos, em água tratada, determinados pela Portaria 518, e os VMP correspondentes nas diretrizes da EPA e da União Européia

Agrotóxicos	Portaria 518	EPA	União Européia
	VMP (ng.mL ⁻¹)		
Alacloro	20	2	0.1
Aldrin e Dieldrin	0.03		0.03
Atrazina	2	3	0.1
Bentazona	300		0.1
Clordano (isômeros)	0.2	2	0.1
2,4 D	30	7	0.1
DDT (isômeros)	2		0.1
Endossulfan I	20		0.1
Endrin	0.6	2	0.1
Glifosato	500	700	0.1
Heptacloro	0.03	0.4	0.03
Heptacloro epóxido	0.03	0.2	0.03
Hexaclorobenzeno	1	1	0.1
Lindano	2	0.2	0.1
Metolacloro	10		0.1
Metoxicloro	20	40	0.1
Molinato	6		0.1
Pendimetalina	20		0.1
Pentaclorofenol	9	1	0.1
Permetrina	20		0.1
Propanil	20		0.1
Simazina	2	4	0.1
Trifluralina	20		0.1

VMP – valor máximo permitido em ng.mL⁻¹ dos agrotóxicos presentes na Portaria 518 do MS, e os VMP para estes nas diretrizes da EPA e da UE. Alguns dos agrotóxicos não possuem VMP correspondentes na EPA e, portanto foram deixados em branco.

5.3 Resultados da Amostragem de campo

Os resultados apresentados abaixo foram obtidos no trabalho de campo realizado no Município de Paty do Alferes, durante os meses de outubro de 2007 a janeiro de 2008, onde 13 propriedades agrícolas foram visitadas e 40 agricultores ao todo foram entrevistados.

5.3.1 Perfil sócio-econômico, e práticas de trabalho dos agricultores

Dos 40 trabalhadores agrícolas entrevistados 39 (97.5%) eram do sexo masculino. As idades variaram de 16 a 65 anos, sendo que a maioria (52.5%) tinha entre 25 e 50 anos. No que diz respeito à relação de trabalho, 70% relataram ser meeiros, e a maioria (40%) trabalha a mais de 20 anos na agricultura.

A jornada de trabalho para a maioria destes trabalhadores (70%) é de 8 a 12 horas, e até 4 horas podem ser gastas na aplicação de agrotóxicos. Os rendimentos mensais com a lavoura são baixos e 27 dos 40 entrevistados ganham menos de 500 reais por mês. Os níveis de escolaridade entre estes trabalhadores também são baixos, sendo que a maioria (52.5%) frequentou a escola por no máximo 4 anos.

O abastecimento de água nos domicílios dos agricultores entrevistados é em sua maioria (50%) oriunda de poços rasos, e 25 % já possuem água encanada, fornecida pela CEDAE.

Estas informações relatadas acima que descrevem o perfil social e econômico dos agricultores entrevistados estão descritas na tabela 35 apresentada na sequência.

Tabela 35 – Características sócio-econômicas

	n	%
Sexo		
masculino	39	97.5
feminino	1	2.5
Idade		
< 25	11	27.5
≥ 25 e ≤ 50	21	52.5
> 50	8	20
Relação de trabalho		
proprietários	12	30
meeiros	28	70
Anos trabalhando na agricultura		
1 - 5	5	12.5
6 - 10	7	17.5
11 - 15	4	10
16 - 20	8	20
>20	16	40
Horas de trabalho diária		
< 6	2	5
6 - 8	8	20
8 -12	30	75
Horas gastas na aplicação de agrotóxico *		
1 - 2	20	55.6
3 - 4	16	44.4
*pergunta aplicada somente para aqueles que aplicam (n=36).		
Renda mensal		
300 a < 500	27	67.5
500 a 700	4	10
>700 a < 1000	7	17.5
> 1000	2	5
Nível educacional em anos		
analfabeto	2	5
até 4 anos	21	52.5
> 4 a < 8 anos	15	37.5
acima de 8 anos	4	10
Origem da água usada para beber em casa		
poço	20	50
CEDAE	10	25
fonte de água natural	7	17.5
não responderam	3	7.5

5.3.2 Práticas agrícolas

A indicação de qual agrotóxico usar é feita em sua maioria (50%) pelos vendedores do estabelecimento comercial de agroquímicos, enquanto a orientação de como usar o agrotóxico e o cálculo da dosagem é feita na maioria das vezes (45 e 42.5 % respectivamente) pelo proprietário da lavoura. A maioria dos agricultores entrevistados (52.5%) relatou nunca ter lido o rótulo das embalagens de agrotóxicos.

A tabela abaixo apresenta as informações obtidas junto aos agricultores em relação às orientações sobre o uso de agrotóxicos.

Tabela 36 – Informações a respeito de orientações sobre o uso de agrotóxicos

	n	%
Quem indica qual agrotóxico usar		
vendedor casa de vendas	20	50
agrônomo e/ou outro agricultor	8	20
agrônomo da casa de vendas	7	17.5
vendedor ou agrônomo da casa de vendas	2	5
proprietário ou agrônomo da casa de vendas	1	2.5
proprietário	1	2.5
não responderam	1	2.5
Quem dá orientação de como usar de agrotóxico		
proprietário da lavoura	18	45
vendedor da casa de vendas	10	25
agrônomo da casa de vendas	4	10
parente	5	12.5
lê no rótulo	1	2.5
não responderam	2	5
Quem recomenda o cálculo da dosagem do agrotóxico		
proprietário da lavoura	17	42.5
vendedor da casa de vendas	7	17.5
agrônomo da casa de vendas	7	17.5
ele próprio	1	2.5
lê no rótulo	5	12.5
depende (vendedor, rótulo, agrônomo)	2	5
não responderam	1	2.5
Lê o rótulo da embalagem de agrotóxico		
nunca	21	52.5
as vezes	9	22.5
frequentemente	9	22.5
não responderam	1	2.5

Dos 40 agricultores entrevistados 38 (95%) relataram trabalhar com agrotóxico seja aplicando e/ou preparando a calda para aplicação. Destes, a maioria (73.7%) diz não ter medo de trabalhar com agrotóxico, e 60.5% não utilizam nenhuma prática para diminuir o uso de agrotóxico na lavoura, no entanto, praticamente todos os agricultores (exceto 1) acreditam que os agrotóxicos fazem mal a saúde.

Quando questionados sobre a utilização de práticas para diminuir o uso de agrotóxicos, 15 agricultores (39.5%) relataram o uso de alguma prática, sendo que 7 destes dizem fazer manejo integrado de pragas (MIP), uma prática que consiste basicamente em inspecionar um percentual da lavoura para verificar a presença de insetos vetores de viroses, como tripses, pulgões e mosca-branca. A contagem dos insetos ou ovos de broca-pequena e de traça, encontradas na plantação, serve de base para saber se foi atingido o nível de ação, ou seja, o momento de se realizar uma pulverização com agrotóxicos. Estes 7 agricultores são todos de uma mesma propriedade, e nenhuma outra propriedade agrícola visitada relatou este tipo de prática. Outras práticas citadas para diminuir o uso de agrotóxico foram: uso de lâmpadas para atrair insetos (4 agricultores utilizam esta prática), como mostrado na figura 4; e plantio de fileiras de pés de milho, nas extremidades da lavoura, para servir como barreira física contra entrada de insetos, relatada por 3 agricultores.



Figura 4 – Lâmpadas colocadas nas lavouras para atrair insetos

A tabela a abaixo mostra as informações sobre o uso de agrotóxicos e noções de perigo relatada pelos agricultores, em relação ao uso destes produtos.

Tabela 37 – Uso de agrotóxicos e noções de perigo

	n	%
Trabalha aplicando e/ou preparando calda de agrotóxico		
sim	38	95
não	2	5
Tem medo de aplicar e /ou preparar calda de agrotóxico *		
sim	10	26.3
não	28	73.7
*pergunta aplicada somente para aqueles que trabalham com agrotóxico (n=38)		
Utiliza prática para diminuir uso de agrotóxico *		
sim	15	39.5
não	23	60.5
*pergunta aplicada somente para aqueles que trabalham com agrotóxico (n=38)		
Acredita que o agrotóxico faz mal a saúde		
sim	39	97.5
não	1	2.5
Quais práticas utiliza para diminuir o uso de agrotóxico *		
manejo integrado de pragas (MIP)	7	46.7
lâmpada para atrair insetos	4	26.7
planta milho (barreira física)	3	20.0
usa esterco de boi e galinha, sabão em pó	1	6.7
*pergunta aplicada somente para aqueles que dizem utilizar prática para diminuir o uso de agrotóxico (n=15)		

Algumas perguntas foram feitas aos agricultores em relação à lavagem de equipamentos usados para aplicar e/ou preparar agrotóxicos e o destino das águas contaminadas por agrotóxicos e das embalagens vazias destes produtos. Dos 40 agricultores entrevistados, 50% relataram lavar os equipamentos na própria lavoura, e dos 25 agricultores que dizem lavar os equipamentos, 76% diz que a água de lavagem é jogada diretamente no chão da lavoura.

A distância média das propriedades agrícolas visitadas a corpos d'água é de mais de 30 metros (70%). E 62.5% dos agricultores dizem entregar as embalagens vazias de agrotóxicos na central de recolhimento de embalagens vazias localizada no bairro de Barro Branco.

A tabela 38 apresenta estas informações descritas acima que estão relacionadas à contaminação ambiental por agrotóxicos.

Tabela 38 – Questões relacionadas à contaminação ambiental por agrotóxicos

	n	%
Local de lavagem dos equipamentos		
lavoura	20	50
tanque próprio para lavar equipamentos	5	12.5
não lava	12	30
não sabe	3	7.5
Destino da água de lavagem *		
joga no chão	19	76
reaproveita	3	12
outros	3	12
*pergunta aplicada somente para aqueles que lavam os equipamentos (n=25)		
Distância da lavoura em relação a rios e corpos d'água		
mais de 30 m	28	70
menos de 30 m	12	30
Destino das embalagens vazias		
local de recolhimento de embalagem vazias	25	62.5
entrega na casa vendas	5	12.5
queima	4	10
proprietário recolhe	2	5
não sabe	4	10

5.3.3 Agrotóxicos mais utilizados nas culturas de tomate e pimentão

A tabela 39 apresentada abaixo mostra os 10 agrotóxicos mais citados pelos agricultores de tomate e pimentão, que foram as culturas identificadas como mais expressivas em Paty do Alferes. Muitos agricultores não souberam informar quais agrotóxicos eram utilizados uma vez que o proprietário da lavoura era quem comprava e preparava a calda para pulverização da lavoura. Os agricultores citaram as marcas comerciais, e as demais informações contidas na tabela foram obtidas através do Sistema de Informação sobre agrotóxico da Anvisa (SIA, 2007).

Agrotóxicos de classe I (toxicológica ou ambiental) como o metamidofós e a deltametrina, ainda são muito citados entre os agricultores. Entretanto, das 5 casas de vendas pesquisadas, nenhum vendedor entrevistado citou o metamidofós como agrotóxico mais vendido para agricultores da região.

Tabela 39 – Dez agrotóxicos mais citados pelos agricultores das culturas de tomate e pimentão de Paty do Alferes

Marca	nº	Ingrediente ativo	Classe toxicológica	Classe ambiental	Emprego	Classe química
Vertimec	15	abamectina	III	II	acaricida, inseticida	avermectina
Dithane	10	mancozebe	III	II	fungicida	ditiocarbamato
Tamaron	8	metamidofós	I	III	acaricida, inseticida	organofosforado
Lorsban	8	clorpirifós	II	II	acaricida, inseticida	organofosforado
Manzate	8	mancozeb	III	II	acaricida, fungicida	ditiocarbamato
Orthocide	7	captan	III	*	acaricida, fungicida	dicarboximida
Ridomil	5	metalaxil + mancozebe	III	II	fungicida	acilalaninato + ditiocarbamato
Decis	5	deltametrina	III	I	inseticida	piretróide
Sulmition	5	fenitrotiona	II	II	inseticida	organofosforado
Pirate	5	clorfenapir	III	II	acaricida, inseticida	análogo de pirazol

Marca - nome comercial do produto; nº - número de vezes que o produto foi citado; **Classe toxicológica** – de acordo com SIA, 2007; **Classe ambiental** – de acordo com SIA, 2007; **Emprego** – tipo de praga que se destina a controlar ou eliminar; **Classe química** – de acordo com SIA, 2007. * - Registro Decreto 24.114/34.

5.3.4 Análise das águas (tratadas e da captação) da ETA do Distrito de Avelar

Não houve detecção de agrotóxicos nas amostras de água analisadas, tanto da estação de tratamento (água tratada) quanto da captação (água bruta), coletadas no período de outubro de 2007 a janeiro de 2008.

6 DISCUSSÃO

6.1 Considerações sobre a Validação do método CG-EM

O Sistema Integrado de Informação sobre agrotóxicos (SIA, 2007) fornece dados sobre o processo de análise técnica e registro de agrotóxicos na ANVISA, IBAMA e Ministério da Agricultura e Meio Ambiente, e somente para a cultura do tomate existem 136 ingredientes ativos registrados, distribuídos em 265 produtos formulados. Além dessa variedade de produtos permitidos para uma única cultura, deve haver ainda a preocupação com a utilização de agrotóxicos não recomendados para a cultura praticada.

Tendo em vista a grande variedade de agrotóxicos utilizados na agricultura, (Soares et al., 2003; Faria et al., 2004) se faz necessária a utilização de métodos multi-resíduos que permitam a análise de dezenas de agrotóxicos simultaneamente. A validação de métodos analíticos de uma maneira geral, é muito trabalhosa, não só pelo grande número de etapas a serem realizadas, mas também pela necessidade de se ajustar os parâmetros da técnica simultaneamente, para os diferentes agrotóxicos que possuem peculiaridades que variam de acordo com a classe química.

Dos 59 agrotóxicos estudados 5 não puderam ser avaliados. Destes 5, 3 apresentaram problemas na análise cromatográfica, como é o caso do organoclorado endrin, e dos organofosforados acefato e metamidofós. Para estes compostos obteve-se *Q* valores satisfatórios nos pontos da curva de calibração do equipamento, porém na análise das recuperações os *Q* valores não foram satisfatórios para nenhum ponto de fortificação. Isto ocorreu certamente devido a interferências da matriz (água), demonstrando que os íons escolhidos para o monitoramento seletivo, com objetivo de identificar estes compostos, não possuíam especificidade.

Foi observado que estes compostos possuíam, para uma dada concentração, respostas de menor abundância quando comparadas com as respostas dos outros agrotóxicos estudados. Mesmo nas etapas de calibração do equipamento estes compostos já apresentavam problemas, com respostas insatisfatórias para concentrações mais baixas, sinalizando que dificilmente seriam recuperados com sucesso durante os experimentos de fortificação. É, portanto, necessária uma análise separada destes compostos, em faixas de concentrações maiores, para que se possa obter recuperações satisfatórias e assim realizar a determinação destes agrotóxicos em água, uma vez que o endrin é um dos agrotóxicos que devem obrigatoriamente ser monitorados em água tratada para consumo humano, e o acefato e o metamido-

fós por serem agrotóxicos citados como utilizados pelos agricultores na cultura do tomate em Paty do Alferes.

Aldrin e temefós, também dados como perdidos, apresentaram respostas satisfatórias na curva de calibração do equipamento, mesmo para os pontos de menor concentração. Para o aldrin, não se obteve resposta nos pontos de fortificação com concentrações mais baixas, entretanto, nos pontos 5 e 6 de fortificação já se podia obter resposta com *Q valor* satisfatório. O temefós não apresentou registro cromatográfico para nenhum dos 6 pontos de fortificação. Concluiu-se, que para estes o problema não estava na seleção dos íons específicos, uma vez que nas concentrações mais baixas não houve registro de sinal. Se os íons escolhidos não fossem específicos, se teria resposta com *Q valor* insatisfatório gerado pela leitura de íons de interferentes. Portanto, para estes compostos somente é preciso que se trabalhe em faixas de concentrações maiores.

