MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS

RESÍDUOS DE PESTICIDAS E TRIHALOMETANOS EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO DO RIO DOURADOS / DOURADOS-MS

FELIZANA MARIA MAIA DA SILVEIRA PALHANO

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, na área de concentração em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos.

Orientadora: Profª Drª Marcia Helena de Rizzo da Matta

Campo Grande-MS
Dezembro/2002

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo amor, oportunidade de crescimento e força espiritual, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

À professora Dr[a] Márcia Helena de Rizzo da Matta, pela orientação, incentivo, amizade e valioso apoio na realização do trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Nobuyoshi Ide, pelo estímulo e respeito profissional.

Ao Prof. Dr Robert Schiaveto de Souza, coordenador do Programa de Mestrado em Tecnologias Ambientais, pelo apoio prestado.

À Maureen Kazuko Sakagami e Caetano Mautone SABESP/SP pela paciência, disponibilidade de ajuda e apoio técnico prestado.

À Capes pelo apoio financeiro pela concessão da bolsa.

Lázaro Godoy Neto, diretor de operações da SANESUL pelo apoio incondicional e amizade.

Aos colegas da SANESUL pelo apoio e gentileza em todos os momentos. Em especial a Ângela Carvalho, Regiane Schio, Tânia Freitas, Fabrícia, Shirley, Divino Paulino, Sérgio Pacheco, Gilson, Joãozinho Sacaliante, Carlos Caramalac e Mario Augusto Leite.

Ao colega Augusto César Troli, que participou comigo momentos de alegria e ansiedade.

Aos colegas José Anchieta Silva, Carmem Adriana da Silva pelas experiências compartilhadas.

Ao Peter Cheung pela gentileza, disponibilidade de ajuda.

Às professoras Dr[a] Maria Lúcia Ribeiro, Dr[a] Nilva Ré Poppi e Dr[a] Sônia Corina Hess pelas opiniões e disposição em trocar idéias.

À Bruna Chinaglia Maiolino pela amável contribuição.

Aos professores, funcionários e amigos da UFMS que contribuíram em todas as etapas de realização deste trabalho.

À minha família, especialmente meus pais, pela força, incentivo e amor incondicional.

Ao meu esposo Palhano e aos meus filhos Matheus e Ana Clara por todo o amor, por terem acreditado no meu esforço e compreendido com carinho os momentos de ausência.

A todos que, de alguma forma, tornaram possível a realização deste trabalho.

Ao Palhano,

Matheus e Ana Clara

“Nossa sabedoria é a dos rios.
Não temos outra.
Persistir. Ir com os rios,
onda a onda.

Os peixes cruzarão nossos rostos vazios.
Intactos passaremos sob a correnteza
Feita por nós e o nosso desespero.
Passaremos límpidos.

E nos moveremos,
rio dentro do rio,
Corpo dentro do corpo,
Como antigos veleiros.”

Carlos Nejar

RESUMO

As atividades humanas alteram a qualidade dos recursos hídricos, entre estas alterações destacam-se os pesticidas, cuja presença em águas é fonte de poluição e toxidez à vida aquática, oferecendo riscos à população e representando um grande problema de saúde pública.

Os pesticidas organoclorados, apesar da maioria serem proibidos, ainda são encontrados no meio ambiente devido a sua grande estabilidade físico-química.

Este trabalho teve como objetivo avaliar metodologias para determinação de resíduos de pesticidas organoclorados e trihalometanos em água. Na análise cromatográfica foi utilizado o sistema de Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas (CGAR/EM).

As amostras de água analisadas são provenientes do Rio Dourados, manancial que abastece a cidade de Dourados-MS, cuja região possui elevada produção agrícola, destacando-se as culturas de soja e milho.

A determinação de pesticidas foi realizada por Extração em Fase Sólida (EFS) e nos pontos de amostragem foram coletadas amostras no Rio Dourados, antes e após o tratamento de água. Os organoclorados pesquisados foram Heptacloro, Dieldrin, op'DDT, pp'DDT, trans-Clordano, cis-Clordano, Hexaclorobenzeno e 2,4,6 Triclorofenol.

Os trihalometanos Clorofórmio, Bromodiclorometano, Dibromoclorometano e Bromofórmio foram determinados pelo sistema *purge and trap*, em amostras de água do Rio Dourados, na rede de distribuição.

Palavras-chave: (CGAR/EM) Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de Massa, pesticidas, organoclorados, trihalometanos, águas de abastecimento, Rio Dourados.

ABSTRACT

The human activities have been altering the groundwater quality. This variation includes the pesticides, which represent a pollution source and are toxic for the aquatic life offering risks for the population and being a huge threat to public health.

Despite the severe prohibition, the organochlorine pesticides are still found in the environment due to their high physico-chemestry stability.

The aim of this work was to evaluate methodology for the determination of organochlorine pesticides residues and trihalometanos in water. In the chromatography analyze was utilized the high-resolution gas chromatography system with mass spectrometry (GCRH/MS).

The analyzed water samples were taken from Dourados River, water source that supplies Dourados city, region with crop production, such as soybean and corn culture.

The pesticides determination was done by solid phase extraction (SPE) and in the sampling areas the water was extracted before and after water treatment. The organochlorines were: Heptachlor, Dieldrin, op'DDT, pp'DDT, trans-Chlordane, cis-Chlordano, Hexachlorobenzene e 2,4,6 Trichlorofenol.

The trihalometanos Chloroform, Bromodichloromethane, Dibromodichloromethane and Bromoform determinations were made by the *purge and trap* system, in the water samples in Dourados River, in the distribution system.

Keywords: gas chromatography resolution high mass spectrometry (GCRH/MS), pesticides, organochlorine, trihalometanos, drinking water, Dourados River.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS..... **i**

LISTA DE TABELAS ..... **iii**

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS..... **v**

1 INTRODUÇÃO..... **1**

2 OBJETIVOS..... **4**

2.1 OBJETIVOS GERAIS..... **4**

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... **4**

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... **5**

3.1 PESTICIDAS..... **5**

3.1.1 Toxicidade dos Pesticidas..... **6**

3.1.2 Pesticidas Organoclorados..... **8**

3.1.3 Riscos de Contaminação por Pesticidas..... **14**

3.1.3.1 Pesticidas em Solos..... **18**

3.1.3.2 Pesticidas em Águas..... **18**

3.1.4 Monitoramento de Pesticidas **19**

3.1.5 Determinação de Pesticidas..... **22**

3.2 TRIHALOMETANOS..... **23**

3.3 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA..... **27**

3.3.1 Cromatografia Gasosa de Alta Resolução..... **27**

3.3.2 Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas..... **29**

3.4 AVALIAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO..... **31**

3.4.1 Conceitos Gerais utilizados..... **31**

3.4.2 Parâmetros de Avaliação..... **34**

4 METODOLOGIAS..... **37**

4.1 AMOSTRAS DO RIO DOURADOS..... **37**

4.1.1 Características da Área de Estudo..... **37**

4.1.2 Amostragem..... **38**

4.1.2.1 Pesticidas..... **39**

4.1.2.2 Trihalometanos..... **39**

4.1.3 Época de Coletas de Amostras..... **40**

4.2 METODOLOGIA DE ANÁLISES PESTICIDAS..... **40**

4.2.1 Padrões, Reagentes e Materiais..... **40**

4.2.1.1 Soluções Padrões..... **40**

4.2.1.2 Reagentes **41**

4.2 1.3 Materiais..... **41**

4.2.2 Método Extração em Fase Sólida (EFS)..... **41**

4.2.2.1 Controle de Qualidade do Método de Extração em Fase Sólida... **42**

4.2.3 Equipamentos e Condições de Análises..... **44**

4.2.3.1 Condições Operacionais do Cromatógrafo..... **44**

4.2.3.2 Condições Operacionais do Espectrômetro de Massas..... **45**

4.3 TRIHALOMETANOS..... **45**

4.3.1 Padrões, Reagentes e Materiais..... **45**

4.3.1.1 Soluções Padrões..... **45**

4.3.1.2 Reagentes e Materiais..... **46**

4.3.2 Método Extração *Purge and Trap*..... **47**

4.3.2.1 Condições Operacionais *Purge and Trap*..... **47**

4.3.2.2 Controle de Qualidade do método de extração *Purge and Trap*... **47**

4.3.3 Equipamentos e Condições de Análises..... **48**

4.4 QUANTIFICAÇÃO DOS PESTICIDAS E TRIHALOMETANOS..... **49**

4.4.1 Cálculos das Concentrações para Pesticidas e Trihalometanos..... **49**

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... **50**

5.1 AVALIAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO..... **50**

5.1.1 Limite de Detecção e Limite de Quantificação..... **52**

5.1.2 Linearidade..... **54**

5.1.3 Precisão..... **62**

5.2 PESTICIDAS..... **66**

5.2.1 Controle de Qualidade do Método de Extração em Fase Sólida..... **66**

5.2.1.1 Reagente Branco Laboratório (RBL)..... **66**

5.2.1.2 Branco Fortificado Laboratório (BFL)..... **67**

5.3 TRIHALOMETANOS..... **69**

5.3.1 Controle de Qualidade do Método *Purge and Trap*..... **69**

5.3.1.1 Reagente Branco Laboratório (RBL)..... **69**

5.3.1.2 Branco Fortificado Laboratório (BFL)..... **70**

5.4 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DO RIO DOURADOS..... **72**

5.4.1 Análise de Pesticidas..... **72**

5.4.2 Análise de Trihalometanos..... **76**

6 CONCLUSÕES..... **79**

RECOMENDAÇÕES..... **81**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... **82**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Equipamento de Extração em Fase Sólida, utilizando membrana.....	23
Figura 2	Esquema de um cromatógrafo a gás.....	27
Figura 3	Detecção de íons-*Ion Trap*.....	30
Figura 4	Ponto de coleta de água na microbacia do Rio Dourados-MS.....	38
Figura 5	Fluxograma Extração em Fase Sólida.....	43
Figura 6	Cromatograma CGAR/EM da mistura de pesticidas organoclorados.....	50
Figura 7	Cromatograma CGAR/EM da mistura de trihalometanos.....	52
Figura 8	Curva de calibração do padrão *surrogates*.....	55
Figura 9	Curva de calibração do padrão Hexaclorobenzeno.....	55
Figura 10	Curva de calibração do padrão Heptacloro.....	56
Figura 11	Curva de calibração do padrão trans-Clordano.....	56
Figura 12	Curva de calibração do padrão cis-Clordano.....	57
Figura 13	Curva de calibração do padrão Dieldrin.....	57
Figura 14	Curva de calibração do padrão 2,4,6-Triclorofenol.....	58
Figura 15	Curva de calibração do padrão op'DDT.....	58
Figura 16	Curva de calibração do padrão pp'DDT.....	59
Figura 17	Curva de calibração do padrão Clorofórmio.....	60
Figura 18	Curva de calibração do padrão Bromodiclorometano.....	60
Figura 19	Curva de calibração do padrão Dibromoclorometano.....	61
Figura 20	Curva de calibração do padrão Bromofórmio.....	61
Figura 21	Curva de calibração do padrão Bromoflúorbenzeno.....	62
Figura 22	Cromatograma CGAR/EM da extração em fase sólida para RBL.....	66
Figura 23	Cromatograma CGAR/EM da extração em fase sólida de uma solução fortificada com mistura de padrões organoclorados.....	68

Figura 24 Cromatograma CGAR/EM da extração *purge and trap* para RBL..... 70

Figura 25 Cromatograma CGAR/EM da extração *purge and trap* para BFL..... 71

Figura 26 Cromatograma CGAR/EM da extração em fase sólida de amostra do Rio Dourados 06 de maio de 2002..... 73

Figura 27 Cromatograma CGAR/EM da extração em fase sólida de amostra do Rio Dourados..... 74

Figura 28 Cromatograma CGAR/EM da extração *purge and trap* da amostra de água tratada do Rio Dourados do dia 06/05/02..... 75

Figura 29 Cromatograma CGAR/EM da extração *purge and trap* da amostra de água tratada..... 76

Figura 30 Cromatograma CGAR/EM da amostra proveniente do Rio Dourados coletada após o tratamento de água na rede de distribuição do dia 06/11/02..... 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Relação entre tipos de exposição a praguicidas e sintomas clínicos.....	8
Tabela 2	Estabelecimentos no município de Dourados-MS com informação de fazerem uso de assistência técnica, adubos e corretivos, controle de pragas e doenças e práticas de conservação do solo.....	17
Tabela 3	Estimativa de áreas (em ha) das principais culturas agrícolas no município de Dourados-MS (1997/1998).....	17
Tabela 4	Classificação das águas doces e tratamento requerido segundo a Resolução nº 020/CONAMA, de 18/06/86.....	21
Tabela 5	Valores máximos permissíveis, para alguns compostos organoclorados, estabelecidos pela Resolução nº 020/CONAMA, de 18/06/86 e Portaria nº 1.469, de 29/12/00 do Ministério da Saúde.....	21
Tabela 6	Fórmulas químicas e denominações dos trihalometanos.....	25
Tabela 7	Porcentagem de pureza dos padrões para pesticidas.....	
Tabela 8	Porcentagem de pureza dos padrões para análise de trihalometanos.....	46
Tabela 9	Tempo de retenção de pesticidas e os íons selecionados de maior abundância.....	51
Tabela 10	Tempo de retenção médio de trihalometanos e os íons de maior abundância.....	51
Tabela 11	Limite Detecção (LOD), Limite de Quantificação (LOQ) dos pesticidas.....	53
Tabela 12	Limite de Detecção (LOD), Limite de Quantificação (LOQ) dos trihalometanos.....	53
Tabela 13	Faixa de trabalho da curva de calibração, desvio padrão e coeficiente de correlação dos pesticidas.....	54
Tabela 14	Faixa de trabalho da curva de calibração, desvio padrão e coeficiente de correlação dos trihalometanos.....	59
Tabela 15	Coeficiente de variação (CV%), média e desvio padrão do tempo de retenção dos padrões organoclorados.....	63

.

Tabela 16	Coeficiente de variação (CV%), média e desvio padrão do tempo de retenção dos padrões de trihalometanos.....	63
Tabela 17	Coeficiente de variação (CV%) das áreas dos padrões organoclorados.	64
Tabela 18	Coeficiente de variação (CV%) das áreas dos padrões trihalometanos..	65
Tabela 19	Recuperação de EFS de pesticidas em 1000mL de água destilada fortificada com 0,5µg.L^{-1} de pesticidas por CGAR/EM.....	67
Tabela 20	Recuperação de pesticidas por EFS em água ultrapurificada em 500mL de volume fortificadas com 5 µg.L^{-1}de pesticidas.....	69
Tabela 21	Recuperação de EFS de Trihalometanos em água destilada fortificada com 5µg.L^{-1} de Trihalometanos por CGAR/EM.....	71
Tabela 22	Resultados de análises de pesticidas em água bruta do Rio Dourados.....	72
Tabela 23	Resultados de análises de pesticidas em água tratada do Rio Dourados.....	75
Tabela 24	Resultados de análises de trihalometanos em água tratada do Rio Dourados.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA	Agência Nacional de Água
ANDEF	Associação Nacional de Defesa Vegetal
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BFL	Branco Fortificado Laboratório
CGAR	Cromatografia Gasosa de Alta Resolução
CGAR/EM	Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas
CG	Cromatografia Gasosa
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CRL	Cloro Residual Livre
% CV	Porcentagem do Coeficiente de Variação
DCE	Detector de Captura de Elétrons
DDT	Dicloro-difenil-tricloroetano
DDE	Dicloro-difenil-dicloroetileno
DIC	Detector de Ionização de Chama
% DP	Porcentagem do Desvio Padrão
EFS	Extração em Fase Sólida
ELS	Extração Líquido-Sólido
EM	Espectrometria de Massas
EPA	Agência de Proteção Ambiental
EUA	Estados Unidos da América
FAO	Organização das Nações Unidas para a alimentação e agricultura
FE	Fase Estacionária

FUNASA	Fundação Nacional de Saúde
GARP	Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas
GEF	Global Environmental Facility
GUS	Groundwater Ubiquity Score
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
K_{OC}	Coeficiente de adsorção da matéria orgânica no solo
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação
MIS	Monitoramento de Íons Seletivos
ND	Não Detectado
NIST	National Institute of Standards and Technology
OEA	Organização dos Estados Americanos
OMS	Organização Mundial de Saúde
OPAS	Organização Pan-Americana de Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
PNUD	Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento
PNUMA	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
PF	Ponto de Fusão
RBL	Reagente Branco Laboratório
SANESUL	Empresa de Saneamento de Mato Grosso do Sul S/A
SEMACT/MS	Secretaria de Estado de Meio Ambiente Cultura e Turismo de Mato Grosso do Sul
SEPLAN/MS	Secretaria de Estado de Planejamento e Coordenação Geral de Mato Grosso do Sul
SCAN	Varredura

S/R	Sinal/ Ruído
THM's	Trihalometanos
Tr	Tempo de retenção

1 INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais que a humanidade tem enfrentado ressaltam a conclusão de que a utilização dos recursos naturais, pelo homem, não tem sido feita de forma adequada, e mostram a necessidade de que o desenvolvimento econômico-social deve ser compatível com a conservação do meio ambiente (MOTA, 1997).

A necessidade de melhorar a qualidade de vida e a conscientização de que o recurso hídrico disponível para as atividades humanas não é um bem inesgotável, levaram o homem a analisar a água em termos qualitativos, uma vez que esta, quando poluída, veicula uma série de doenças e restringe usos (PORTO, 1991).

Segundo a ONU (2001), a projeção do crescimento da população mundial dentro de mais meio século elevar-se-á em 50%. A água está sendo usada e poluída a taxas catastróficas, que se não contidos, 45% das pessoas em 2050 estarão vivendo sem a cota mínima de água por dia. Este crescimento da população resulta na maior produção de comida de variedades de alto rendimento, cujo plantio demandaria ainda mais defensivos agrícolas prejudiciais para o meio ambiente (LOVELL, 2001).

Os pesticidas são defensivos agrícolas com ação tóxica, que têm como ingredientes ativos compostos químicos formulados para controlar ou erradicar, de maneira geralmente específica, as doenças e pragas de plantas e animais e os vetores transmissores de doenças ao homem. O quinto mercado consumidor mundial de pesticidas é o Brasil, com cerca de 250 ingredientes ativos registrados no IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (MELO & AZEVEDO, 1997).

Segundo EDWARDS (1993) *apud* MELO & AZEVEDO (1997), atualmente mais de 1600 pesticidas estão no mercado e o seu uso continua em crescimento, em função do aumento da área cultivada, apesar da diminuição do número de usuários.

Em 1998, o volume de comercialização de agrotóxicos alcançou US$ 2,6 bilhões no país, sendo despejados no meio ambiente 101 milhões de litros de fungicidas, herbicidas e inseticidas. O controle sobre o uso dos agrotóxicos ainda é muito tênue e hoje não há como saber se os agricultores estão respeitando os limites máximos fixados em lei de resíduos nos

alimentos. O temor de perder o produto cultivado tem sido a justificativa para descumprimento das normas. Aplicados sem critério, os agroquímicos hoje são um risco invisível para a população (SILVA, 1999b).

A maior utilização dessas substâncias é na agricultura, especialmente nos sistemas de monocultura em grandes extensões. Além de serem utilizados em saúde pública, na eliminação e controle de vetores transmissores de enfermidades endêmicas, são ainda utilizados no tratamento de madeira para construção, no armazenamento de grãos e sementes, na produção de flores para combate a piolho e outros parasitas, na pecuária, etc. (FUNASA, 2001).

De acordo com CINTRA & SANTO, (1998), os agrotóxicos quando utilizados incorretamente contaminam o meio ambiente e causam sérios problemas de saúde ao ser humano. Um dos piores exemplos de agressão ambiental por uso excessivo de agrotóxicos está nas lavouras irrigadas em que águas contendo agrotóxico diluído, percolam no solo, atingem lençóis subterrâneos e escoam para mananciais superficiais, contaminando córregos, rios e lagos. As águas superficiais e subterrâneas servem para o abastecimento d'água para consumo humano, pecuária e outros. Sendo assim, a população que se utiliza destas águas corre risco crescente de intoxicação.