Oito do total de agrotóxicos estudados foram classificados como fora da faixa de qualificação e/ ou quantificação por obterem recuperações extremamente altas ou extremamente baixas. As recuperações extremamente altas possivelmente estão relacionadas a efeitos de matriz, enquanto as recuperações muito baixas devem-se a não aderência destes compostos na resina da coluna, durante a passagem da água na extração em fase sólida, ou a não dessorção destes agrotóxicos da resina. Uma terceira possibilidade é que estes compostos foram perdidos durante o processo de concentração em atmosfera de nitrogênio.

Uma outra observação importante é que para todos os oito agrotóxicos relatados, as recuperações médias para cada ponto de fortificação foram diminuindo progressivamente nos de menor concentração para os pontos de maior concentração. Este é o caso do p,p' – DDE que começa com recuperação de 47.9% no ponto de menor concentração da fortificação (ponto 2), e cai progressivamente para 28.7% (ponto 3), 18.7% (ponto 4), 13.5% (ponto 5) e 9.4% (ponto 6). Esta perda na recuperação parece estar relacionada com a saturação da coluna, uma vez que 59 agrotóxicos estão sendo analisados simultaneamente.

Todos os oito agrotóxicos que tiveram recuperações extremas são da classe dos organoclorados, sugerindo que algum fator em comum para todos estes compostos deve estar impedindo a eficiência da análise. Novos testes, como misturas de solventes e etapa de concentração, serão realizados para tentar identificar qual

é a etapa limitante que está impedindo a recuperação com eficiência destes agrotóxicos.

Para a maioria dos agrotóxicos estudados, que contabilizam 34 (57.6%), as recuperações ficaram entre 70 e 130% de acordo com a EPA que estipula recuperações nesta faixa como aceitáveis (Azevedo et al., 2000), podendo desta forma além de qualificados ser também quantificados. Os íons monitorados indicaram bom sinal permitindo a qualificação dos compostos. As curvas de calibração construídas foram lineares na faixa de interesse para todos os compostos com coeficientes de correlação acima de 0.99, indicando uma boa performance do método. Os espectros de massas permitiram a identificação dos agrotóxicos.

Como descrito na figura 3, os agrotóxicos que obtiveram recuperações entre 40 e 70% e entre 130 a 160% foram classificados como qualificáveis. Assim 12 agrotóxicos que, embora não possam ser quantificados, podem ser qualificados em amostras de água. Ao todo se pode então realizar a detecção de 46 agrotóxicos de diferentes classes, entre quantificáveis e/ou qualificáveis. Destes 46 agrotóxicos, 17 são da classe química dos organoclorados (incluindo o alacloro que é uma clo-roacetanilida), 17 da classe dos organofosforados, 5 são piretróides e 7 são de outras classes.

Para os compostos clorados, os limites de detecção para a maioria destes agrotóxicos ficaram na faixa de $0.002 - 0.008 \text{ ng.mL}^{-1}$, um resultado muito satisfatório levando-se em conta os Valores Máximos Permitidos mais restritivos de alguns organoclorados determinados na Portaria 518 MS, e na norma da União Européia que é de 0.03 ng.mL^{-1} para os compostos heptacloro e heptacloro epóxido. O mesmo observa-se nas diretrizes da EPA com limite de 0.02 ng.mL^{-1} para o lindano (gama-HCH).

Os limites de detecção para a maioria dos agrotóxicos da classe dos organofosforados, para os piretróides e para os agrotóxicos de outras classes ficaram na faixa de 0.01 a 0.09 ng.mL^{-1} . Azevedo e colaboradores (2000) também descreveram limites de detecção que variaram de 0.01 a 0.06 ng.mL^{-1} , para agrotóxicos destas classes, em análises multi-resíduos, realizadas em águas superficiais de Portugal, utilizando EFS e CG-EM.

Os limites de detecção encontrados para 46 agrotóxicos foram suficientemente bons para análise de resíduos a nível de traços.

6.2 Considerações sobre a Portaria 518 do MS e Resolução CONAMA 357

A Portaria 518 e a Resolução CONAMA 357 apresentam limitações quanto ao número de agrotóxicos analisados, que é muito inferior ao número de ingredientes ativos disponíveis para o preparo de formulações comerciais (cerca de 300 ingredientes ativos) (Meyer et al., 2003). Os inseticidas da classe dos organofosforados, carbamatos e piretróides não foram amplamente abrangidos, embora a Portaria 518 recomende a determinação da atividade da enzima acetilcolinesterase para avaliar a presença destes inseticidas na água. Esta recomendação não consta na Resolução CONAMA 357, que prevê VMP para apenas 5 OFs (sendo 1 metabólito) e 1 carbamato. VMP para piretróides são previstos apenas na Portaria 518 e somente para um composto.

Os grupos químicos de grande toxicidade a saúde também necessitam de maior abrangência, como é o caso dos OFs acima citados. Não há referências a observância das demandas de uso regional, uma carência, pois a escolha do agrotóxico depende de diversos fatores, que vão desde a cultura plantada até costumes locais. O organofosforado metamidofós, por exemplo, classificado como extremamente tóxico pela OMS, tem seu uso relatado nas lavouras de tomate do município de Paty do Alferes. Soares et al., em seu estudo realizado em 9 municípios do estado de Minas Gerais entre os anos 1991 a 2002, relatou que 530 (49.8%) dos 1064 agricultores entrevistados descreveram o tamaron (marca comercial do metamidofós) como agrotóxico mais utilizado.

Delgado et al. também relatou como preocupante o uso freqüente do metamidofós por agricultores de Paty do Alferes, e descreveu ainda um fato alarmante de que 8 dos 10 agrotóxicos descritos como mais utilizados na região eram de classificação I, altamente tóxico (OMS) e que nenhum agricultor afirmou utilizar agrotóxicos considerados praticamente não tóxicos.

A Lei dos Agrotóxicos (1989) estabeleceu mecanismos que favorece o registro de produtos menos perigosos, de modo que se esperava uma tendência de utilização de produtos agrícolas de classe de menor periculosidade ao invés de produtos altamente perigosos. Entretanto, 11 anos depois do estudo realizado por Delgado em Paty do Alferes, e 18 anos depois da promulgação da Lei dos Agrotóxi-

cos, o metamidofós ainda é citado como agrotóxico utilizado na lavoura do tomate. Alguns agricultores neste presente estudo, mesmo parecendo saber da toxicidade do produto (descreviam como “muito forte”), afirmavam que “em alguns momentos só ele resolvia o problema” (referindo-se aos insetos).

Na figura 5 que mostra embalagens vazias de agrotóxicos reunidas na lavoura, pode-se observar embalagens com rótulos de cor vermelha que caracteriza produtos da classe I (extremamente tóxicos), produtos de rótulo amarelo da classe II (altamente tóxico), embalagens com rótulo azul, que são de classe III (moderadamente tóxicos) e nenhum produto de rótulo verde, que são os de classe IV (pouco tóxicos).



Figura 5 – Fotos de embalagens vazias de agrotóxico tiradas durante visita às lavouras para a avaliação dos processos de trabalho

Garcia et al. (2005) explica que embora a Lei dos Agrotóxicos (1989) estabeleça mecanismos que deveriam favorecer o registro de produtos de menor impacto à saúde e ao ambiente, não foram obtidos avanços expressivos em relação ao perfil da classificação toxicológica do conjunto de agrotóxicos registrados. E relata ainda que isto se deva tanto à permanência de registros anteriores a lei, quanto à continuidade de elevadas proporções de registros nas classes de maior periculosidade.

A deltametrina, um piretróide classificado como produto altamente perigoso ao ambiente (SIA, 2007), é citada como um dos agrotóxicos mais vendidos em Paty do Alferes, e no entanto, nem este produto, nem o metamidofós possuem VMP previstos na Portaria 518 ou na Resolução CONAMA 357.

A EPA define padrões de qualidade para água potável (EPA, 2007), e dentre os agrotóxicos definidos, 13 são comuns aos da Portaria 518 como descrito na tabela 34, sendo que 4 destes compostos possuem VMP mais altos (mais permissivos) em relação aos da EPA, 7 possuem VMP mais baixos, e 2 são semelhantes em ambas as normas.

Entre os compostos que possuem VMP mais permissivos, se destacam o alacloro e o pentaclorofenol, agrotóxicos classificados como prováveis carcinógenos em humanos (EPA, 2006), e que possuem VMP cerca de 10 vezes os níveis determinados pela EPA.

Nos países da União Européia (UE) o nível individual de agrotóxicos na água não deve exceder $0,1 \text{ ng.mL}^{-1}$, a exceção do aldrin, dieldrin, heptacloro e heptacloro epóxido cujos valores são mais restritivos, $0,03 \text{ ng.mL}^{-1}$, como os da Portaria 518. Entretanto todos os demais VMP são maiores que $0,1 \text{ ng.mL}^{-1}$ (tabela 34), destacando-se novamente o alacloro e o pentaclorofenol com VMP 200 e 90 vezes, respectivamente, superiores a $0,1 \text{ ng.mL}^{-1}$. As VMP da bentazona e do glifosato também são absurdamente superiores os da UE, sendo de 3000 e 5000 vezes respectivamente. Além disso, a Norma da UE ao contrário da Portaria 518 estabelece limites para o somatório de agrotóxicos, que não deve exceder $0,5 \text{ ng.mL}^{-1}$, uma determinação importante, uma vez que sabemos que diversos agrotóxicos estão presentes simultaneamente no ambiente.

6.3 Considerações sobre o perfil sócio-econômico e práticas de trabalho

Dos trabalhadores agrícolas entrevistados neste estudo 97,5% (39) eram do sexo masculino. Delgado et al. em um estudo realizado em 1997 também no município de Paty do Alferes entrevistou 55 trabalhadores rurais, sendo 52 homens (94,5%) Soares et al. (2003) e Waichman et al. (2006) também relataram que mais de 90% da população estudada era do sexo masculino.

Pode-se perceber durante este estudo que de fato a presença de mulheres na lavoura era muito inferior ao de homens. Apenas uma entrevistada foi do sexo feminino e estava trabalhando na colheita, tendo informado não trabalhar com agrotóxico, pois este trabalho era realizado por homens. Em regiões onde a agricultura é de caráter familiar, as mulheres têm uma maior participação como relatado no estudo da Peres et al. (2004), realizado em uma comunidade agrícola do município de Nova Friburgo, região serrana do RJ, onde as mulheres ajudam os maridos na pulverização de agrotóxicos puxando as mangueiras, no caso, de pulverizadores mecânicos, ou abastecendo os pulverizados “costais” (manuais).

Mesmo as mulheres que não trabalham na agricultura não estão livres da exposição a agrotóxicos, uma vez que alguns agricultores neste estudo relataram que as roupas usadas durante a aplicação são levadas para casa onde são lavadas pelas esposas.

A idade média dos trabalhadores na região é de 35 anos, e a maioria tinha entre 25 e 50 anos (52,5%). Outros estudos realizados entre agricultores encontraram faixa de idade semelhante (Soares et al., 2003; Delgado et al., 2004; Faria et al., 2004; Waichman et al., 2006). Dos agricultores entrevistados com menos de 25 anos (11), alguns trabalham e estudam no período da tarde ou da noite, mas a maioria não freqüentava mais a escola, embora esses agricultores jovens fossem os que possuíam maior nível de escolaridade.

Pode-se observar entre os entrevistados que a agricultura não é mais uma tradição familiar passada para os filhos como uma herança positiva, mas sim uma maneira de “ganhar” dinheiro enquanto não há possibilidade de trabalho em outra

profissão. Muitos agricultores lamentaram o preço de venda da caixa de tomate e pimentão e as perdas freqüentes na lavoura.

Desde pequenos proprietários que cultivam suas terras sozinhos, até grandes donos de terras que contavam com dezenas de meeiros, as reclamações estavam sempre relacionadas à grande exigência do mercado que só aceitava frutos muito grandes (principalmente em relação ao tomate) e a diminuição da produtividade de uma maneira geral. A figura 6 mostra a triste realidade de muitos agricultores que se vêem obrigados a abandonar milhares de tomates nos pés por não estarem dentro dos padrões exigidos no mercado.

Ramalho et al. (2000) realizou um estudo em 1996 na microbacia de Caetés, no município de Paty do Alferes (um estudo sobre a contaminação desta bacia por metais pesados pelo uso de agroquímicos) e relatou que, de fato, a produção agrícola vem decrescendo e citou como principais fatores o desmatamento ocorrido no decorrer dos anos; a realização das práticas agrícolas em encostas com alta declividade e o uso indiscriminado de agrotóxicos que contribuíram para o desequilíbrio do ecossistema, aumentando a incidência de pragas e de doenças.



Figura 6 – Foto tirada em uma lavoura, onde milhares de tomates foram abandonados nos pés por estarem fora dos padrões exigidos pelo mercado

Ferreira et al. (2006) descrevem também a utilização de agrotóxicos e a mecanização da lavoura como promotores do aumento da degradação do solo, diminuição da fertilidade e maior infestação de pragas, gerando um ciclo vicioso: uso de agrotóxicos, aumento das pragas, e conseqüente aumento do uso de agrotóxicos.

Mais de 10 anos depois do estudo realizado por Ramalho et al. (2000), essa situação se agravou e centenas de quilos, principalmente de tomate, são perdidos a cada colheita no município de Paty do Alferes como relatado pelos agricultores locais.

Essa situação tem reflexo direto na renda mensal dos trabalhadores entrevistados, que não chega a R\$500,00 para a maioria deles (67,5%). Apenas dois dos 40 trabalhadores disseram ter renda mensal acima de R\$1.000,00. Um deles é o maior produtor de tomate do município de Paty do Alferes e o outro é um agricultor aposentado pelo INSS por outra profissão que, aos 65 anos resolveu trabalhar na lavoura para completar a renda familiar. Mas se considerarmos só os ganhos com agricultura ele também estaria atrelado à maioria, recebendo menos de R\$500,00 por mês.

Em relação à jornada de trabalho, a maioria dos agricultores entrevistados (70%) trabalha de oito a doze horas por dia. Em um estudo epidemiológico de delineamento transversal, realizado em 2004 em 2 municípios da Serra Gaúcha, Faria e colaboradores (2004) encontraram através da regressão de Poisson, que quanto maior a jornada de trabalho agrícola seja na safra ou fora dela, maior a exposição a agrotóxicos ($p < 0,01$). Um fato preocupante, ainda mais quando se leva em consideração que a maior parte dos trabalhadores deste estudo (40%) trabalha a mais de 20 anos na agricultura expondo-se com freqüência a agrotóxicos.

Delgado e colaboradores (2004) encontraram que 67,3% dos trabalhadores agrícolas entrevistados no município de Paty também trabalhavam a mais de 20 anos na agricultura. Waichman e colaboradores (2006) em seu estudo realizado com agricultores da Amazônia entre os anos de 2000 até 2001, relataram que ape-

nas 3,9% (3) dos entrevistados trabalhavam a mais de 20 anos na agricultura, sendo que a maioria, 52,6% (40) trabalhava entre 6 e 10 anos.

Embora essas diferenças em relação ao tempo de trabalho na lavoura sejam grandes, não é surpreendente, uma vez que Paty do Alferes tem uma tradição agrícola de mais de 200 anos (Ramalho et al., 2000).

Ainda na jornada de trabalho, de uma a quatro horas por dia são gastas na aplicação de agrotóxicos e, em média, leva-se 2,4 horas/dia (DP = 0,76) na aplicação de agrotóxicos na lavoura. Soares et al. (2003) encontraram médias de horas de trabalho de agrotóxicos / dia de 3,6, mas, com desvio padrão da ordem de 2,46.

Os níveis de escolaridade referidos entre os trabalhadores entrevistados neste estudo são baixos, e 52,15% freqüentaram escola por no máximo 4 anos. Outros estudos (Soares et al., 2003; Delgado et al., 2004; Faria et al., 2004; Waichman et al., 2006) também relataram baixos índices de escolaridade entre os agricultores.

Waichman et al. (2006) estudaram a associação entre nível educacional e a leitura voluntária do rótulo do produto, e observou que esta não está associada ao nível educacional, visto que até mesmo os agricultores com mais anos de estudo não liam o rótulo dos produtos antes do uso. E descreve que a principal limitação quanto a leitura dos rótulos seria a utilização de termos técnicos, a falta de clareza nas informações e o uso de letras miúdas que dificultam a leitura. Esta é uma constatação preocupante uma vez que a capacidade de leitura do rótulo é condição imprescindível para boas práticas agrícolas. Coutinho et al. (2003) em um estudo realizado no município de Paty do Alferes, no ano de 1994, já alertavam para o fato de que a leitura dos rótulos e a compreensão dos procedimentos de preparação e utilização de agrotóxicos seriam condições indispensáveis para o manejo e a aplicação destes produtos de forma correta, mitigando assim os possíveis danos à saúde e ao ambiente decorrentes do uso destes produtos.

Neste estudo, a maioria dos trabalhadores entrevistados 52,5% (21) relatou nunca ter lido o rótulo das embalagens de agrotóxicos, o que de certa forma explica o fato de 77,5% (31) utilizarem para o cálculo da dosagem de agrotóxico usada

na preparação da calda, a recomendação ou do proprietário da lavoura (42,5%), ou do agrônomo da casa de vendas (17,5%), ou do próprio vendedor da casa de vendas (17,5%).

A indicação de qual agrotóxico usar e a orientação de como utilizar o agrotóxico, na maioria das vezes é fornecida pelo vendedor da casa de vendas (50%) e pelo proprietário da lavoura (45%).

Soares et al. (2003) entrevistaram 1064 trabalhadores, de nove municípios do estado de Minas Gerais, para caracterizar o processo do trabalho rural e, por meio de uma regressão logística observou que “ser orientado pelo vendedor” era um dos fatores de risco associados aos casos de intoxicação por agrotóxicos dos grupos organofosforados e carbamatos.

O fato dos agricultores não terem uma orientação especializada gera, além de efeitos nocivos à saúde (como relatado por Soares et al., 2003) uma tendência ao descuido em relação à contaminação ambiental, visto que os agricultores não têm conhecimento da periculosidade e dos riscos envolvidos no trabalho com agrotóxicos. Isso é refletido de forma direta no modo como eles tratam os resíduos destes produtos, como por exemplo, o destino da água de lavagem dos equipamentos. Dentre os entrevistados que lavam os equipamentos, 76% (19) relatam que a água de lavagem é descartada diretamente no chão da lavoura e apenas 12% (3) deles dizem reaproveitar a água para uma próxima aplicação. No estudo de Wai-chman e colaboradores (2006) 84% dos trabalhadores lavavam os equipamentos na beira do rio antes e depois das aplicações.

Quanto ao destino das embalagens vazias, Delgado et al. (2004), em estudo realizado no ano de 1997, no município de Paty do Alferes, verificou que não existia uma prática única quanto ao descarte das embalagens de agrotóxicos, e que muitas vezes eram descartadas de maneira inadequada (enterradas, deixadas na própria lavoura, jogadas na mata) contribuindo desta forma para contaminação ambiental.

Um perfil bem diferente foi observado no presente estudo onde 62,5% (25) dos entrevistados relataram devolver as embalagens na central de recolhimento de

embalagens vazias, localizada no bairro de Barro Branco. Entretanto em uma visita feita a esta central pode-se observar pelo relato da técnica responsável pelo cadastramento dos agricultores e recebimento das embalagens, que existe uma tendência em relatar a devolução das mesmas, uma vez que é bem difundida na cidade a existência desse estabelecimento, mas poucos agricultores devolvem regularmente as embalagens, e apenas 40 trabalhadores estão cadastrados no sistema. Ainda segundo relato da técnica, apenas uma vez por mês algum agricultor vai até a central devolver embalagens vazias de agrotóxicos.

A figura 6 mostra o local, na central de recolhimento de embalagens vazias, onde as embalagens de agrotóxicos são separadas por tipo (galão, lata, litro, papelão) e prensadas para serem encaminhadas a reciclagem.



Figura 7 – Central de recolhimento de embalagens vazias de agrotóxicos de Paty do Alferes

Em relação à utilização de agrotóxicos na lavoura, 38 (95%) dos 40 entrevistados relataram trabalhar com agrotóxico seja aplicando o produto ou preparando a calda e 73,7% destes afirmam não ter medo de trabalhar com agrotóxicos, embora 97,5% (39) acreditam que o agrotóxico faz mal a saúde. No estudo de Waichman e colaboradores (2006), 83,2% dos agricultores não sabiam que existe risco ao ambiente e ao ser humano no que diz respeito ao uso de agrotóxicos.

Mesmo que a grande maioria dos agricultores deste estudo afirme ter idéia da nocividade destes produtos, 60,5% (23) não utilizam nenhuma prática para di-

minuir o uso de agrotóxicos. Apenas 15 trabalhadores relataram utilizar alguma prática com este objetivo, e destas, a mais interessante é o manejo integrado de pragas (MIP), uma técnica que tem se mostrado eficaz segundo descrição do proprietário da lavoura onde 7 meeiros relataram uso da técnica em questão. O manejo integrado de pragas devia ser encorajado na região pelas Secretarias de Agricultura e de Meio Ambiente do município, tendo em vista que um dos principais objetivos e benefícios desta prática é a redução do emprego de agrotóxicos na lavoura.

6.4 Considerações sobre a análise de agrotóxico nas amostras de água

Muitos autores têm relatado a contaminação de águas subterrâneas e superficiais por agrotóxicos utilizados na agricultura (Badach et al., 2000; Younes et al.; 2000; Quintana et al., 2001; Palma et al., 2004; Claver et al., 2006; Konstantinou et al., 2006; Maloschik et al., 2006; Veiga et al., 2006). De modo geral estes produtos contaminam águas devido a processos como erosão do solo, lixiviação, resíduos de embalagens vazias, lavagens de equipamentos de aplicação e até mesmo de efluentes de indústrias de agrotóxicos (Ferreira et al., 2006).

Esforços significativos têm sido dedicados para compreender o transporte e destino de agrotóxicos no ambiente.

Os fatores que influenciam a dinâmica destes produtos no ambiente são dependentes também das características químicas destes compostos, da composição do solo (quantidade de carbono, pH, tipo de solo etc.) e das condições climáticas.

A EPA estabelece alguns critérios de “*screening*” para avaliação dos riscos de contaminação de águas superficiais e subterrâneas, como solubilidade em água (>30 mg/L), coeficiente de adsorção a matéria orgânica do solo ($K_{oc} < 300-500$), meia-vida no solo (>2-3 semanas), meia vida na água (>25 semanas), solo poroso, pluviosidade anual (>250 mm), entre outros (Dores et al., 2001).

De modo geral a concentração de agrotóxicos na água é baixa devido em parte ao fato de serem pouco solúvel em água e também devida a possibilidade de efeito de diluição (Dores et al., 2001). Daí a necessidade de métodos que detectem estes compostos a níveis de traços.

Bloomfield et al. (2006), realizou um extenso estudo sobre o impacto das mudanças climáticas sobre o destino e comportamento de agrotóxicos em águas superficiais e subterrâneas. Em relação às águas superficiais ele ressalta principalmente que altas temperaturas podem aumentar a volatilização de agrotóxicos e a degradação destes no solo e em águas superficiais. Diz também que solos mais úmidos oferecem maior condutividade e, portanto, agrotóxicos mais solúveis poderiam mover-se mais rapidamente através do solo, mas também poderiam ter maiores taxas de degradação. E finalmente enfatiza que quanto mais freqüentes e intensos forem os eventos de chuva, poderiam levar a um maior fluxo de águas, aumentando a probabilidade de movimento de agrotóxicos para águas superficiais.

Entretanto, se o período de chuvas for curto, existirá uma menor oportunidade de transporte de agrotóxicos através do solo com perdas para águas superficiais. Outros estudos descrevem a ocorrência e volume de chuvas como fator crucial para a contaminação de águas superficiais por agrotóxicos (Dores et al., 2001; Ferreira et al., 2006; Veiga et al., 2006; Arias et al., 2007).

Na análise das águas tratadas e brutas coletadas na estação de tratamento de Avelar, no município de Paty do Alferes, não foi detectada a presença de agrotóxicos. A princípio isto foi uma surpresa uma vez que a utilização de agrotóxicos na região é intensa e multi-química, mas quando analisamos estes resultados frente aos dados climáticos da estação meteorológica da PESAGRO, podemos concluir que são resultados plausíveis e até mesmo esperados.

A tabela 40 mostra o volume de precipitação (mm/24horas) nos dez dias que antecederam as coletas. Podemos observar que nos dias que antecederam a 1ª, 3ª e 4ª coleta não houve registro de chuvas, e que embora na 2ª e 5ª coleta houvesse registro de chuvas em pelo menos três dias antes, o volume de chuvas foi decrescendo com a proximidade da coleta, e ainda assim eram precedidos de grandes períodos de seca, que segundo relatado por Bloomfield et al. (2006), diminuiria a oportunidade de transporte de agrotóxicos através do solo, não alcançando nestes casos as águas superficiais.

Tabela 40 – Volume de precipitações nos dez dias que antecedem a data das coletas de água

Dias que antecedem a coleta	Volume de precipitação (mm/24horas) nos dez dias anteriores a coleta				
	03-outubro	07-novembro	30-novembro	18-dezembro	23-janeiro-2008
1dia antes	0	4,0	0	0	7,5
2 dias antes	0	19,8	0	0	12,5
3 dias antes	0	46,0	39,8	3,7	72,8
4 dias antes	8,8	0	0,4	6,6	0,3
5 dias antes	0	0,5	0	17,4	0
6 dias antes	0	0	0	0	8,4
7 dias antes	0	0	0	0	0
8 dias antes	0	0	0	4,8	0
9 dias antes	0	0	0	0	0
10 dias antes	0	0	0	3,0	0

Outro fator relevante que contribuiu para a não detecção de agrotóxicos nas águas analisadas é o fato de que a propriedade agrícola mais próxima ao leito do rio da captação encerrou suas atividades em agosto de 2007, dois meses antes do início da coleta. A figura 7 mostra esta propriedade, que cultivava cerca de 75 mil pés de tomate, no mês de junho durante a primeira visita realizada no município de Paty do Alferes, que foi de caráter exploratório, e a mesma propriedade no mês de setembro, já inativa restando apenas o recolhimento das estacas.



Figura 8 – Propriedade agrícola próxima ao leito do rio da captação, no mês de junho, e no mês de setembro, quando já estava inativa

Logo, o fato de não se ter encontrado agrotóxicos nas águas analisadas neste estudo não sugere que a contaminação por agrotóxicos não ocorra e sim, que as condições, principalmente climáticas, influenciaram na ocorrência destes compostos nas águas.

Um recente estudo realizado no ano de 2006 (Veiga et al., 2006) nesta mesma região corrobora com as afirmações aqui feitas. Este estudo avaliou a contaminação por agrotóxicos organofosforados e carbamatos nos sistemas hídricos superficiais e subterrâneos, através da porcentagem de inibição da atividade da enzima acetilcolinesterase, que não deveria ultrapassar 20% de inibição segundo os parâmetros da Portaria 518 do MS. O método utilizado podia detectar a partir de 10% de inibição.

Veiga et al. (2006) descreveram que 70% dos 27 pontos de coleta de água selecionados apresentaram contaminação detectável por agrotóxicos (acima do limite de detecção do método) embora dentro do limite da Portaria e em 2 destes

pontos (7%) a contaminação ultrapassou os limites permitidos pela Portaria. De modo que se pôde constatar que os agrotóxicos quando aplicados na agricultura podem contaminar os sistemas hídricos superficiais e subterrâneos, pondo em risco a saúde da população que se utiliza destas águas para consumo. Para aumentar a probabilidade de detectar contaminação por agrotóxicos nos sistemas hídricos, eles sugerem que a coleta das amostras seja feita no período em que a aplicação de agrotóxicos coincida com períodos de chuvas mais intensas.

Tendo em vista que a maior parte dos agricultores entrevistados neste estudo (50%) relatou que a origem da água usada para beber é proveniente de poços rasos (água subterrânea), é importante que em estudos futuros este tipo de água também seja analisada. Coletas em outras fontes de água próximas a atividades agrícolas, como tanques de peixe, ou locais onde as criações animais bebem água, deveriam também ser consideradas, uma vez que estes animais poderão servir de alimentos para seres humanos. A figura 8 mostra dois tanques de peixe localizados a menos de 30 metros de uma grande plantação de pimentão, em uma encosta com alta declividade, que também era usado como fonte de água pelos animais que são criados no pasto ao lado.



Figura 9 – Foto tirada do alto de uma plantação de tomate, de onde se pode visualizar dois tanques de peixe, e pasto com gados a menos de 30 metros da lavoura

7 CONCLUSÕES

- A validação do método multi-resíduos para dezenas de agrotóxicos de classes diferentes fornecerá suporte técnico para estudos de avaliação da contaminação ambiental, que possam subsidiar mudanças na legislação e nos processos de trabalho, de modo a mitigar danos a saúde humana e ao ambiente.
- Novas tentativas de validação de métodos cromatográficos para os compostos considerados perdidos são necessárias, seja através de modificações na etapa de extração em fase sólida, como teste de coluna com maior quantidade de resina, ou ainda, se necessário, pela utilização de outros tipos de detectores como o detector por captura de elétrons (ECD) e o detector com ionização por chama (FPD). Desta forma amplia-se a possibilidade de detecção de agrotóxicos de grande uso na agricultura, ou de alta toxicidade, em amostras de água.
- Uma revisão das leis brasileiras no que tange a qualidade das águas acerca da contaminação por agrotóxicos se faz necessária de modo a contemplar a imensa variedade de agrotóxicos disponíveis no mercado, as diferentes demandas de uso regionais e as propriedades cumulativas e tóxicas destes compostos.
- É necessário também rever os VMP de alguns agrotóxicos, que são demasiadamente altos, podendo colocar em risco a saúde da população, além da necessidade eminente de se determinar VMP que previna os riscos decorrentes de uma exposição ambiental que é caracterizada por múltiplas fontes.
- A diminuição do uso de agrotóxicos e o desenvolvimento de práticas agrícolas sustentáveis devem ser estimulados, pois contribuirá para a manutenção da capacidade produtiva, conservação do ambiente e a minimização dos efeitos negativos desses compostos na saúde humana e ambiental.
- Este estudo possibilitou o conhecimento das condições necessárias tanto para o delineamento de um programa de monitoramento, que possibilite um retorno a população local como prevê o decreto 5440, como para propor um estudo de avaliação e gerenciamento dos riscos de contaminação da população por agrotóxicos através da água de consumo. Neste último estudo seriam consideradas amostras de águas superficiais e subterrâneas, já que grande parte da população ainda utiliza poços de pouca profundidade como fonte de água.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Apra, C; Colosio, C; Mammone, T; Minoia, C; Maroni, M (2002). Biological Monitoring of Pesticide Exposure: a Review of Analytical Methods. *Journal of Chromatography B* 769, 191-219.
- Arias, A. R. L; Buss, D. F; Albuquerque, C; Inácio, A. F; Freire, M. M; Egler, M; Mugnai, R; Baptista, D. F. (2007). Utilização de bioindicadores na avaliação de impacto e no monitoramento da contaminação de rios e córregos por agrotóxicos. *Ciência & Saúde Coletiva*, Rio de Janeiro, 12 (1), 61-72.
- Azevedo, D.A; Lacorte, S; Vinhas, T; Viana P; Barcel, D. (2000). Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river water from Portugal by gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 879, 13–26.
- Badach, H; Nazimek, T; Kaminski, R; Turki, W. A. (2000). Organochlorine pesticides concentration in the drinking water from regions of extensive agriculture in Poland. *Ann. Agric. Environ. Med*, 7, 25-28.
- Barros, C. B. (2002). Validação de métodos analíticos. *Biológico*, São Paulo, v. 64, n. 2, p.175-177, jul – dez, 2002.
- Bloomfield, J.P; Williams, R.J; Gooddy, D.C; Cape, J.N; Guha, P. (2006). Impacts of climate change on the fate and behaviour of pesticides in surface and groundwater – a UK perspective. *Science of the Total Environment*, 369, 163-177.
- Blzmk, M; Przyjazny, A; Czerwmski, J Wiergowski, M. (1996). Occurrence and determination of pesticides in natural and treated Waters. *Journal of Chromatography A* 754, 103-123.
- Brasil.(1989). 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.
- Brasil.(2004). Ministério da Saúde. Portaria n. 518 de 25 de março de 2004 que estabelece procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de estabilidade, e dá outras providências. *Diário Oficial da União* 2004; 26 março.