Estudos desenvolvidos em várias regiões do mundo têm mostrado que a porcentagem dos produtos utilizados na agricultura que atingem os ambientes aquáticos é geralmente baixa, devido ao fato de serem pouco solúveis em água e, em parte, devido ao efeito diluição. Entretanto, pesticidas persistentes e com grande mobilidade no ambiente têm sido detectados em águas superficiais e subterrâneas. Mesmo em concentrações baixas, os pesticidas representam riscos para algumas espécies de organismos aquáticos que podem concentrar esses produtos em até 1000 vezes. A preocupação com a contaminação de ambientes aquáticos aumenta, principalmente quando a água é usada para o consumo humano (DORES & FREIRE, 2001).

Mato Grosso do Sul é um estado, cuja economia básica é a agropecuária. Dourados tem elevada produção agrícola, destacando-se as culturas de soja e milho. Neste município se concentra significativa parcela da população do estado, cerca de 17% segundo o IBGE (1995 - 1996), a qual exerce forte ação antrópica com conseqüentes riscos à qualidade das águas,

devido à abundante utilização de pesticidas, sendo que na maioria das vezes estes são utilizados sem a devida assistência de técnicos especializados.

Há uma preocupação em relação ao uso dos pesticidas, principalmente na região do Rio Dourados-MS, manancial onde foram realizadas as coletas de águas para os ensaios cromatográficos desta pesquisa, por estar situado próximo à fronteira com o Paraguai, o que pode facilitar a comercialização dos mesmos. De acordo com FARIA, (2002) o uso de agrotóxicos contrabandeados do Paraguai tem sido uma alternativa para muitos produtores rurais da região de Dourados, por causa da suposta maior eficiência e pelo suposto menor preço em comparação ao produto brasileiro.

A elevada utilização de pesticidas é uma preocupação relevante para o Saneamento Ambiental e exige aplicação de metodologia analítica abrangente e suficientemente sensível para a determinação dos baixos níveis de concentração em amostras de água.

Outro agravante em relação à qualidade da água ocorre durante o tratamento de água para abastecimento público. Para evitar a contaminação de microrganismos patogênicos é realizada a cloração e, neste processo, havendo matéria orgânica, esta se combina com o cloro livre formando os trihalometanos que são compostos com possível efeito carcinogênico.

Este estudo determinou resíduos de pesticidas organoclorados em água em amostras do Rio Dourados-MS, coletadas na Estação de Tratamento de Água para abastecimento público, antes da captação de água e após o tratamento, bem como determinou a formação de trihalometanos em água tratada após o processo de cloração.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

- Otimizar e avaliar metodologia para identificação e quantificação de pesticidas organoclorados e trihalometanos em amostras de água, em nível de resíduos, por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas (CGAR/EM).

- Aplicar as metodologias otimizadas e avaliadas em amostras reais do Rio Dourados-MS, manancial superficial utilizado para abastecimento público, situado em áreas agrícolas com possível utilização de pesticidas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a eficiência da metodologia de extração em fase sólida de pesticidas organoclorados, baseada no método EPA (Environmental Protection Agency) nº 525.2, investigando a recuperação do método através do BFL (branco fortificado laboratório), ou seja, contaminado intencionalmente com os pesticidas em estudo.

- Avaliar a eficiência da metodologia de extração de trihalometanos, baseada no método *Purge and Trap*, Capillary-Column Gas Chromatografic/Mass Spectrometric, técnica 6210 D de acordo com o STANDARD METHODS FOR EXAMINATION FOR WATER AND WASTERWATER, 20ª Edition e método 524.2 da E.P.A., investigando a recuperação do método através do BFL, ou seja, contaminado com os trihalometanos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PESTICIDAS

O crescimento da população mundial e a demanda por alimentos têm exigido um sistema complexo de cultivo, transporte, estocagem e processamento de produtos agrícolas. Para um rendimento maior em cada uma dessas etapas e também para o controle de vetores de diversas doenças têm sido empregados diferentes defensivos agrícolas, que, embora sejam eficientes, também são agentes poluidores e podem resultar em problemas de saúde para o homem (NUNES & TAJARA, 1998).

O consumo de praguicidas no Brasil aumentou significativamente no período de 1964 a 1984, sem que o país dispusesse de infra-estrutura para garantir a utilização desses produtos sem riscos ambientais e à saúde humana (FERREIRA, 1993).

Os praguicidas são ainda genericamente denominados agrotóxicos, agroquímicos, defensivos ou pesticidas. Segundo LARINI (1999), o termo praguicida é o mais adequado, por significar destruição de pragas, denominação esta que se aplica a animais e vegetais.

A Lei Federal nº 7.802 de 11/07/89 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, regulamentada através do Decreto 98.816, no seu Artigo 2º, Inciso I, define o termo *agrotóxico* da seguinte forma:

> 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 (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 1989).

3.1.1 Toxicidade dos pesticidas

Os agrotóxicos podem determinar três tipos de intoxicação: aguda, sub-aguda e crônica. A intoxicação aguda é aquela na qual os sintomas surgem rapidamente, algumas horas após a exposição excessiva, por curto período, a produtos extremamente tóxicos. Intoxicação sub-aguda ocorre por exposição moderada ou pequena a produtos altamente tóxicos ou medianamente tóxicos e tem aparecimento mais lento; os sintomas são subjetivos e vagos, tais como dor de cabeça, fraqueza, mal-estar, dor de estômago e sonolência, entre outros. A intoxicação crônica caracteriza-se por surgimento tardio, em meses ou anos, por exposição pequena ou moderada a produtos tóxicos ou a múltiplos produtos, acarretando danos irreversíveis, do tipo paralisias e neoplasias. Essas intoxicações não são reflexos de uma relação simples entre o produto e a pessoa exposta. Vários fatores participam da determinação das mesmas, dentre eles os fatores relativos às características químicas e toxicológicas do produto, fatores relativos ao indivíduo exposto, às condições de exposição ou condições gerais do trabalho (FUNASA, 2001).

De acordo com TRAUTMANN & PORTER (2001), toxicidade aguda é definida por amostragem necessária para matar 50% da população de ratos de laboratório. É expressa em miligramas de pesticidas por kilograma de peso corporal. As faixas são definidas por:

Alta: $< 500 mg.kg^{-1}$

Moderado: $500 – 5.000 mg.kg^{-1}$

Pequeno: $> 5.000 mg.kg^{-1}$

JEYARATMAN (1990) estima que ocorram no mundo cerca de três milhões de intoxicações agudas por agrotóxicos com 220 mil mortes por ano. Dessas, cerca de 70% ocorrem em países do chamado Terceiro Mundo. Além da intoxicação de trabalhadores que tem contato direto ou indireto com esses produtos, a contaminação de alimentos tem levado o grande número de intoxicações e mortes. No Brasil, não se encontram disponíveis dados que reflitam a realidade do número de intoxicações e mortes por agrotóxicos, porém é fácil supor que o tamanho do problema não é pequeno, pois somos um dos maiores consumidores mundiais e, muitas vezes, requisitos básicos de segurança para a aplicação, armazenamento e disposição final dos mesmos não são cumpridos. Em 1993 os serviços de informações

toxicológicas notificaram ao Ministério da Saúde 6.193 casos de intoxicação por pesticidas agrícolas, domésticos e raticidas. Estudos realizados em distintos estados do Brasil têm detectado a presença de agrotóxicos no leite materno, assim como têm apontado a possibilidade de ocorrência de anomalias congênitas relacionadas ao uso de agrotóxicos, demonstrando que os problemas de saúde decorrentes desses venenos não se restringem ao trabalhador rural, atingindo também a população geral (OPAS/BRAHEP, 1997).

Um grande número de pesticidas tem sido demonstrado ser perturbador endócrino. Destes, incluem muitos inseticidas organoclorados permanentes e metabólitos, que interferem direta ou indiretamente com a fertilidade e reprodução (KLAASSEN *et al*., 1996 *apud* NOWELL *et al*., 1999; COLBORN & CLEMENT 1992 *apud* NOWELL *et al*., 1999).

Pesquisa realizada em Santa Cruz do Sul (RS) aponta relações entre uso de agrotóxico e alto número de suicídios. Intoxicações agudas ou uma exposição longa aos agrotóxicos podem deixar seqüelas neuro-comportamentais que podem evoluir para um quadro de depressão, esse quadro, aliado a uma série de problemas econômicos e sociais, poderia levar ao suicídio. O índice de mortes é um reflexo da complicada condição de vida do agricultor. A pesquisa realizada com 315 colonos constatou altos índices de morbidade psiquiátrica (44%), ansiedade (65%) e cerca de 25% pessoas que dizem “sofrer de nervos” (GIRARD, 2002).

Dentre os diversos pesticidas utilizados para proteger as plantações e os produtos agrícolas do ataque de pragas, a maioria é comprovadamente tóxica para as pessoas. A presença de resíduos de tais substâncias, ou de seus derivados, em alimentos ou na água, tem sido apontada como uma provável causa do aumento dos índices de câncer e de outras doenças graves junto à população. São comprovadamente cancerígenos os inseticidas organoclorados DDT (dicloro-difenil-tricloroetano) e o seu derivado DDE (dicloro-difenil-dicloroetileno), toxafeno, aldrin, dieldrin, endrin, heptaclor, clordano, endossulfano, mirex (BAIRD, 1995, LEDERER, 1990 *apud* HESS, 2001).

Quando pesticidas são encontrados em água, eles normalmente apresentam baixas concentrações para causar efeitos tóxicos agudos, tais como queimaduras químicas, náuseas, ou convulsões. Por outro lado, o perigo ocorre por seu potencial em causar problemas de saúde crônicos (TRAUTMANN & PORTER 2001).

A tabela 1 apresenta a relação entre tipos de exposição por período curto ou longo a praguicidas e sinais e sintomas clínicos presentes.