- Brasil.(2004). Decreto Nº 5.440, de 4 de maio de 2005. Estabelece definições e procedimentos sobre o controle de qualidade da água de sistemas de abastecimento e institui mecanismos e instrumentos para divulgação de informação ao consumidor sobre a qualidade da água para consumo humano.
- Childhood Pesticide Poisoning (2004). FAO, UNEP, WHO.
- Claver A, Ormad P; Rodríguez L; Ovelleiro J.L. (2006). Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). *Chemosphere* 64, 1437–1443.
- Coutinho, J. A. G. (Org.). (1994). Uso de Agrotóxicos no Município de Pati do Alferes: Um Estudo de Caso. *Caderno de Geociências*, n. 10. IBGE. pp. 23-31.
- D'mello, G.D. (1993). Behavioural Toxicity of Anticholinesterases in Humans and Animals – A Review. *Human & Experimental Toxicology* 12, 3-7.
- Delgado, I.F; Paumgarten, F.J.R. (2004). Intoxicação e uso de pesticidas por agricultores do município de Paty do Alferes, Rio de Janeiro, Brasil. *Cadernos de Saúde Pública*;20(1):180-6.
- Dores, E. F. G. C. & De-Lamonica-Freire, E. M. (2001). Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – análise preliminar. *Quím. Nova*, vol. 24 nº 1, São Paulo, Jan-Fev.
- El-Kabbany, S; Rashed, M.M; Zayed, M.A. (2000). Monitoring of the pesticide levels in some water supplies and agricultural land, in El-Haram, Giza (A.R.E.). *Journal of Hazardous Materials* A72, 11–21.
- EPA (2006). Edition of Drinking Water Standards and Health Advisories. Acesso em julho de 2007. Disponível em <<http://www.epa.gov/waterscience/criteria/drinking/dwstandards.pdf>>
- EPA (2007). National Primary Drinking Water Regulations. Drinking Water Standards. Acesso em 30 agosto de 2007. Disponível em: <<http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html#organic>>.
- Faria, N. M. X; Facchini, L. A; Fassa, A.G; Tomasi, E.(2004). Trabalho rural e intoxicações por agrotóxicos. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 20 (5), 1298-1308.
- Ferreira, A. P. (2006). Pesticide impacts in the microbial soil activity and on farmers healthy. *Revista Baiana de Saúde Pública*. Salvador, v. 30(2), p. 309-321, jul-dez, 2006.

- Garcia, E. G; Bussacos, M. A; Fischer, F. M. (2005). Impacto da legislação no registro de agrotóxicos de maior toxicidade no Brasil. *Rev. Saúde Pública*, 39(5), 832-839.
- IBGE (2000) - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - Censo demográfico de 2000. Acesso em: 23 jan. 2008. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/>>
- IBGE (2007) - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Acesso em: 3 ago. 2007. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat>>
- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. (2007). DOQ – CGCRE – 008. Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. Revisão 02, Junho.
- Koifman, S. & Hatagima, A. Exposição aos agrotóxicos e câncer ambiental. *In: Peres, F. & Moreira, J. C. (org). (2003). É veneno ou remédio? agrotóxicos, saúde e ambiente. Capítulo 4. Rio de Janeiro: Editora Fiocruz. 384 p.*
- Konstantinou, I.K; Hela, D.G; Albanis, T.A. (2006). The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. *Environmental Pollution* 141, 555-570.
- Levigard, Y. E.(2001). A interpretação dos profissionais de saúde acerca das queixas do nervoso no meio rural: uma aproximação ao problema das intoxicações por agrotóxicos. Dissertação de Mestrado em Saúde Pública, ENSP/FIOCRUZ. Rio de Janeiro.
- Lourencetti, C; Spadotto, C.A; Silva, M.S; Ribeiro, M.L. (2005). 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*, 15.
- Maloschik, E; Ernst, A; Hegedüs, G; Darvas, B; Székács, (2006) A. Monitoring water-polluting pesticide in Hungary. *Microchemical Journal* – 00762; 10 p.
- Mercer, G.E. & Hurlbut, J.A. (2004). A multiresidue pesticide monitoring procedure using gás chromatography/mass spectrometry and selected íon monitoring for the determination of pesticides containing nitrogen, sulfur, and/or oxygen in fruits and vegetables. *Journal of AOAC International* 87(5), 1224-1236.
- Meyer, A; Chrisman J.R; Moreira, J.C; Koifman, S. (2003). Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Research* 93, 264–271.

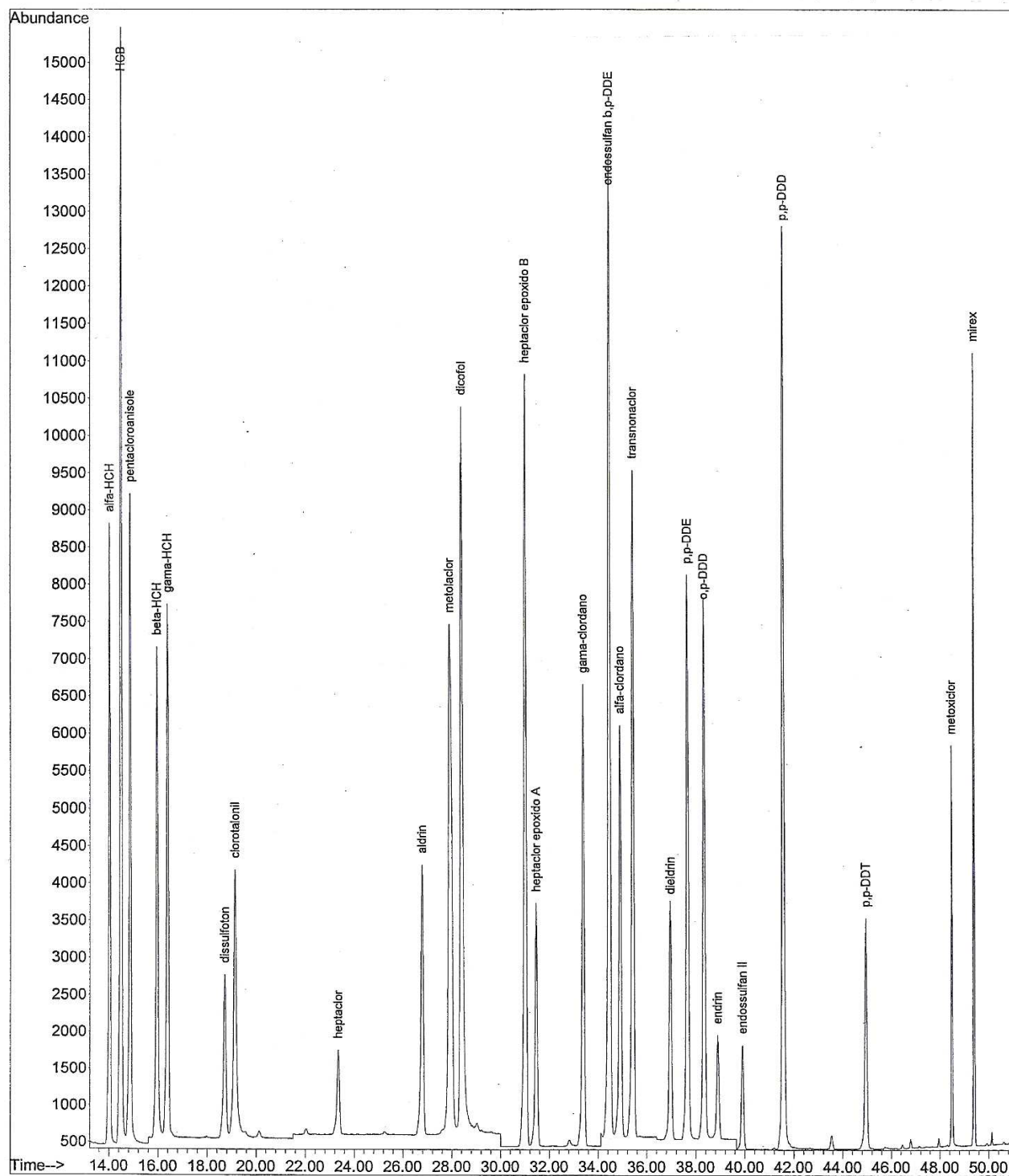
- MMA (Ministério do Meio Ambiente). Resolução CONAMA n.334 de 3 de abril de 2003 que dispõe sobre os procedimentos de licenciamento ambiental de estabelecimentos destinados ao recebimento de embalagens vazias de agrotóxicos.
- MMA (Ministério do Meio Ambiente). Resolução CONAMA n.357 de 17 de março de 2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.
- NBR ISO /IEC 17025. (2001). Requisitos gerais para a competência de Laboratórios de Calibração e de Ensaios. ABNT. Rio de Janeiro. Brasil.
- OPAS/OMS (1996). Manual de Vigilância da Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos. Brasília. Representação do Brasil.
- Palma, G; Sánchez, A; Olave, Y; Encina, F; Palma, R; Barra, R (2004). Pesticide levels in surface waters in an agricultural–forestry basin in Southern Chile. *Chemosphere* 57, 763–770.
- Pang, G.F; Cao, Y.Z; Zhang, J.J; Fan, C.L; Liu, Y.M; Liu; Li, X.M; Jia, G.Q; Li, Z.Y; Shi, Y.Q; Wu, Y.P; Guo, T.T. (2006). Validation study on 660 pesticide residues in animal tissues by gel permeation chromatography cleanup/gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1125, 1–30. tirei uma referencia, ver se é citado em outra parte do texto
- Peres, F; Moreira, J.C; Dubois, G.S. (2003). Agrotóxicos Saúde e Ambiente: uma introdução ao tema, p. 21-41. In: Peres, F; Moreira, JC (Org.). *É veneno ou é remédio?* 1ª edição, Rio de Janeiro. Editora Fiocruz.
- Peres, F; Lucca, S. R; Ponte, L. M. D; Rodrigues, K. M; Rozemberg, B. (2004). Percepção das condições de trabalho em uma tradicional comunidade agrícola em Boa Esperança, Nova Friburgo, Rio de Janeiro, Brasil. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 20 (4), jul-ago.
- Pimentel, L. C. F; Chaves, C. R; Freire, L. A. A; Afonso, J. C. (2006). O inacreditável emprego de produtos químicos perigosos no passado. *Quím. Nova*, v. 29(5), 1138-1149.
- Quintana, J; Martí, I; Ventura, F (2001). Monitoring of pesticides in drinking water and relates waters in NE Spain with a multiresidue SPE-CG-MS method including na estimation of the uncertainty of the analytical results. *Journal of Chromatography A* 938, 3-13.

- Ramalho, J. F. G. P; Amaral Sobrinho, N. M. B; Velloso, A. C. X. (2000). Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. *Pesq. Agropec. Bras*; Brasília, v.35, n.7, p. 1289-1303, jul.
- Sanches S.M; Silva C.H.T.P, Campos S.X; Vieira E.M. (2003). Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, Curitiba, 13, 53-58.
- Santos F.J; Galceran M.T; (2002). The application of gas chromatography to environmental analysis. *Trends in analytical chemistry* 21, nº 9+10.
- Santos,A.P. (2007). Determinação de compostos organoclorados e hidrocarbonetos poliaromáticos na Lagoa de Carapicuíba – SP. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos.
- Sarcinelli, P. N. (2003). Exposição de crianças e adolescentes a agrotóxicos. *In: Peres, F. & Moreira, J. C. (org). É veneno ou remédio? agrotóxicos, saúde e ambiente. Capítulo 2. Rio de Janeiro: Editora Fiocruz, 384 p.*
- Sarcinelli, P.N; Pereira, A.C.S; Mesquita, A.S; Oliveira-Silva, J.J; Meyer, A; Menezes, M.A.C; Alves, S.R; Mattos, R.C.O.C; Moreira, J.C; Wolff, M (2003). Dietary and reproductive determinants of plasma organochlorine levels in pregnant women in Rio de Janeiro. *Environmental Research* 91, 143–150.
- Silva de Jesus, M.G. DDT (2002). *In: Fernícola, N.A.G.G. & Oliveira, S.S. (org). Poluentes Orgânicos Persistentes – POPs. Série Cadernos de Referência Ambiental, v.13, capítulo 4. Salvador. Centro de Recursos Ambientais, 500 p.*
- Silva H.J; Samarawickrema N.A; Wickremasinghe A.R. (2006). Toxicity due to organophosphorus compounds: what about chronic exposure? *Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene* 100, 803-806.
- SIA, 2007. Sistema de Informação Sobre Agrotóxicos – SIA. Acesso em: 10 set 2007. Disponível em: <www.4.anvisa.gov.br/agrosia>
- Soares, W; Almeida, R. M. V. R; Moro, S. (2003). Trabalho rural e fatores de risco associados ao regime de uso de agrotóxicos em Minas Gerais, Brasil. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 19 (4), 1117-1127, jul-ago.
- Stoppelli I.M.B.S; Crestana, S. (2005). Pesticide exposure and câncer among rural workers from Bariri, São Paulo State, Brasil. *Environment International* 31, 731–738.
- U.S. Environmental Protection Agency. (2006). Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories. EPA 822-R-06-013 - Office of Water, Washington, DC.

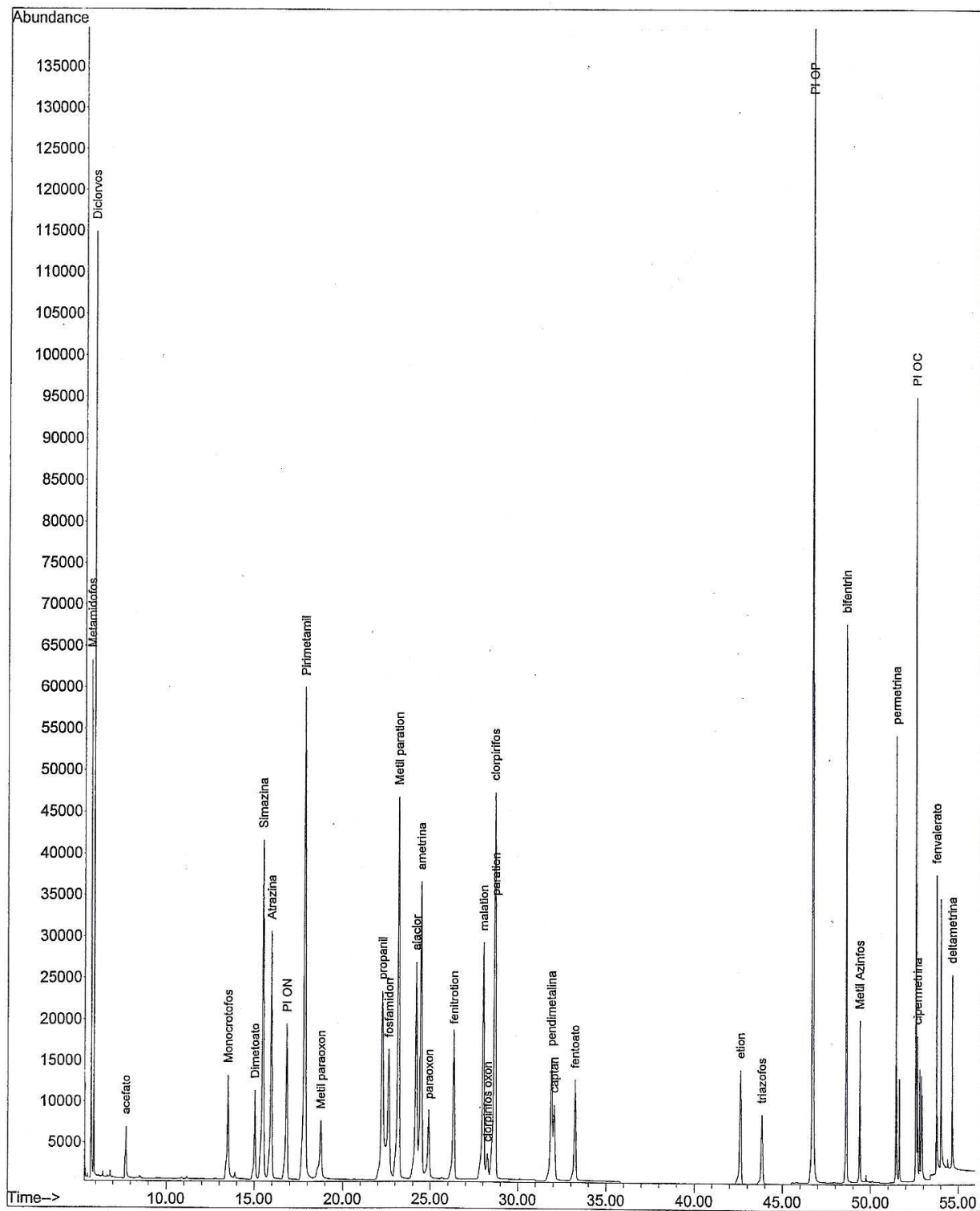
- Veiga, M.M; Silva, D.M; Veiga, L.B.E; Faria, M.V.C. (2006). Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. *Caderno de Saúde Pública*, Rio de Janeiro 22(11), 2391-2399.
- Waichmana A.V; Ebeb E; Nina N.C.S. (2006). Do farmers understand the information displayed on pesticide product labels? A key question to reduce pesticides exposure and risk of poisoning in the Brazilian Amazon. *Crop Protection*.
- WHO-Guidelines for Drinking-water Quality (2006). Incorporating first addendum. Vol. 1, Recommendations. – 3rd edition. Disponível no site: www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/print.html
- Younes, M; Galal-Gorchev, H. (2000). Pesticides in Drinking Water - A Case Study. *Food and Chemical Toxicology* 38, S87-S90.

9 ANEXOS

9.1 Cromatograma de um ponto da curva de calibração dos agrotóxicos do modo SIM OC

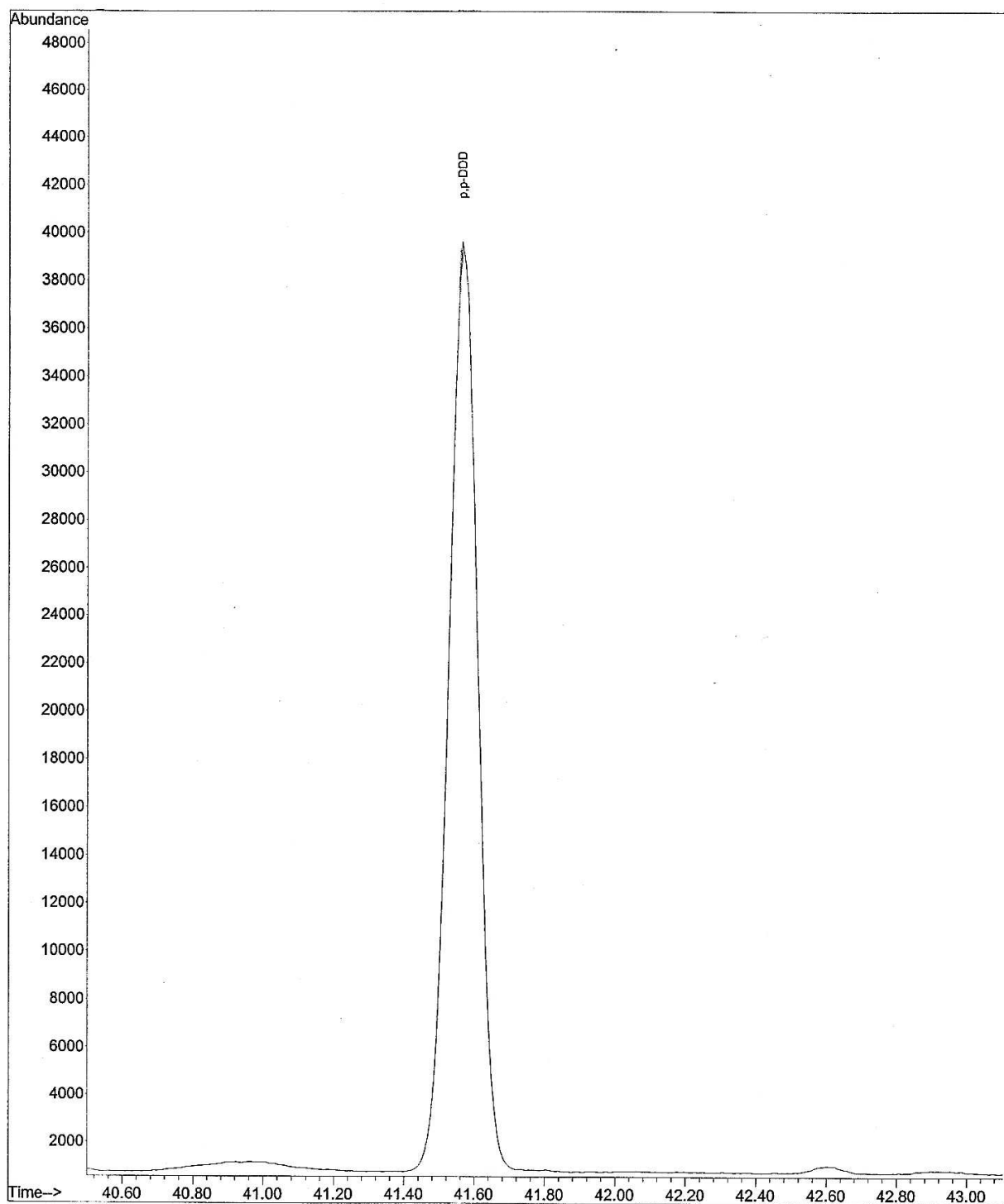


9.2 Cromatograma de um ponto da curva de calibração dos agrotóxicos do modo SIM OF, ON e outros

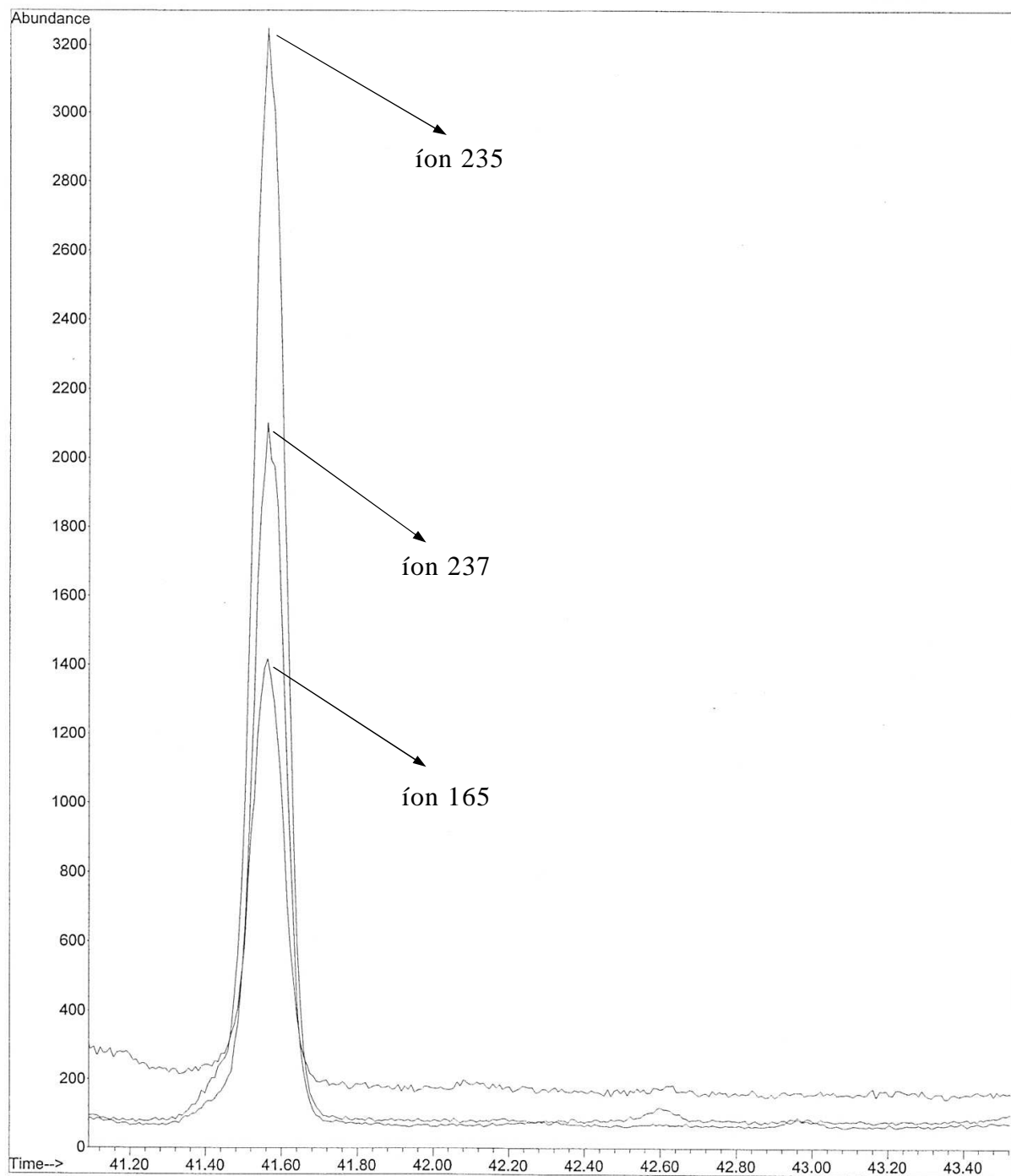


9.3 *p,p*-DDD: cromatogramas e fragmentogramas de íons (modo de varredura e modo SIM)

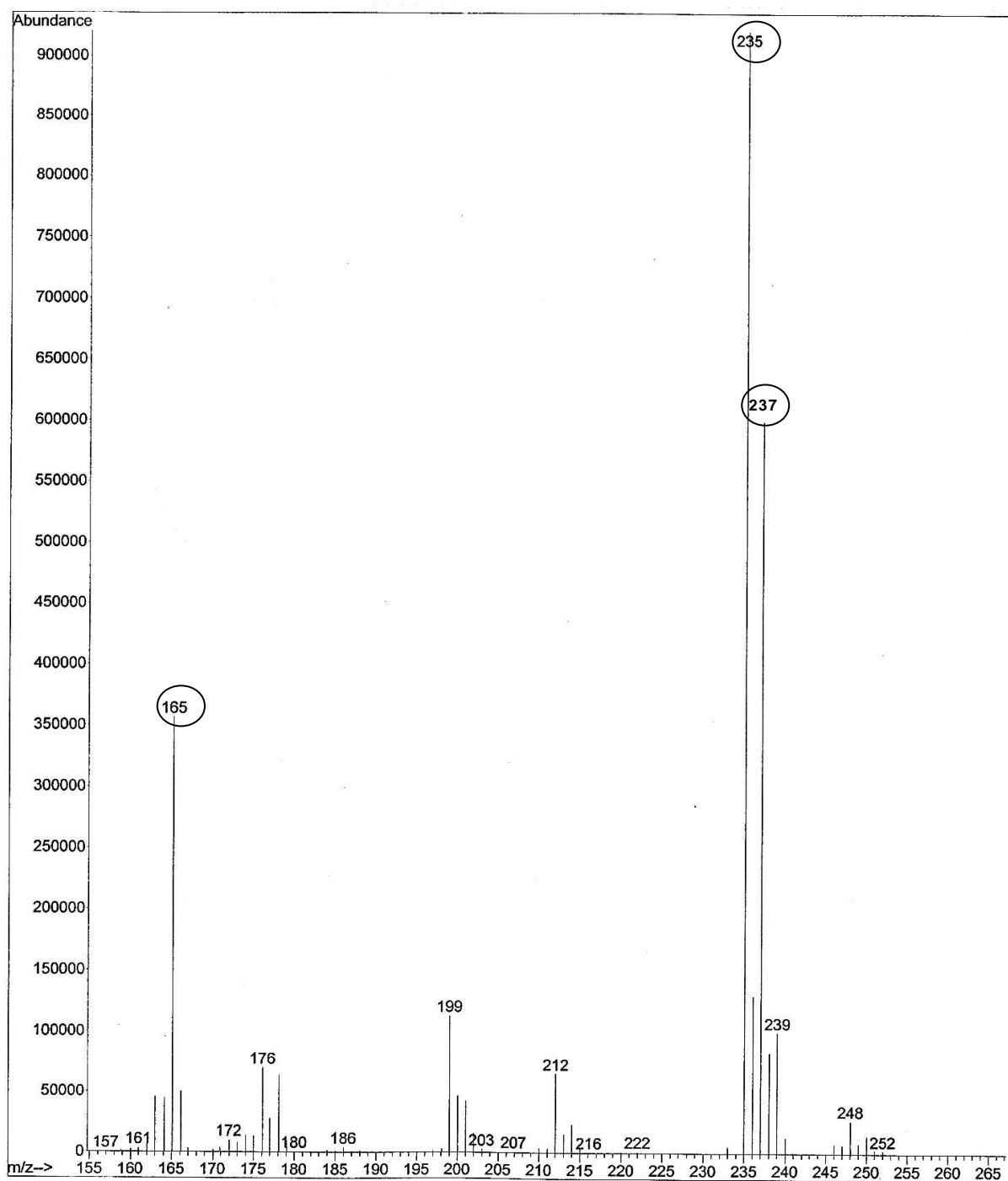
9.3.1 Cromatograma de íons totais do pico de *p,p*-DDD (TR = 41.62 min.) no modo SIM