Tabela 1 Relação entre tipos de exposição a praguicidas e sintomas clínicos

SINAIS E SINTOMAS	**EXPOSIÇÃO**	
	ÚNICA, POR PERÍODO CURTO	**CONTINUADA, POR LONGO PERÍODO**
SINAIS SINTOMAS AGUDOS	Intoxicações Agudas; Cefaléias; Tontura; Náusea; Vômito; Fasciculação Muscular; Parestesias; Dificuldade Respiratória; Coma; Morte, etc.	Hemorragias; Hipersensibilidade; Teratogênese e Morte Fetal
SINAIS CLÍNICOS CRÔNICOS	Paresia e Paralisias Reversíveis; Ação Neurotóxica Retardada Irreversível; Pancitopenia.	Lesão Cerebral Irreversível; Tumores Malignos; Atrofia Testicular; Esterilidade Masculina; Alterações Neuro-Comportamentais;Neurites Periféricas; Dermatites de Contatos; Formação de Catarata; Atrofia de Nervo-Ótico; Lesões Hepáticas, etc.

Fonte: FUNASA (2001).

3.1.2 Pesticidas organoclorados

Entre os praguicidas, o grupo dos organoclorados, principal objeto deste estudo, de acordo com NUNES & TAJARA (1998), compreende hidrocarbonetos intensamente utilizados na agricultura e que se caracteriza por conter em sua estrutura um ou mais anéis aromáticos ou cíclicos saturados. Sua ação no ambiente é controlada por três de suas propriedades: lipossobilidade, baixa pressão de vapor em temperatura ambiente e grande estabilidade, o que os torna geralmente resistentes à degradação biótica ou abiótica. Como são os mais persistentes dentre os pesticidas, representa maior perigo à saúde humana, decorrente de sua significância como poluentes ambientais.

Os organoclorados são de apreciável absorção cutânea. Além da via dérmica, são também absorvidos por via digestiva e respiratória. Devido à grande lipossolubilidade e a lenta metabolização, esses compostos acumulam-se na cadeia alimentar e no tecido adiposo humano. A eliminação se faz pela urina, cabendo destacar também a eliminação pelo leite

materno. Atuam sobre o sistema nervoso central, resultando em alterações do comportamento, distúrbios sensoriais, do equilíbrio, da atividade da musculatura involuntária e depressão dos centros vitais, particularmente da respiração (FUNASA, 2001).

A persistência desses praguicidas, sua tendência de acumulação no solo, sedimentos e biota e seus impactos na saúde trouxe para esta classe de compostos resultados desfavoráveis, suspensão e restrição destes nos Estados Unidos durante a década de 1970 e início de 1980. Somente quatro inseticidas foram usados na agricultura nos Estados Unidos em 1988: dicofol, endosulfan, lindano e metoxicloro (GIANESSI & PUFFER, 1992 *apud* NOWELL *et al.*, 1999). Porém, p,p'-dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), toxafeno e outros inseticidas organoclorados continuam a ser usados em outros lµgares do mundo, especialmente em países em desenvolvimento no hemisfério sul e nas áreas tropicais (TANABE *et al.*, 1982 *apud* NOWELL *et al.*, 1999).

Segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 1985), no Brasil o uso de organoclorados foi limitado pela Portaria 329 de 02/09/85 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, permitindo a utilização de aldrin somente no controle de formigas e de DDT e de 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano em campanhas de saúde pública.

Neste estudo alguns pesticidas organoclorados foram analisados na água: Heptacloro; Dieldrin; op'DDT; pp'DDT; cis Clordano; Trans Clordano; Hexaclorobenzeno; 2,4,6 Triclorofenol. A seguir, de acordo com Mariconi (1981) e Larini (1999) descreve-se algumas características importantes destes compostos.

Hexaclorobenzeno (HCB)

Massa Molar: 284,8

Fórmula molecular: C_6Cl_6

O hexaclorobenzeno é um composto cristalino sintético produzido pela primeira vez nos anos 40 e usado como fungicida. Caracteriza-se pela sua toxicidade, por ser altamente persistente no ambiente, e bioacumulação significativa.

Apresentam-se como cristais incolores e com ponto de fusão de 226ºC. Praticamente insolúvel em água e solúvel em compostos orgânicos. Estável tanto em ácidos como em bases.

O HCB tem sido largamente usado para proteger as sementes de cebolas, trigo e sorgo. É ainda utilizado como solvente e como aditivo na produção de borracha, plástico PVC, foguetes, munições, protetores de madeira e corantes. A produção de hexaclorobenzeno já foi proibida em muitos países.

É um sub-produto da manufatura de vários solventes clorados, pesticidas e de outros processos que envolvem o cloro. Já foi encontrado como contaminante em diversos pesticidas e é libertado durante a queima dos resíduos urbanos.

A principal fonte de contaminação é provavelmente comida contaminada. O hexaclorobenzeno acumula-se nos peixes, mamíferos marinhos, aves, liquens, vegetais e nos animais que se alimentam de todos estes seres vivos (incluindo os humanos); os seres humanos podem ainda ser afetados através da inalação de vapores de hexaclorobenzeno.

Pode prejudicar o fígado, tireóide e rins, bem como o sistema endócrino, imunológico, reprodutivo e nervoso. Existem provas de maior susceptibilidade à infecção e do aumento da mortalidade infantil em crianças expostas ao hexaclorobenzeno. É considerado um possível carcinogênico.

Clordano

Massa Molar: 409,8

Fórmula molecular: $C_{10}H_6Cl_8$

O Clordano é um inseticida de largo espectro conhecido pelos seus efeitos tóxicos e a sua capacidade de persistir e se bioacumular nos tecidos adiposos dos peixes, aves e mamíferos. Estável no solo, onde pode permanecer durante décadas, decompondo-se lentamente pela exposição aos raios ultravioleta. É pouco solúvel em água.

Introduzido em 1945, o Clordano foi usado em grandes quantidades como inseticida no controle de térmitas e insetos cujas larvas se alimentam de raízes. Tem sido usado como pesticida no arroz, milho, sementes oleaginosas, cana de açúcar, frutíferas entre outras culturas. Usado em gado e em jardins domésticos.

A exposição ao Clordano pode ocorrer na seqüência da ingestão de alimentos contaminados (incluindo o leite materno), contato direto com solo próximo de zonas afetadas ou através da inalação dos seus vapores (que podem permanecer durante anos numa casa tratada com este produto químico).

O Clordano não é degradado rapidamente na água. Ele se perde no sistema aquático por adsorção nos sedimentos ou por volatilização.

Está associado a doenças do fígado e do sangue, efeitos neurológicos severos e problemas endócrino e reprodutivo. Foram ainda observados efeitos cardiovasculares, respiratórios, gástricos e renais. É considerado um provável carcinogênico humano.

É altamente tóxico para os organismos aquáticos, particularmente crustáceos e peixes.

Dieldrin

Massa Molar: 380,90

Fórmula molecular: $C_{12}H_8Cl_6O$

Propriedades: o produto técnico, no estado sólido é levemente escuro, apresentando cerca de 85% do composto puro e 15% de outros clorados. Quando numa pureza de 90% é de coloração branca e apresenta um intervalo de fusão de 172-176ºC. Estável em meio alcalino, em ácido fraco e decompõe-se lentamente sob a ação da luz. Praticamente insolúvel em água e solúvel nos solventes orgânicos. O Dieldrin é considerado altamente persistente no meio ambiente.

Desde os anos 50 que este inseticida tem sido largamente usado na agricultura, veterinária e controle de vetores transmissores de doenças. Tem, ainda, sido usado contra vermes do solo, escaravelhos e térmitas.

Proibido e restringido em vários países, em outros continuam a ser aplicados fundamentalmente no controle de térmitas.

Animais e pessoas podem estar expostos via consumo de peixes, mariscos, lacticínios, carnes gordas, etc. O Dieldrin é altamente tóxico. Investigações com animais associaram este produto químico às disfunções hepáticas, nervosas, imunológicas e hormonais, bem como ao desenvolvimento anormal do feto.

Exibe uma toxicidade especialmente elevada em organismos aquáticos. São considerados carcinogênicos humanos prováveis.

Heptacloro

Massa Molar: 373,35

Fórmula molecular: $C_{10}H_5Cl_7$

Propriedades: o Heptacloro técnico tem aspecto de cera, fundindo-se entre 46 e 74ºC. É constituído de cerca de 72% do composto puro e de 28% de composto correlato. Quando puro é sólido branco cristalino, leve odor de cedro com ponto de fusão de 95ºC. É praticamente insolúvel em água e solúvel em compostos orgânicos.

Altamente tóxico persistente no ambiente, bioacumulável, tem sido encontrado em ecossistemas remotos. Tem uma meia-vida de dois anos no solo.

O Heptacloro é primeiramente usado no controle de insetos principalmente formicida e de térmitas. Foi ainda usado contra pragas do algodoeiro, gafanhoto e no combate à malária.

Alimentos contaminados constituem provavelmente a principal forma de exposição ao Heptacloro, quer vegetal cultivado em terrenos contaminados, quer carnes gordas e peixe expostos a este pesticida. A exposição pode ainda resultar da inalação de vapores do composto, da ingestão de água contaminada ou do contacto com a pele.

Nos mamíferos, o Heptacloro é oxidado a Heptacloro epóxido, composto com uma toxicidade semelhante e que se acumula nos tecidos adiposos.

Foram encontrados resíduos deste pesticida em tecidos e ovos de aves selvagens. O Heptacloro tem sido, assim, responsável pelo menos em parte pelo declínio de várias populações destes animais.

Estudos em laboratório mostraram que o Heptacloro pode ter efeitos nefastos nos sistemas endócrino e reprodutivo. O Heptacloro provoca o cancro em animais e pode estar ligado ao carcinoma da bexiga nos humanos.

DDT

Massa Molar: 354,5

Fórmula molecular: $(ClC_6H_4)_2CHCCl_3$

Propriedades: o produto puro é um sólido branco cristalino, inodoro e insípido com ponto de fusão de 108-9ºC. O composto puro é praticamente insolúvel na água e solúvel na maioria dos solventes orgânicos. O produto grau técnico é um sólido amorfo, de cor creme, sendo constituído de diversos isômeros e impurezas de fabricação.

Tóxico por ingestão, inalação, e absorção cutânea, especialmente em solução. Potencial agente carcinogênico para os humanos. A sustância irrita os olhos, a pele e o trato respiratório.

O DDT é um composto organoclorado persistente e bioacumulável. Foi reconhecido como um poderoso inseticida nos anos 30 e atua no sistema nervoso dos insetos. Continua a ser usado por cerca de 20 países no combate à malária. Todos os anos registam-se mais de 300 milhões de casos em todo o Mundo dos quais resulta um milhão de mortes, a maior parte dos quais na África. Mais de 80 países já baniram ou restringiram o uso de DDT.

A exposição ao DDT resulta do consumo de alimentos contaminados e do contato com habitações tratadas com este químico para controle da malária. O DDE, um produto da desintegração do DDT, tem contribuído para o adelgaçar das cascas dos ovos de aves de rapina. Nos EUA, a população de águias americanas (o emblema do país) reduziu-se como conseqüência, e só recentemente começou a recuperar-se.

O DDT é um desregulador hormonal e está provado que afeta os sistemas reprodutivo e nervoso. Estudos em ratos, ratazanas, focas e golfinhos sµgerem que o DDT prejudica fortemente o sistema imunológico. É considerado um carcinogênico humano provável.

2,4,6 Triclorofenol

Massa Molar: 197,45

Fórmula molecular: $C_6H_2Cl_3OH$

Propriedades: O composto puro é um sólido em escamas amarelo, que possui ponto de ebulição de 246ºC. O produto é ligeiramente solúvel em água e solúvel em acetona, etanol, etil éter, acido acético. Possui forte odor fenólico. Pode provocar irritação cutânea

Usos: fungicida, desfoliante e herbicida.

Suspeita-se que possui potencial carcinogênico em seres humanos.

3.1.3 Riscos de contaminação por pesticidas

A principal contaminação de solos e águas por pesticidas concerne a áreas agrícolas (CANTER, 1996). A quantidade de agrotóxicos aplicados é em geral superior à necessidade. Pesquisa desenvolvida nos Estados Unidos avaliou que somente 0,1% dos agrotóxicos lançados atingem a praga para a qual foi utilizado (YOUNOS & WEIGHANN, 1988 *apud* TUCCI, 1993).

As maiores fontes pontuais de poluição por pesticidas são provenientes do uso agrícola e da formulação e fabricação de pesticidas (CHIRON *et al*., 2000). Em 1995, o uso agrícola foi responsável por mais de 80% do total de pesticidas usados nos Estados Unidos (ASPERLIN,1997 *apud* NOWELL, 1999).

Documento da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO – *Food and Agriculture Organization*) indica hoje o Brasil como um dos países que mais exageram na aplicação de pesticidas nas lavouras, principalmente na horticultura, onde se utilizam até 10 mil litros de calda (mistura do agrotóxico com a água) por hectare (RAMOS, 1999). Outro agravante na utilização de pesticidas na agricultura é o destino inadequado das

embalagens após o uso, sendo fonte de contaminação ao meio ambiente. Até 1983, a recomendação dos próprios fabricantes era de que as embalagens fossem inutilizadas e enterradas profundamente, sem considerar impactos no ambiente. A solução que tem sido preconizada atualmente para o problema combina duas práticas simultâneas: a tríplice lavagem, e a entrega destas a postos de recolhimento nas regiões, instalados pelas prefeituras e governos dos Estados e recolhidos por empresas que fariam a reciclagem do produto. Na região metropolitana de Curitiba, apenas 22% dos produtores entrevistados levaram as embalagens vazias aos depósitos comunitários, embora 79% conheçam a existência deste procedimento coletivo (VEIGA, 1999). Em 1° de junho de 2001 entrou em vigor em todo o país a Lei Federal do Ministério do Meio Ambiente n^{o} 9.974, de 6 de junho de 2000, que disciplina a destinação final das embalagens de agrotóxicos.

Poluição por pesticidas é um problema persistente no meio ambiente (CHIRON *et al*., 1995; KOPLING *et al*., 1996; MEYER & THURMAN, 1996) com ampla conseqüência ecológica. Além dos desequilíbrios ecológicos, desde os anos 1970 tornaram-se muito mais freqüentes os casos de contaminação dos recursos hídricos, dos solos, dos trabalhadores rurais e das cadeias alimentares, incluindo o próprio homem (SHIKI, 1984; RÜEGG *et al.*, 1986 *apud* VEIGA, 1999).

A contaminação da Shell, por exemplo, é uma herança dos anos 80, quando foi desativada uma linha de produção de agrotóxicos e restaram matérias primas, pesticidas e resíduos, empilhados no terreno da Shell. Em 1993, a área foi vendida, mas a Shell continuou responsável pelo passivo ambiental, conforme TAC (Termo de Ajustamento de Conduta) assinado com o Ministério Público. Apesar de monitorados no perímetro da antiga fábrica, os produtos vazaram e atingiram o lençol freático. Diversos laudos e análises vem sendo feitas nos últimos 5 anos, por pressão dos proprietários das chácaras vizinhas, mas a empresa não admitiu a contaminação da água até o início de fevereiro de 2001, quando um laudo do laboratório Ciemic atestou altos níveis de Dieldrin, Endrin, Aldrin e Heptacloro na água dos poços de 7 chácaras. O Endrin e o Dieldrin são fabricados apenas pela Shell, em todo o mundo, por isso são de sua única responsabilidade. A empresa passou a fornecer água de caminhões pipa para os moradores, como medida de mitigação emergencial e está negociando compensações (JOHN, 2001).

Segundo SILVA & CARDEAL (1999) devido à propriedade toxicológica e a persistência no meio ambiente, principalmente dos organoclorados, a aplicação indiscriminada de pesticidas na agricultura tem originado graves problemas ambientais. Entre eles, ressalta-se a contaminação dos mananciais usados no abastecimento de água potável das cidades.

Estudo de caso de resíduos de pesticidas organoclorados, realizado em 38 reservatórios de sete bacias hidrográficas localizadas no Estado de São Paulo, demonstrou que em todas as amostras analisadas foram encontrados resíduos de DDT e BHC. Os demais resíduos, tais como heptacloro, clordano, aldrin, dieldrin, e endrin apresentaram valores em nível de traços, mas tornam–se significativos em conjunto. Foi possível mostrar que reservatórios situados em bacias hidrográficas com atividades agrícola mais intensas apresentaram níveis de DDT e BHC mais elevados (CÁCERES & TUNDISI, 1987).

As empresas produtoras de agroquímicos rebatem as críticas aos efeitos danosos de seus insumos. Argumentam que os problemas ambientais decorrem de aplicações inadequadas, que não seguem as recomendações técnicas estabelecidas. De fato, grande parte das intoxicações de trabalhadores rurais está relacionada a problemas na aplicação, estudo recente do Instituto de Economia Agrícola de São Paulo mostra que 57% dos aplicadores paulistas não recebem qualquer tipo de orientação. Diante do nível educacional dos trabalhadores rurais e do descumprimento do uso do receituário agronômico, não é de se estranhar que a utilização de agrotóxicos esteja muito distante das normas e critérios de segurança existentes (VEIGA, 1999).

Nas regiões agrícolas, a maioria das pessoas compra e aplica os pesticidas segundo as informações que recebem de vizinhos, retalhistas locais ou vendedores tentando vender quanto possível para ganharem mais. São poucos os agricultores que tentam comprar e utilizar segundo as recomendações fornecidas pelos agrônomos (ALMEIDA, 1984).

Dados do IBGE são apresentados na tabela 2, quanto ao número de estabelecimentos que, no município de Dourados-MS informaram em 1996 fazerem uso de assistência técnica, adubos e corretivos, controle de pragas e doenças e práticas de conservação do solo. Observa-se que 34,7% dos estabelecimentos utilizam assistência técnica, 59,2% usam adubos e corretivos, quase a totalidade, perto de 80,6% fazem o controle de pragas e doenças e apenas 35,6% fazem conservação do solo.

Tabela 2 Estabelecimentos no município de Dourados-MS com informação de fazerem uso de assistência técnica, adubos e corretivos, controle de pragas e doenças e práticas de conservação do solo

MUNICÍPIO	TOTAL	ASSISTÊNCIA TÉCNICA	ADUBOS E CORRETIVOS	CONTROLE DE PRAGAS E DOENÇAS	CONSER-VAÇÃO DO SOLO
Dourados-MS	2.203	34,7%	59,2%	80,6%	35,6%

Fonte: IBGE. (1995-1996).

Em torno dos agrotóxicos se desenvolvem as mais acesas polêmicas quando se trata da relação entre agricultura e meio ambiente. Em primeiro lugar, a magnitude dos interesses em jogo é gigantesca. Os gastos mundiais neste segmento passaram de US$ 20 bilhões em 1983 para US$ 34,1 bilhões 1998. Neste período, foi na América Latina que mais cresceram as vendas. Só no Brasil, entre 1964 e 1991 o consumo de agrotóxicos aumentou 276,2%, frente a um aumento de 76% da área plantada. Mas foi na última década do século que o consumo disparou. Em 1990, as vendas de inseticidas, acaricidas, fungicidas e herbicidas no mercado interno eram de 1,0 bilhão de dólares. Em 1997 o total das vendas dobrou: 2,18 bilhões. O cultivo da soja absorve a maior parte dos gastos dos agricultores brasileiros com agrotóxicos: nada menos do que 35% do total. O segundo produto de maior consumo de agrotóxicos é a cana-de-açúcar e o milho o terceiro produto que mais consomem agrotóxicos. (VEIGA, 1999).

As principais culturas agrícolas no município de Dourados-MS são apresentadas na tabela 3. Observa-se que as culturas de presença mais expressivas são a soja que representa 57.9 % de área cultivada e o milho 35.1%de área cultivada.

Tabela 3 Estimativa de áreas (em ha) das principais culturas agrícolas no município de Dourados-MS (1997/1998)

MUNICÍPIO	SOJA	MILHO	ARROZ	FEIJÃO	TRIGO	OUTRAS
Dourados-MS	120.300	73.000	5.420	3.500	3.000	2.524 (1)

(1): sorgo (1.500), mandioca (800), algodão (164) e tomate (60).

Fonte: IBGE (1995-1996).

3.1.3.1 Pesticidas em Solos

O solo é um ecossistema complexo, do ponto de vista físico é constituído de uma mistura de argilas minerais, materiais coloidal, espécies minerais individuais que podem variar consideravelmente no grau de cristalinidade e na natureza das substâncias iônicas, poros cheios de ar ou água e matéria orgânica. (MELO & AZEVEDO, 1997; SOUZA, 2000).