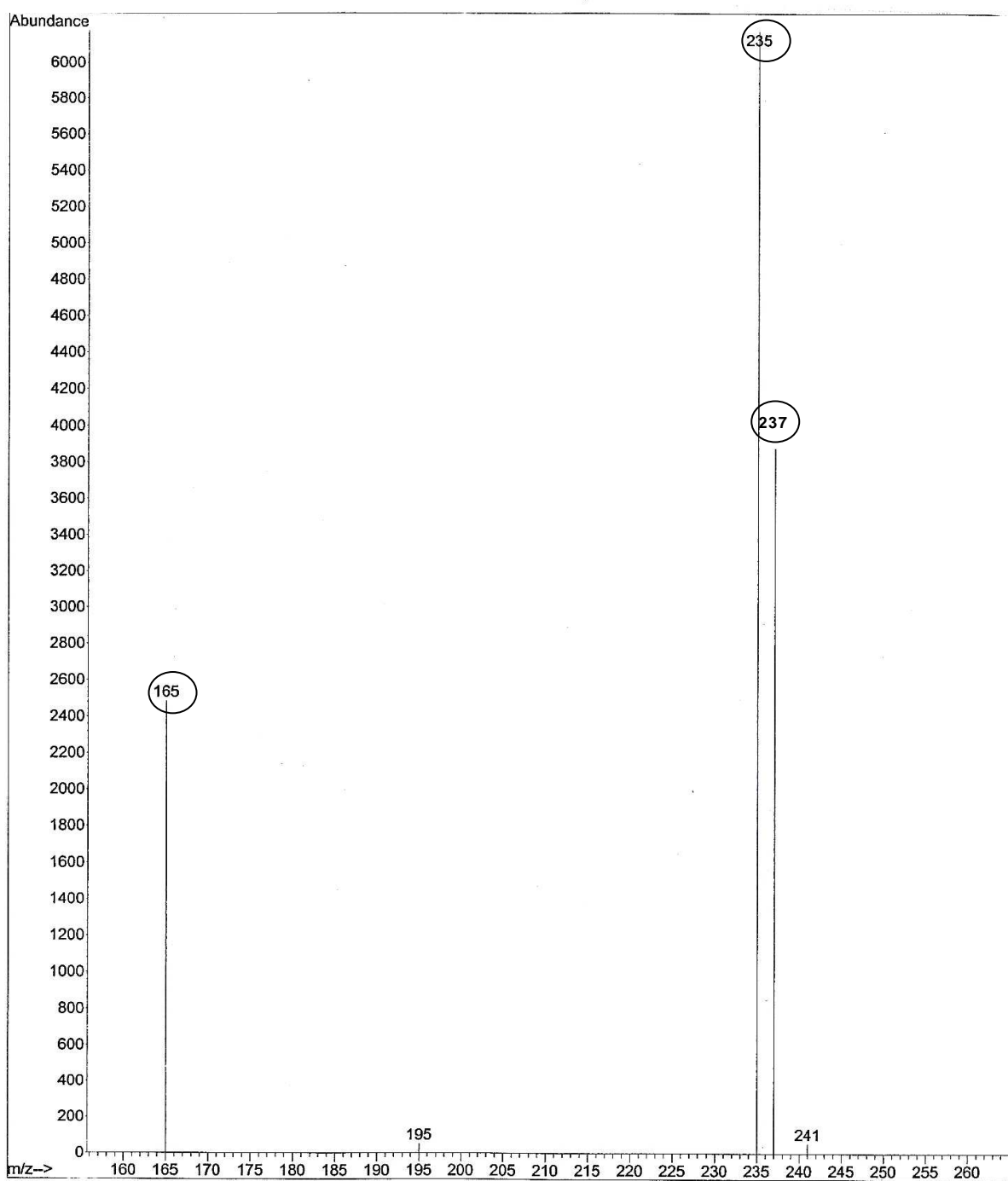
9.3.2 Cromatograma dos íons monitorados no modo SIM (235m/z, 237m/z e 165m/z) do pico de p,p-DDD (TR=41.62 min.)



9.3.3 Fragmentograma de íons do pico de *p,p* - DDD no modo de varredura

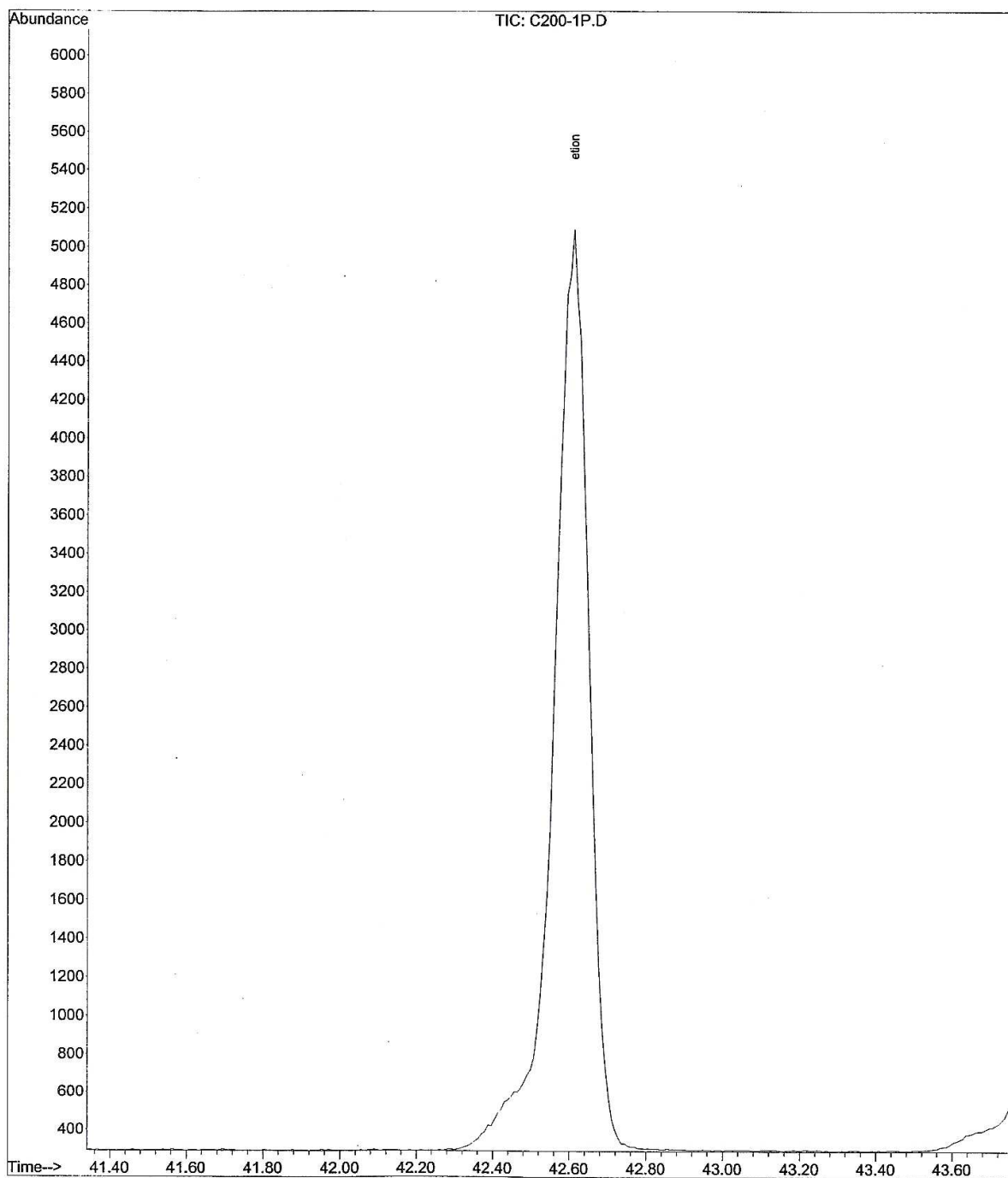


9.3.4 Fragmentograma de íons do pico de *p,p* - DDD (TR = 41.62 min.) no modo SIM

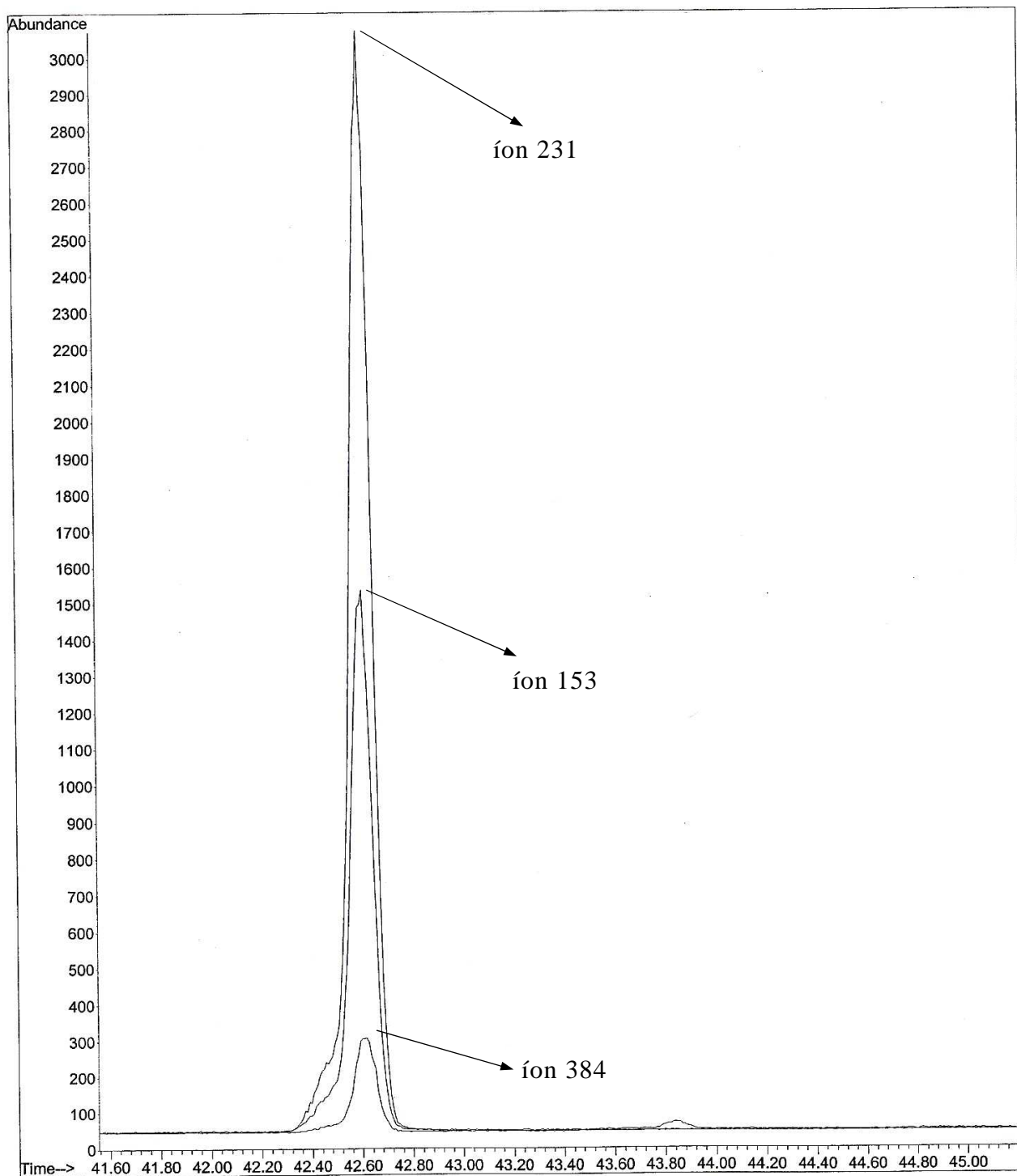


9.4 Etiona: cromatogramas e fragmentogramas de íons (modo de varredura e modo SIM)

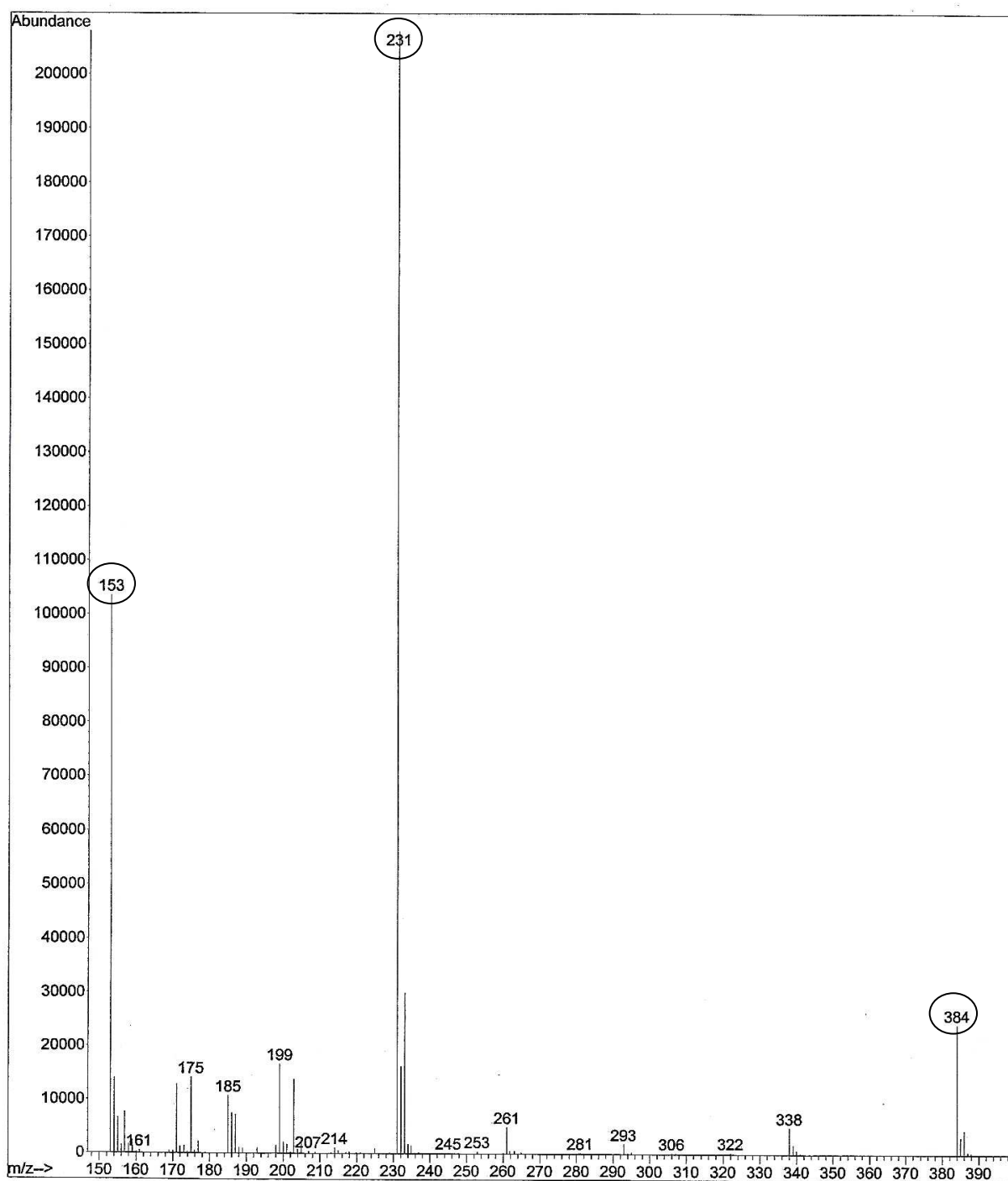
9.4.1 Cromatograma de íons totais do pico de etiona (TR = 42.63 min.) no modo SIM