Após serem adicionados aos solos, os produtos químicos poderão vaporizar e se perder na atmosfera sem nenhuma modificação química; poderão ser adsorvidos pelos solos; poderão ser submetidos à reações químicas na superfície ou no interior do solo e também poderão ser degradados pelos microrganismos (NYLE & BRADY, 1979 *apud* SOUZA, 2000).

Adsorção é o processo pelo qual a molécula do pesticida é transferida da fase móvel (líquida ou gasosa) para a fase estacionária (sólida). As partículas sólidas, de material mineral orgânico, ou seja, argila, silte, areia e matéria orgânica, são importantes no processo de adsorção dos pesticidas ao solo. Quanto mais argiloso o solo maior será a adsorção (MELO & AZEVEDO,1997).

Outros fatores, geralmente considerados que afetam o movimento dos pesticidas, são: taxa de aplicação, solubilidade em água, declividade e cobertura vegetal da área tratada, a quantidade e intensidade de chuva, textura e umidade do solo (MERKLE & BOVERY,1986 *apud* SOUZA, 2000), e teor de matéria orgânica no solo.

3.1.3.2 Pesticidas em Águas

O transporte de pesticidas para águas naturais pode ocorrer de acordo com PERES (1997), por:

- escoamento da água em áreas cultivadas;
- entrada direta através da pulverização, durante a aplicação;
- efluentes industriais e esgotos;
- lixiviação provocada por águas pluviais.

Os pesticidas em contato com o sistema aquático podem associar-se aos materiais em suspensão e, eventualmente, migrar para o sedimento podendo ser liberados para a água ou serem adsorvidos, alterados ou degradados por microorganismos; podem também permanecer dissolvidos na água e, posteriormente, ser adsorvidos pelos sedimentos, degradados ou absorvidos pelos microrganismos (HASSET & LEE, 1975 *apud* SOUZA, 2000).

Muitos fenômenos ambientais podem ser observados através das alterações na qualidade química das águas, sendo que o sistema aquático é um coletor de informações sobre o meio circundante. Portanto, os reflexos da poluição, ou mesmo gestão da qualidade e da quantidade de águas em um determinado local ou região, são sentidos no comportamento das águas superficiais ou subterrâneas (O'CONNOR, 1976, MARGALEF, 1983, e GOODMAN,1984 *apud* SOUZA, 2000).

3.1.4 Monitoramento de pesticidas

MANAHAN (1994) *apud* SOUZA (2000) alerta para o fato que muitos inseticidas organoclorados usados em larga escala na década de 1960, sendo muito tóxicos de alta persistência e acumulação na cadeia alimentar apesar de terem seu uso proibido há bastante tempo, ainda são discutidos não apenas por seu interesse histórico, mas porque seus resíduos em solos e sedimentos ainda contribuem para a poluição das águas.

CASTELLANO & CHAUDHRY (2000) afirmam que os efeitos danosos causados por praguicidas, principalmente pela toxicidade e meia vida, são elevados e exigem um controle rigoroso para atenuar os efeitos negativos de seu uso.

A tendência bioacumuladora e os efeitos dos pesticidas ao longo do tempo podem tornar-se um risco, fazendo-se necessário o acompanhamento e a quantificação destes produtos em água, solo e na atmosfera como fundamento primordial para a proteção do meio ambiente (KIPS, 1985 *apud* SOUZA, 2000).

De acordo com o PNUD (1999), uma das medidas sobre o uso de agrotóxicos consiste em estabelecer programas de monitoramento e controle de resíduos de agrotóxicos nos alimentos nacionais e importados e no meio ambiente.

A Lei Federal n° 8.171 de 17/01/91 no Artigo 3º, Inciso IV, do Ministério da Agricultura pecuária e Abastecimento determina que são objetivos da Política Agrícola, entre outros:

> Proteger o Meio Ambiente, garantir seu uso racional e estimular a recuperação de recursos naturais.

Neste sentido, pouco se tem feito nesta área para monitorar o meio ambiente visando um desenvolvimento sustentável.

Mesmo sendo o consumo de pesticidas no Brasil um dos maiores do mundo, não há um controle sistemático desses produtos. Pelo papel que desempenham na agricultura, esses produtos não podem continuar sendo causadores de contaminações (DÓREA *et al.,* 2001). É fundamental o monitoramento das águas de abastecimento para que não ocorram problemas de saúde pública.

Nos Estados Unidos, quase 60% dos poços testados em áreas agrícolas em meados da década de 90 continham pesticidas. Não existem padrões da qualidade da água para as centenas de pesticidas individuais em uso – a EPA tem padrões de potabilidade para apenas 33 desses compostos – sem falar da infinita variedade de misturas tóxicas que escoam lentamente para a água subterrânea (SAMPAT, 2001).

A OMS recomenda como valor máximo permitido em água 0,1µg. L^{-1} para cada pesticida e 0,5µg. L^{-1} para o total de pesticidas (SILVA & CARDEAL, 1999).

A Portaria nº 1.469, de 29/12/00 do Ministério da Saúde também estabelece valores máximos permissíveis para padrão de potabilidade de água destinada ao abastecimento da população humana..

No Brasil, a Resolução nº 020/CONAMA, de 18/06/86, estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional, definindo nove classes, segundo o seu uso preponderante. As águas doces foram definidas em cinco classes, sendo que a classe especial, a classe 1, a classe 2 e a classe 3, entre outros usos, se destinam a abastecimento doméstico após tratamento requerido de acordo com a classe, como apresenta a tabela 4.

Tabela 4 Classificação das águas doces e tratamento requerido ao abastecimento doméstico, segundo a Resolução nº 020/CONAMA, de 18/06/86.

Classificação	**Tratamento Requerido**
Classe especial	Desinfecção
Classe 1	Tratamento simplificado
Classe 2	Tratamento convencional
Classe 3	Tratamento convencional

Fonte: Adaptado da Resolução nº 020/CONAMA, de 18/06/86

Para cada classe desta Resolução nº 020/CONAMA, de 18/06/86, são estabelecidos limites de valores dos parâmetros físicos, químicos e biológicos.

A tabela 5 apresenta valores máximos permissíveis, para alguns compostos organoclorados estabelecidos pela legislação.

Tabela 5 Valores máximos permissíveis, para alguns compostos organoclorados, estabelecidos pela Resolução nº 020/CONAMA, de 18/06/86 e Portaria nº 1.469, de 29/12/00 do Ministério da Saúde

PESTICIDAS ORGANO-CLORADOS	**ATIVIDADE**	**RESOLUÇÃO Nº 020/CONAMA**			**PORTARIA Nº 1.469**
		CLASSE 1	**CLASSE 2**	**CLASSE 3**	
Aldrin	Inseticida	0,01 $\mu g.L^{-1}$	0,01 $\mu g.L^{-1}$	0,03 $\mu g.L^{-1}$	0,03 $\mu g.L^{-1}$
Dieldrin	Inseticida	0,005 $\mu g.L^{-}$	0,005 $\mu g.L^{-1}$	0,03 $\mu g.L^{-}$	0,03 $\mu g.L^{-1}$
Clordano	Inseticida	0,04 $\mu g.L^{-1}$	0,04 $\mu g.L^{-1}$	0,3 $\mu g.L^{-1}$	0,2 $\mu g.L^{-1}$
DDT	Inseticida	0,002 $\mu g.L^{-1}$	0,002 $\mu g.L^{-1}$	1,0 $\mu g.L^{-1}$	2,0 $\mu g.L^{-1}$
2,4,6 Triclorofenol	Inseticida	0,01 $mg.L^{-1}$	0,01 $mg.L^{-1}$	0,01$mg.L^{-1}$	0,2 $mg.L^{-1}$
Heptacloro	Inseticida	0,01 $\mu g.L^{-1}$	0,01 $\mu g.L^{-1}$	0,1 $\mu g.L^{-1}$	0,03 $\mu g.L^{-1}$
Hexaclorobenzeno	Fungicida	_	_	_	1 $\mu g.L^{-1}$

Fonte: Adaptado da Resolução nº 020/CONAMA, de 18/06/86 e Portaria nº 1.469, de 29/12/00 do Ministério da Saúde.

3.1.5 Determinação de pesticidas

A determinação de resíduos de pesticidas inicia pela técnica de extração dos compostos da amostra, que é realizada utilizando solventes orgânicos, sendo que a eficiência deste processo depende da polaridade do composto, do pH, volume da amostra e o método de extração. A técnica utilizada para extração de pesticidas em água foi a extração em fase sólida (EFS) baseada na metodologia estabelecida pela EPA, método nº 525.2 (EICHELBERGER *et al.*, 1995).

Segundo PERES (1997), a EFS foi introduzida no início da década de 70 e eliminou ou minimizou as desvantagens da extração líquido-líquido. Essa técnica apresenta uma série de vantagens, tais como: baixo custo, uso de pouco solvente, não formação de emulsão, redução do tempo de preparação de amostra, especialmente se métodos automatizados são usados.

A EFS em matrizes aquosas pode cumprir até três funções de uma só vez:

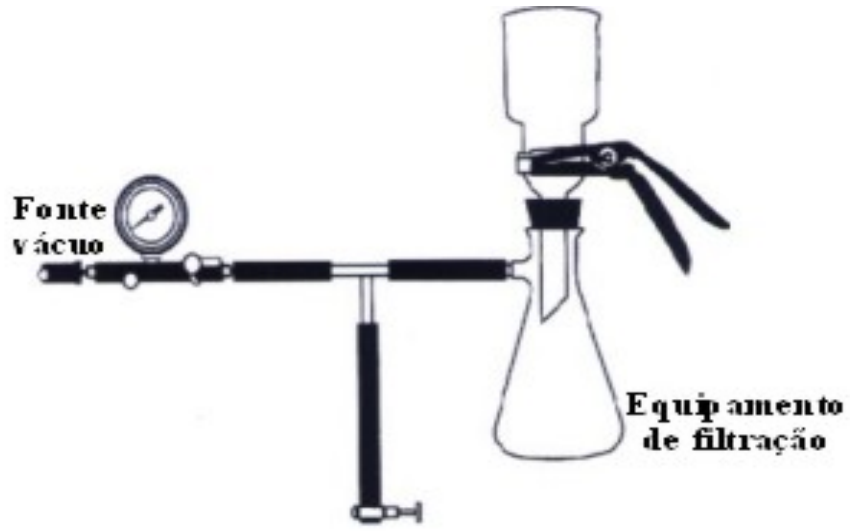
- extração;
- concentração;
- limpeza da amostra.

Nesta técnica a membrana, é condicionada com solventes para solvatar os grupos funcionais do adsorvente. A amostra é aplicada, sendo forçada através da membrana, por aspiração. Um solvente orgânico é usado para eluir os analitos de interesse.

As interações entre o analito e o adsorvente devem ser as mais fortes possíveis, para que a extração seja eficaz. Porém, na prática, ocorre uma dependência entre a retenção dos analitos e a posterior eluição com uma pequena quantidade de solvente. Se a interação for muito forte, a eluição ficará prejudicada.

Apesar da EFS apresentar vantagens com relação aos métodos mais clássicos, como praticidade e maior sensibilidade, esta técnica tem algumas limitações. Uma delas refere-se à etapa de adsorção do analito aprisionado no cartucho ou membrana de EFS que requer, geralmente, o uso de solventes tóxicos (BARRIONUEVO & LANÇAS, 2001).

A figura 1 apresenta o equipamento de extração em fase sólida.



Fonte: EICHELBERGER *et al.* (1995).

Figura 1 Equipamento de extração em fase sólida, utilizando membrana.

3.2 TRIHALOMETANOS

De acordo com a OMS e a Organização Pan-Americana da Saúde (OPAS/OMS, 2001), cerca de um quarto dos 4,8 bilhões de pessoas dos países em desenvolvimento continua sem acesso a fontes de água adequadas, enquanto metade deste total não está servida por serviços apropriados de saneamento.

Ocorre, no mundo, quatro bilhões de casos de diarréia por ano, com 2,2 milhões de mortes, a maioria entre crianças de até cinco anos. Água segura, higiene e saneamento adequados podem reduzir de 25 a 33% os casos de doenças diarréicas (OPAS/OMS, 2001).

Por estas razões, em muitos casos, é necessário que a remoção destes patogênicos seja feita através dos processos de desinfecção, cujo principal objetivo é destruir os microrganismos disseminadores dessas doenças.

O agente químico mais comum utilizado no processo de desinfecção de águas de abastecimento e residuárias é o cloro, que destrói os organismos causadores de enfermidades,

sendo que esta ação se dá à temperatura ambiente e em tempo relativamente curto (AZEVEDO NETTO *et al*. 1987).

O cloro é muito reativo e elimina a maioria dos germes presentes na água. O grande perigo é que, havendo compostos orgânicos, esses reagem com o cloro, gerando substâncias organocloradas, que são cancerígenas e extremamente danosas à saúde humana (BAIRD, 1995; BOTKIN & KELLER, 1995; JOLLEY, 1975; SACCHETTI, 1997 *apud* HESS, 2001).

No tratamento da água várias substâncias remanescentes, como as amônias, nitratos podem reagir com o cloro livre levando à formação de diversos subprodutos, entre eles os denominados (THM's) trihalometanos (RIBEIRO *et al.*, 2001).

A formação é representada pela equação 1:

Espécies halogenadas + Cloro residual livre + Precursores → Trihalometanos + Subprodutos

Os THM's são compostos de carbono simples, substituídos por halogênios e possuem a fórmula geral CHX_3, onde X pode ser cloro, bromo, possivelmente iodo, ou combinações a partir dos mesmos. Aparecem, principalmente na água potável, como produtos resultantes da reação entre substâncias químicas que se utilizam no tratamento oxidativo (cloro livre) e matérias orgânicas (ácidos húmicos e fúlvicos) naturalmente presentes na água (LAWRENCE, 1989; SANTOS, 1988; SYMONS *et al*. 1981 *apud* TOMINAGA E MÍDIO, 1999). Sua formação está, portanto, relacionada ao uso do cloro (TOMINAGA & MIDIO, 1999).

A tabela 6 apresenta as fórmulas químicas e denominações dos trihalometanos.

Tabela 6 Fórmulas químicas e denominações dos trihalometanos

FÓRMULA QUÍMICA	DENOMINAÇÕES
1. $CHCl_3$	Triclorometano, clorofórmio
2. $CHBrCl_2$	Bromodiclorometano
3. $CHBr_2Cl$	Dibromoclorometano
4. $CHBr_3$	Tribromometano, Bromofórmio
5. $CHCl_2I$	Dicloroiodometano
6. CHClBrI	Bromocloroiodometano
7. $CHClI_2$	Clorodiiodometano
8. $CHBr_2I$	Dibromoiodometano
9. $CHBrI_2$	Bromodiiodometano
10. CHI_3	Triiodometano, Iodofórmio

Fonte: Symons (1981) *apud* Tominaga e Midio (1999).

Normalmente os THM's, encontrados na água de abastecimento cloradas, são as espécies cloradas e bromadas conforme tabela 6. São predominantes os compostos 1 e 2; os compostos 3 e 4 são freqüentemente encontrados e os compostos 5 e 6 já foram detectados, mas são menos comuns.

Portanto, quando se faz referência aos THM's, na realidade estão sendo mencionados apenas os quatro primeiros compostos (SYMONS *et al*., 1981 *apud* TOMINAGA & MIDIO, 1999).

Os ácidos húmicos e fúlvicos, também denominados de precursores dos THM's, são resultantes da decomposição da vegetação. A maioria destes ácidos contém radicais cetona, que podem produzir halofórmios após a reação com o cloro (LAWRENCE, 1989; SYMONS *et al.*, 1981 *apud* TOMINAGA & MIDIO, 1999).

Vários fatores como a temperatura ambiente, pH do meio, concentração e espécie de cloro, características dos precursores e outros podem influenciar esta reação (SYMONS *et al.*, 1981 *apud* TOMINAGA & MIDIO, 1999).

No início da década de 70, descobriu-se que o clorofórmio e outros THM's eram produzidos durante a cloração da água (BALLAR *et al*., 1974; BULL, 1993 *apud* TOMINAGA E MIDIO, 1999). Esta informação revestiu-se de grande importância em virtude da conclusão de um bioensaio sobre a carcinogenicidade do clorofórmio realizado pelo "*National Cancer Institute"*, EUA (SINGER, 1983 *apud* TOMINAGA & MIDIO, 1999).

Desde a descoberta inicial dos THM's, muita coleta de dados tem sido realizada. Estudos epidemiológicos, particularmente nos Estados Unidos, têm sido feitos para avaliar a presença dessas substâncias orgânicas na água e sua correlação com o câncer (BULL, 1982; CECH *et al*, 1987; CRAUM, 1993; PAGE *et al*, 1976; YOUNG *et al*., 1987 *apud* TOMINAGA & MIDIO, 1999). Todavia, ainda é relativamente pouco conhecido o real efeito para a saúde humana causado por esses compostos presentes em baixas concentrações (ppb e ppt) na água de consumo humano. O resultado positivo para esse bioensaio levou, rapidamente, ao estudo de um valor limite de concentração máxima aceitável para esses compostos e, em 1979, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) aconselhou que o limite máximo para a soma das concentrações dos THM's (clorofórmio ou triclorometano + bromodiclorometano + dibromoclorometano + bromofórmio ou tribromometano) deveria ser de 100 $\mu g.L^{-1}$ na água para consumo humano (RICHARDSON, 1988; SINGER, 1993 *apud* TOMINAGA & MIDIO, 1999).

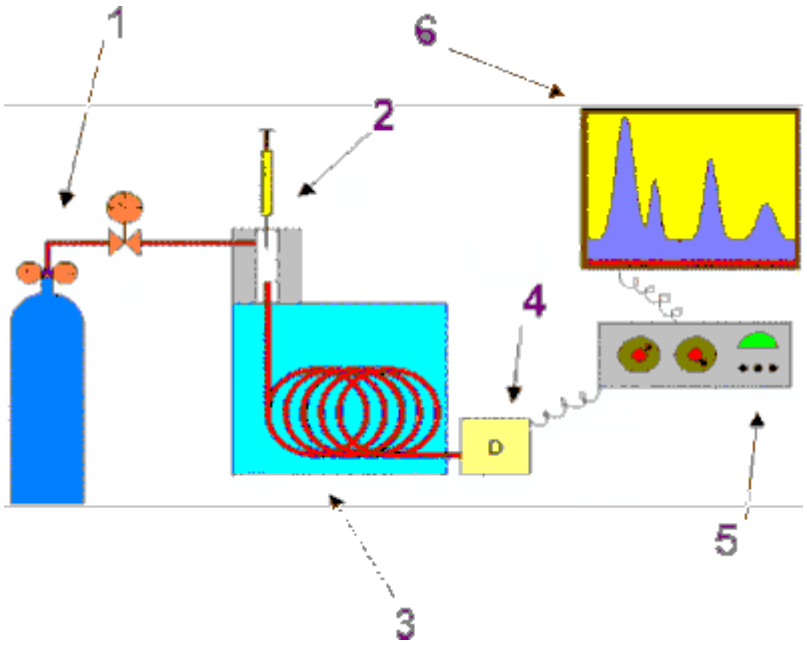
No Brasil, a Portaria 1469 de 29/12/2000 do Ministério da Saúde também estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância. Também estabelece como padrão de qualidade o limite máximo permissível de 100$\mu g. L^{-1}$ para a soma dos quatro compostos que compõem os trihalometanos. Em seu artigo 13 cita que, após a desinfecção, a água deve conter um teor mínimo de cloro residual livre de 0,5 $mg.L^{-1}$, sendo obrigatória a manutenção de, no mínimo, 0,2 $mg.L^{-1}$ em qualquer ponto da rede de distribuição. A legislação recomenda que o teor máximo de cloro residual livre, em qualquer ponto de abastecimento, seja de 2,0 $mg.L^{-1}$ (Ministério da Saúde, 2000).

3.3 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

3.3.1 Cromatografia Gasosa de Alta Resolução

Segundo LANÇAS (1993) a cromatografia é um método de separação dos componentes da mistura, consistindo de duas fases em contacto íntimo: uma fase permanente estacionária durante todo o processo, enquanto que a outra se move através dela. Quando a fase móvel é um gás, o método é denominado Cromatografia em Fase Gasosa, sendo que neste caso a fase estacionária poderá ser tanto um sólido quanto um líquido disperso sobre um suporte inerte.