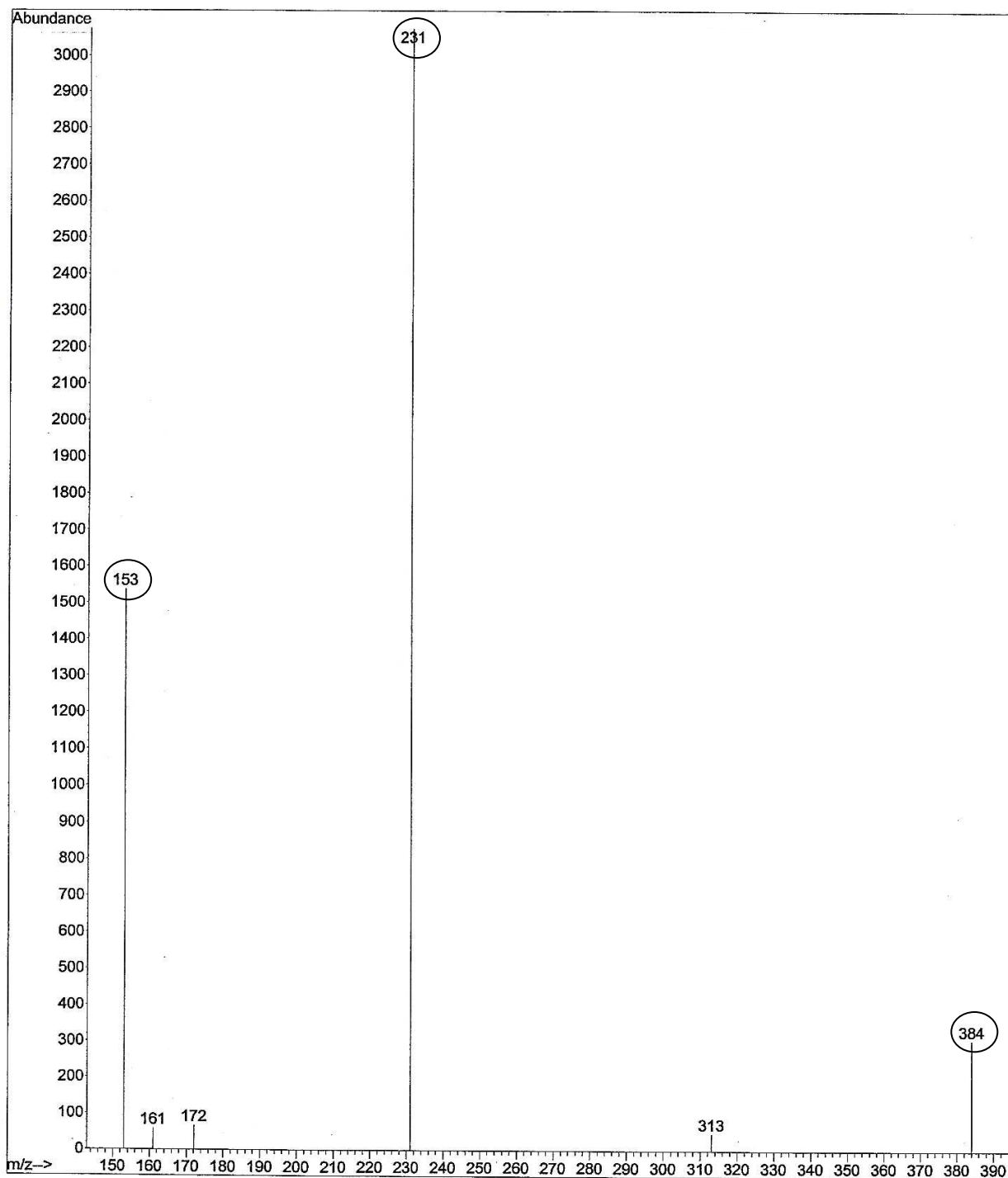
9.4.2 Cromatograma dos íons monitorados no modo SIM (231m/z, 153 m/z e 384m/z) do pico de etiona (TR = 42.63 min.)



9.4.3 Fragmentograma de íons do pico de etiona (TR = 42.63 min.) no modo de varredura

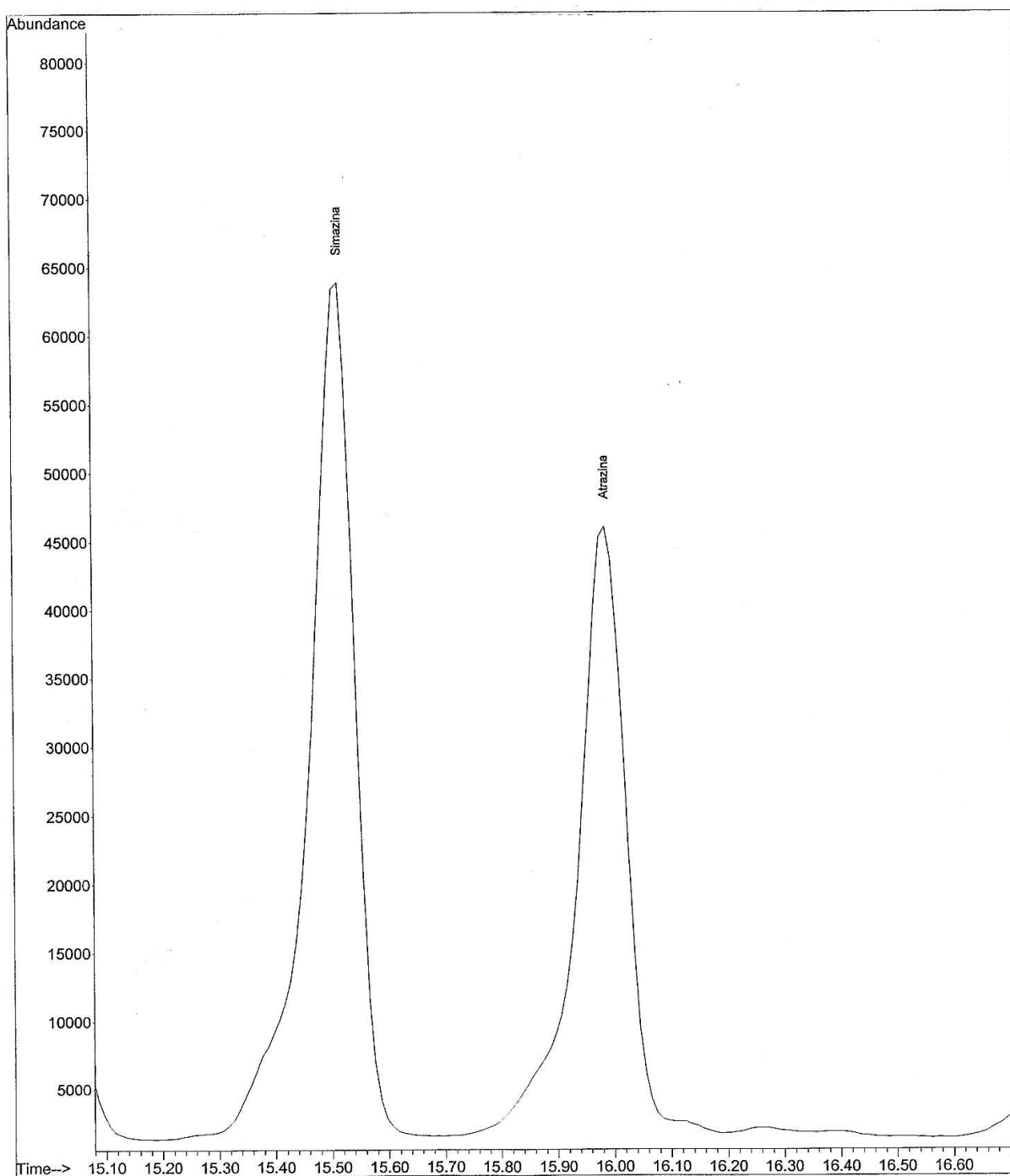


9.4.4 Fragmentograma de íons do pico de etiona (TR = 42.63 min.) no modo SIM

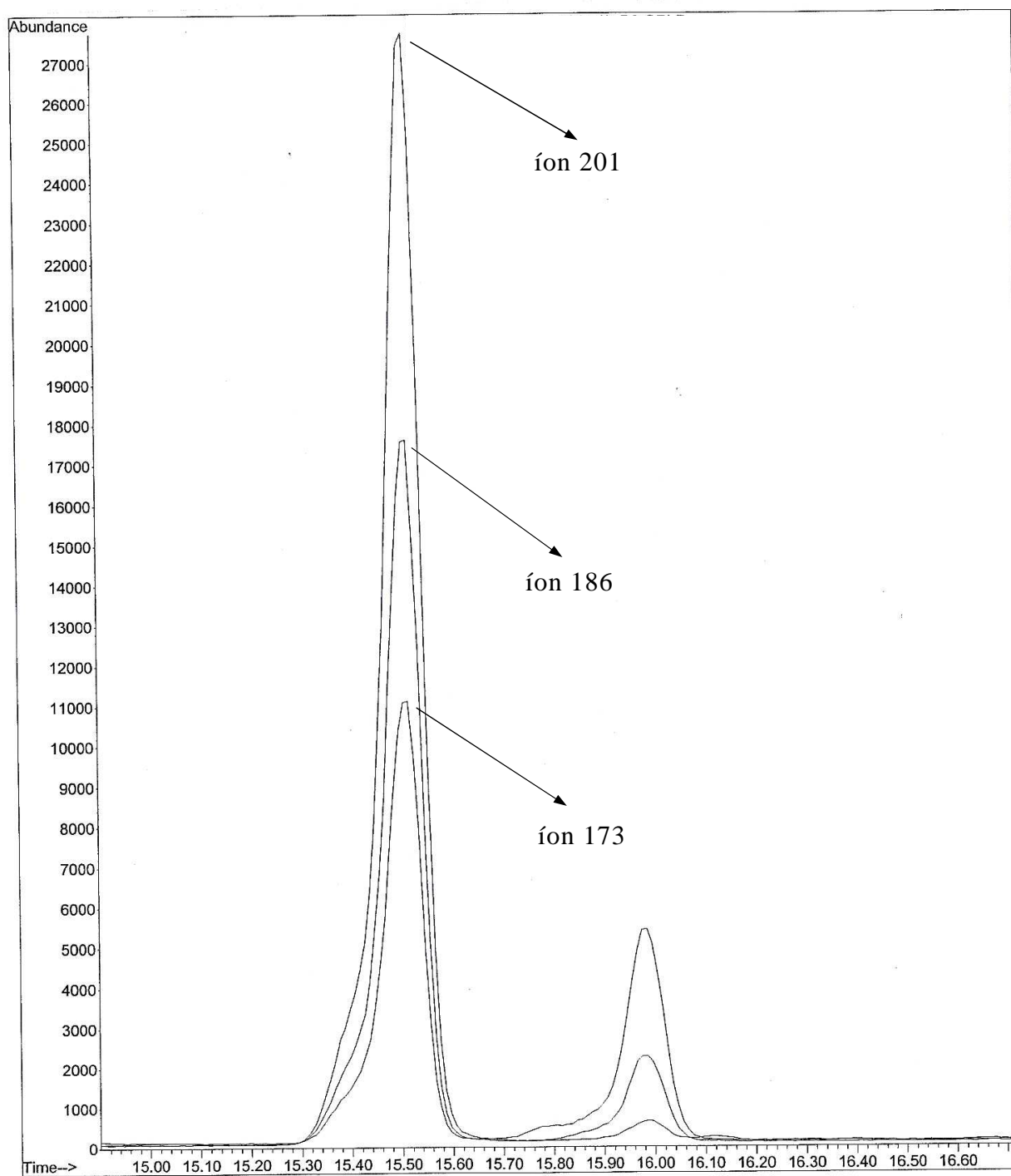


9.5 Simazina: cromatogramas e fragmentogramas de íons (modo de varredura e modo SIM)

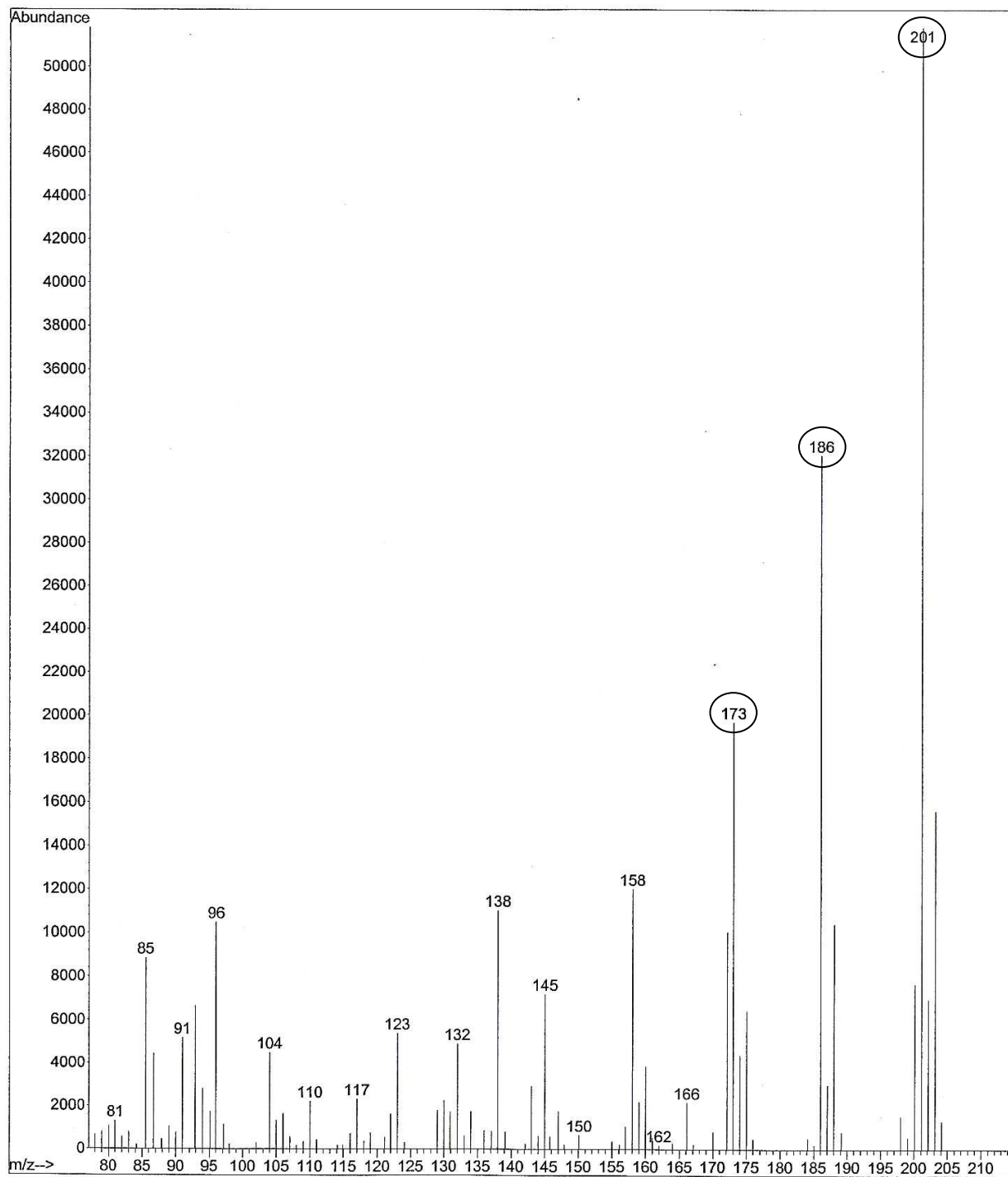
9.5.1 Cromatograma de íons totais do pico de simazina (TR = 15.64 min.) no modo SIM



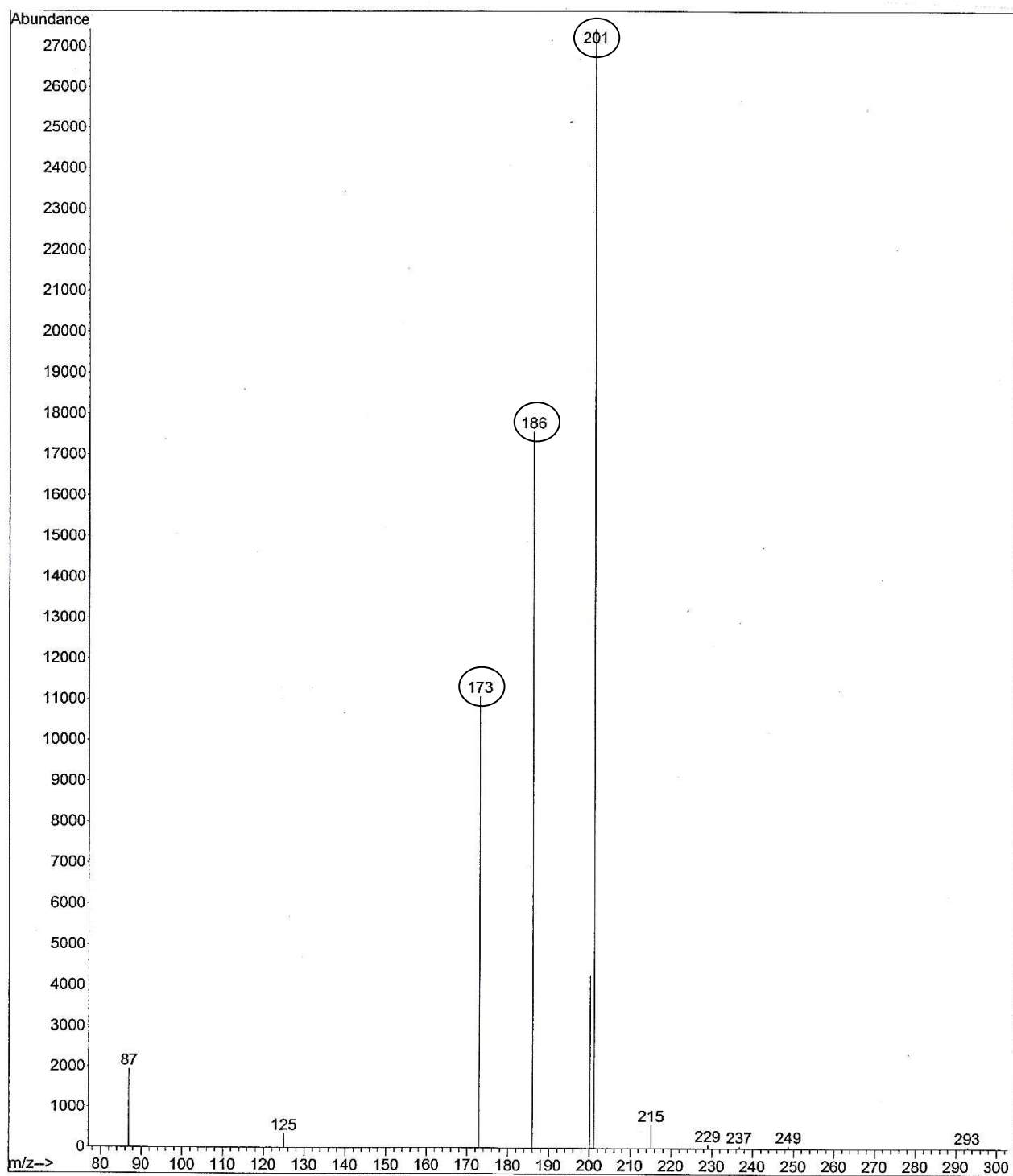
9.5.2 Cromatograma dos íons monitorados no modo SIM (201m/z, 186m/z e 173m/z) do pico da simazina (TR = 15.64 min.)



9.5.3 Fragmentograma de íons do pico de simazina (TR = 15.64 min.) no modo de varredura



9.5.4 Fragmentograma de íons do pico de simazina (TR = 15.64 min.) no modo SIM



9.6 Termo de Consentimento

TERMO DE CONSENTIMENTO

(Em acordo às Normas da resolução 196/96 do Conselho Nacional de Saúde-MS)

Instituições participantes do Estudo:

Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana - CESTEHE/ENSP da Fundação Oswaldo Cruz – FIOCRUZ.

Título do Estudo:

A Questão dos Agrotóxicos e a Qualidade da Água de Consumo Humano

Investigadores:

Equipe do Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana, ENSP, FIOCRUZ.
Coordenador: Dra. Paula de Novaes Sarcinelli

Nome do Participante: _____

Como voluntário (a), o Sr. (a) está sendo solicitado a participar de um estudo científico, patrocinado pela Fundação Oswaldo Cruz com o **objetivo de estudar a contaminação por agrotóxicos em água de abastecimento para o consumo humano**. Com o seu pleno consentimento, os seus dados poderão ser utilizados para fins acadêmicos.

Este documento procura fornecer ao Sr. (a) informações sobre o problema de saúde em estudo e a experiência que será realizada, detalhando os procedimentos e exames, benefícios, inconvenientes e riscos potenciais. O Sr. (a) poderá recusar-se a participar da pesquisa ou, mesmo, dela se afastar em qualquer tempo, sem que este fato venha lhe causar qualquer constrangimento ou penalidade por parte da instituição. As informações obtidas dessa pesquisa serão confidenciais e asseguramos o sigilo sobre sua participação. Os dados não serão divulgados de forma a possibilitar sua identificação.

Antes de assinar este termo, o Sr. (a) deve informar-se plenamente sobre o mesmo, não hesitando em formular perguntas sobre qualquer aspecto que julgar conveniente esclarecer. É importante estar ciente das seguintes informações:

- 1- O problema de saúde investigado é a possível contaminação da água de consumo por agrotóxicos. Esta contaminação ocorre em função da aplicação desses agentes nas lavouras próximas às estações de tratamento de água, havendo a possibilidade de exposição das populações através do consumo de água. A contaminação do ambiente depende de vários fatores, como as características das substâncias aplicadas, a quantidade e o número de vezes que são utilizados.
- 2- As avaliações realizadas nesta pesquisa podem indicar se existe, e qual é o nível de contaminação do ambiente. Não existem benefícios materiais aparentes para você participar, entretanto, os resultados deste estudo poderão nos ajudar a conhecer melhor os perigos das exposições ambientais e aprender como evitá-las da melhor forma possível.
- 3- A sua participação se dará somente no momento da coleta da entrevista, quando serão coletadas informações sobre o trabalho na lavoura, quais os agrotóxicos utilizados, como são preparados e aplicados, qual a frequência de aplicação, como é feito o descarte das embalagens e onde e como são lavados os equipamentos de trabalho.

Endereço do Comitê de Ética/ENSP:
ENSP/Fiocruz
Rua Leopoldo Bulhões, 1480-CEP: 21041-210
Sala 314 – Tel: 2598-2863
e-mail: cep@ensp.fiocruz.br

Nome e assinatura do pesquisador

Endereço do pesquisador:
CESTEHE/ENSP/Fiocruz
Rua Leopoldo Bulhões, 1480-CEP: 21041-210
Sala 24 – Tel: 2598-2434
e-mail: paula@ensp.fiocruz.br

Declaro que entendi os objetivos, riscos e benefícios de minha participação na pesquisa e concordo em participar.

Assinatura do participante

Rio de Janeiro, _____ de _____ de _____

9.7 Questionário

LEVANTAMENTO DA EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL E AMBIENTAL

Coordenadas GPS: Latitude: S _____ Longitude: WO _____

1-Identificação: _____ 2-Data: ____/____/____

3-Nome: _____

4-Data de nascimento: ____/____/____ 5-Idade: _____

6-Sexo: 1-feminino 2-masculino

7-Endereço:

8-Localidade: Paty do Alferes outra: _____

9-Telefone para contato: _____

10- Estado civil:

1-casado 2-solteiro 3-separado 4-viúvo

11-Tem filhos?

1-sim 2-não

11.1a- nº homens: _____ 11.1b- nº mulheres: _____

12-Nível de escolaridade:

1-analfabeto 2-primário incompleto 3-primário completo
 4-ginásio incompleto 5-ginásio completo
 6-2º grau incompleto 7-2º grau completo

13-Relação de trabalho:

1-proprietário 2-empregado 3-meeiro 4-ajuda a família
 5-ocupante 6-administrador 7-parceiro c/ ônus dos insumos 8-
parceiro s/ ônus 9-parceiro c/ ônus parcial dos insumos 10-
outros _____

14-Renda familiar: _____

15-Quantos anos trabalho na agricultura: _____

16-Idade que começou a trabalhar (independente se é foi na agricultura):
_____ anos

17-Quantas pessoas da sua família trabalham na agricultura? _____

18-Alguém da família trabalha com agrotóxicos?

- 1-sim 2-não 3-não sabe

18.1- Quantas pessoas? _____

19- Você aplica agrotóxicos?

- 1-sim 2-não

20- Quantas horas por dia você trabalha ? _____

21-Quantas horas por dia são gastas na aplicação de agrotóxicos? _____

22-Há quanto tempo foi o último contato que você teve com agrotóxicos? _____

23-Qual o tamanho da propriedade: _____

24-Quais os nomes das culturas plantadas nos últimos 2 meses?

- 1-tomate 2-pimentão 3-feijão vagem 4-outros: _____

25- Quantos pés de (cultura praticada) você cultiva? _____

26- Você utiliza práticas agrícolas para tentar diminuir o uso de agrotóxico?

- 1-sim 2-não

26.1- Se sim, quais? _____

27- Conhece o receituário agrônômico?

- 1-sim 2-não

28- Utiliza o receituário agrônômico?

- 1-sim 2-não

39- Você já recebeu algum treinamento sobre como usar agrotóxicos?

- 1-sim 2-não

39.1- Se sim, como foi o treinamento?

- 1-palestra 2-explicação no local de trabalho 3-outros _____

39.2- Com que frequência ocorre este treinamento?

- 1- uma vez por ano 2- duas vezes por ano
 3- três vezes por ano 4- mais de 3 vezes por ano

30- De quem recebeu a orientação para preparação e/ou aplicação de agrotóxico?

- 1-não recebeu 2-cooperativa 3-técnico agrícola
 4-agrônomo 5-proprietário 6-administrador da propriedade
7-engenheiro florestal 8-EMATER 9-representante do fabric. de equipamento
10-representante do fabric. de agrotóxico 11-outros: _____

31- Quem indica para você qual agrotóxico usar?

- proprietário representante do fabricante de agrotóxico agrônomo

- outro agricultor vendedor do estabelecimento comercial administrador
 outros: _____

32- De quem você compra o agrotóxico?

- 1-representante de laboratório 2-vendedor
 3-estabelecimento comercial 4-outros: _____

33- Você lê o rótulo das embalagens que você usa?

- 1-freqüentemente 2-às vezes 3-nunca

34- Você segue as recomendações contidas no rótulo das embalagens que você usa?

- 1-freqüentemente 2-às vezes 3-nunca

35- Quem recomenda o cálculo da dosagem do agrotóxico?

- 1-fabricante (rótulo) 2-representante de laboratório 3-vendedor
 4-agrônomo 5-outro agricultor 6-o próprio (dosagem aleatória)
 7-outros: _____

36- Qual o lugar onde são armazenados os agrotóxicos?

- 1-residência 2-local só para agrotóxicos 3-local com outros mate-
riais 4-lavoura 5-outro: _____

Especifique os locais mais próximos do(s) lugar(es) de aplicação do agrotóxico e sua distância em relação a:

		MAIS DE 30 m	MENOS DE 30 m
38	represa		
39	corpos d'água		
40	manancial de abastecimento de água		
41	residência		
42	pastagem		
43	outro: _____		

37- Qual a origem da água usada na sua casa para consumo (água que bebe)?

- 1-fonte natural 2-CEDAE (água encanada) 3-poço 4-
outros _____

38- Qual a origem da água usada para irrigar a plantação?

- 1-açude próximo a propriedade 2-CEDAE (água encanada)
 3-poço 4-outros _____

39- Após a aplicação do agrotóxico você espera o tempo recomendado (no rótulo, ou por quem lhe dá assistência técnica) para fazer a colheita?

- 1-freqüentemente 2-às vezes 3-nunca

40- Qual o destino das embalagens de agrotóxicos vazias?

- 1-vende 2-queima 3-guarda 4-lavoura 5-corpos d'água 6-enterra 7-entrega no local específico para descarte de embalagens de agrotóxico 8-sistema de coleta de lixo normal 9-reutiliza
 10-outro: _____

41- Você usa a embalagem do agrotóxico vazia para outro fim?

- 1-sim 2-não

41.1- Se sim, para que? _____

42- Sua pele entra em contato com o agrotóxico?

- 1-sim 2-não

42.1- Se sim, com que frequência?

- 1- diariamente 2- duas vezes/semana 3- uma vez/mês 4- nunca

43- Onde são lavados os equipamentos usados para preparar e aplicar o agrotóxico?

- 1-não são lavados 2-no tanque de uso doméstico 3-junto ao poço de água potável 4-na lavoura 5-nos corpos de água 6-no manancial de abastecimento de água 7-no tanque só para lavar equipamentos
 8- outros: _____

43.1- Se são lavados, para onde são levadas as águas de lavagem?

- 1-sumidouro 2-manancial de abastecimento de água 3-chão 4-corpos de água 5-rede de esgoto 6-outros: _____

44- Você utiliza alguma medida de proteção quando aplica e ou prepara o agrotóxico?

- 1-sim, qual? _____
 2-não

45- Você lava suas mãos após o trabalho?

- 1-freqüentemente 2-às vezes 3-nunca

46- Você toma banho logo após aplicar o agrotóxico?

- 1-freqüentemente 2-às vezes 3-nunca

47- Observa a direção do vento durante a aplicação de agrotóxico?

- 1-freqüentemente 2-às vezes 3-nunca

48- O local onde você prepara as misturas de agrotóxicos é perto da sua casa?

- 1-sim 2-não

48.1- Se sim, a quantos metros este local fica da sua casa ?

49- Onde são lavadas as roupas usadas para aplicar o agrotóxico?

- 1- separadamente de outras roupas 2-junto com outras roupas
 3-outros _____

50- Quem faz a lavagem das vestimentas utilizadas na aplicação de agrotóxicos?

- 1-o próprio 2-o meeiro 3-pai 4-mãe 5-esposa
 6-outros: _____

51- Quando faz a lavagem das vestimentas utilizadas na aplicação de agrotóxicos?

- 1-logo após a aplicação de agrotóxicos 2-no dia seguinte 3-dias depois: _____
 4-outros: _____

52- Você já sentiu alguns desses sintomas e/ou sinais durante ou após a aplicação?

- 1-náuseas 2-dor de cabeça 3-vômitos 4-vertigens 5-diminuição da visão
 6-diarréia 7-dores no peito 8-tremores 9-irritação da pele
 10-outros: _____

53- Você acredita que o agrotóxico pode fazer algum mal para a saúde?

- 1-sim 2- não 3-não sabe

54- Você já passou mal depois de ter aplicar/trabalhado com pesticida?

- 1-sim 2- não 3-não lembra

55- Quantas vezes? _____

56- Houve caso de intoxicação por agrotóxico na propriedade?

- 1-sim 2- não 3-não lembra

56.1- Se sim, quantos? _____

56.2- E como estas pessoas passaram mal?

57- Você tem medo de aplicar o agrotóxico?

- 1-sim 2- não

Nº	SUBSTÂNCIA	Nº DE APLICAÇÕES / SEMANA	HORAS GASTAS EM CADA APLICAÇÃO	ÉPOCA DA ÚLTIMA APLICAÇÃO	PERÍODOS DE UTILIZAÇÃO (toda plantio, 1 mês, outros)
Ex.	TAMARON	2	6	20 dias atrás	todo plantio
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					

Para o entrevistador lembrar os nomes:

Inseticidas/organofosforados: Folidol, Tamaron, Lorsban, Evolution, Sulmithion

Inseticidas (carbamatos): carbaril, furadam,

Inseticidas (organoclorados): aldrin, lindano

Inseticida (piretróides): Neothrim, Fastac, Decis, Sumidam

Fungicidas: maneb, dithane, Ridomil, Manzate, Orthocide, Forum plus, Score

Herbicidas: paraquat (gramaxone), round-up

Atenção do entrevistado:

- 1-orientado e atencioso
- 2-pouco atencioso
- 3-mal informado
- 4-muito mal informado e confuso

Veracidade e exatidão das respostas:

- 1-francas e exatas
- 2-provavelmente francas e exatas
- 3-nem sempre francas e exatas
- 4-poucas vezes francas e exatas
- 5-não foram francas e exatas

Atitude do entrevistado

- 1-cooperadora e interessada
- 2-cooperador
- 3-indiferente
- 4-não cooperadora