A figura 2 apresenta um esquema de um cromatógrafo gasoso



Fonte: Aμgusto (2002).

Figura 2 Esquema de um cromatógrafo a gás [onde: 1 – Reservatório de Gás e Controles de Vazão, 2 - Sistema de introdução da amostra, 3 - Coluna Cromatográfica e Forno da Coluna, 4 - Detector, 5 – Eletrônica de Tratamento (Ampliação) de Sinal, 6 - Registro de Sinal (Registrador ou Computador)].

A Cromatografia Gasosa (CG) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida, sob um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel ou gás de arraste, através de um sistema de injeção, na coluna cromatográfica.

Os sistemas de injeção em colunas capilares são:

- Injeção com divisão (*split injection).* É realizada através da introdução indireta da amostra, em que um volume grande é introduzido em um fluxo elevado do gás de arraste e, após a evaporação, a mistura é dividida em duas porções pré-definidas, das quais a menor é injetada na coluna.

- Injeção sem divisão (*splitless).* Quando a amostra é uma solução diluída e não há interesse de analisar o solvente, a amostra é introduzida sem divisão, ou seja, todo volume injetado é direcionado para a coluna.

- Injeção na coluna (*on column injection).* É uma injeção na qual uma amostra condensada é colocada diretamente na coluna não aquecida e lá irá dissolver-se na fase líquida, permitindo a vaporização da amostra eliminando-se a possibilidade de discriminação e decomposição.

O fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária FE (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. A FE pode ser um sólido adsorvente (Cromatografia Gás-Sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (Cromatografia Gás-Líquido com Coluna Empacotada ou Recheada) ou sobre a própria parede do tubo (Cromatografia Gasosa de Alta Resolução). Na cromatografia gás-líquido (CGL), os dois fatores que governam a separação dos constituintes de uma amostra são:

- a solubilidade na FE: quanto maior a solubilidade de um constituinte na FE, mais lentamente ele caminha pela coluna.

- a volatilidade: quanto mais volátil a substância (ou, em outros termos, quanto maior a pressão de vapor), maior a sua tendência de permanecer vaporizada e mais rapidamente caminhar pelo sistema.

As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector; dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluido. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa.

3.3.2 Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas

Dentre os modernos métodos de análise química, a cromatografia ocupa, sem dúvida, um lugar de merecido destaque no que concerne à separação, identificação e quantificação de espécies químicas. O uso de Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas (CGAR/EM) merece consideração, porque possui grande seletividade e sensibilidade e pelo fato de poder fornecer informações estruturais a respeito dos compostos eluidos da coluna. Isto possibilita a identificação inequívoca da grande maioria dos compostos de interesse da cromatografia gasosa. A espectrometria de massas é um dos mais poderosos métodos analíticos para a identificação positiva de amostras. A limitação deste equipamento está na identificação de isômeros que apresentam o mesmo espectro de massas, o que dificulta a identificação, mas que pode ser solucionado pela adição isolada de padrões, através da verificação do tempo de retenção (LANÇAS, 1993).

O CGAR/EM consta de um cromatógrafo gasoso com coluna capilar acoplado a um espectrômetro de massas, interface para ligação dos sistemas, uma câmara de ionização onde os íons são formados, uma câmara mantida sob vácuo onde ocorre a separação dos mesmos, um sistema de detecção dos íons e um sistema de detecção e interpretação dos dados obtidos (COLLINS *et al.*, 1995).

A saída da coluna cromatográfica está conectada ao espectrômetro de massas através de uma interface que tem a finalidade de diminuir a pressão. Na câmara de ionização as moléculas se ionizam por impacto eletrônico ou ionização química e esta câmara é aquecida para evitar a condensação da amostra e mantida sob vácuo para que os íons formados não colidam com outras moléculas que não foram ionizadas (LOPEZ, 1999).

No impacto eletrônico, moléculas no estado gasoso e sob baixa pressão são bombardeadas por um feixe de elétrons com alta energia produzida por um filamento

aquecido, geralmente de tungstênio. Este feixe de elétrons, conforme a equação a seguir, pode retirar os elétrons da molécula e formar um cátion, chamado íon molecular. O feixe de elétrons não só retira o elétron, mas doa uma considerável energia ao íon molecular, suficiente para romper ligações covalentes. Deste modo, logo após a formação, o íon molecular se desintegra, isto é, ocorre a fragmentação do mesmo.

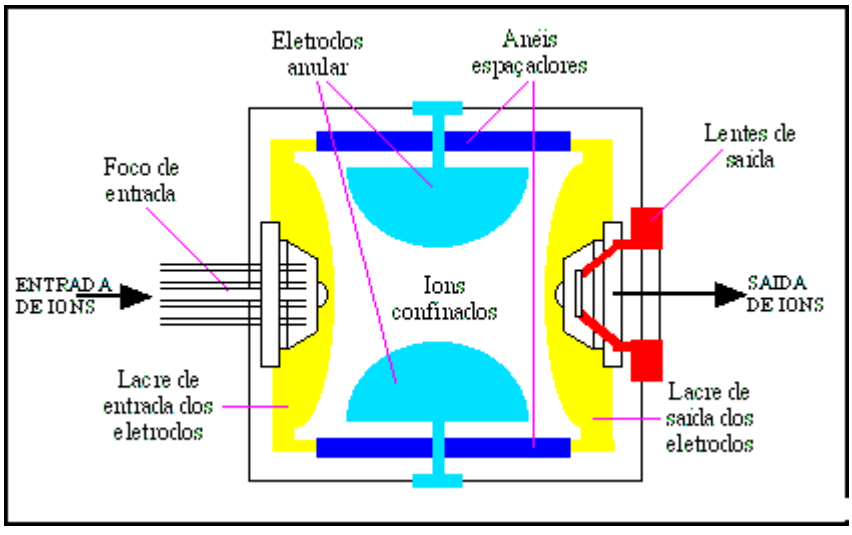
$$M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$$

M = molécula

e^- = Elétron de alta energia

M^+ = Íon molecular

O sistema de detecção dos íons do equipamento é o *íon trap*, esquematizado na figura 3, no qual os íons produzidos na fonte entram no *trap* do sistema, onde várias voltagens são aplicadas aos elétrons e os íons são lançados (Gates, 1997). Depois de formados, os íons deixam a câmara de ionização e entram na câmara de vácuo, onde são separados de acordo com a razão massa/carga (m/z), através da imposição de um campo elétrico ou magnético externo. Após a separação os íons são detectados e um programa processa os dados obtidos (Lopez, 1999).



Fonte: Gates (1997).

Figura 3 Detecção de íons – *Ion Trap*.

O espectro de massas é geralmente registrado sob a forma de gráfico de barras, onde o pico mais intenso é o pico base. A massa dos íons é soma das massas atômicas dos constituintes dos íons.

Os espectrômetros de massas possuem geralmente em seu *software* uma biblioteca de dados que armazena cerca de milhares de espectros de massas, permitindo a comparação do espectro obtido para o composto de interesse com o espectro da biblioteca.

Espectrometria de Massas (EM) tem sido utilizado para análise de traços de poluentes em amostras ambientais devido à sua grande capacidade de identificação (Aguilar *et al*., 1998).

3.4 AVALIAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

3.4.1 Conceitos Gerais Utilizados

Para os método de extração de pesticidas e trihalometanos, de acordo com o EICHELBERGER (1995) foram apresentados os seguintes conceitos:

- **Composto *surrogates***

É um composto com elevado grau de pureza, o qual é extremamente difícil de ser encontrado em alguma amostra. É adicionado à amostra antes da extração e é mensurado com os mesmos procedimentos usados para mensurar outros componentes da amostra. A finalidade do uso do *surrogates* é monitorar a performance do método de extração com cada amostra.

- **Padrão interno**

É um composto com elevado grau de pureza, de concentração conhecida e similar ao composto analisado, não sendo encontrado na amostra e com picos bem resolvidos adicionado a amostra ou soluções padrões. É utilizado para mensurar a resposta relativa de outros compostos do método e *surrogates* presentes na mesma solução, sendo adicionado, sempre em igual concentração aos extratos obtidos antes da análise cromatográfica.

- **Reagente Branco Laboratório (RBL)**

A água destilada é tratada exatamente como a amostra com exposição a toda vidraria, equipamentos, solventes, reagentes, padrão interno, *surrogates*. Este RBL é usado para determinar se interferentes estão presentes no método, laboratório, reagentes e equipamentos.

- **Branco Fortificado Laboratório (BFL)**

Adição na água destilada de compostos pesticidas de concentração conhecida. Este branco fortificado é analisado exatamente como a amostra com o propósito de determinar se a metodologia está sob controle e se o laboratório é capaz de obter resultados exatos e precisos.

Para a avaliação dos resultados foram apresentados os seguintes conceitos estatísticos:

- **Coeficiente de correlação**

Quando se deseja um número para avaliar a qualidade dos dados, e não somente a interpretação de uma representação gráfica em escala conveniente, pode-se utilizar o coeficiente de correlação. (SOUZA, 2000).

- **Desvio padrão**

A avaliação da dispersão dos valores experimentais em torno da média é dada pelo desvio padrão.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i-1}^{n}\left(x_1 - \bar{x} \right) 2}{n-1}}$$

onde:

s = desvio padrão

$\bar{x}$ = valor médio

n = número de amostras

x_1 = valor da amostra

- **Coeficiente de variação**

O coeficiente de variação ou desvio padrão relativo, é definido como o quociente entre o desvio padrão e a média. Sua vantagem é caracterizar a dispersão dos dados em termos relativos a seu valor médio (COSTA N., 1977).

$$\%CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100$$

onde:

CV = coeficiente de variação

s = desvio padrão

$\bar{x}$ =valor médio

3.4.2 Parâmetros de Avaliação

Variáveis de diversas soluções de analito, injetadas no cromatógrafo e que dependem das concentrações injetadas, como as áreas dos picos eluídos, necessitam do auxílio de métodos estatísticos com a finalidade de avaliar a qualidade dos dados segundo critérios padronizados (SOUZA, 2000).

Os parâmetros de avaliação apresentados neste trabalho são os seguintes:

- **Limite de Detecção e Limite de Quantificação.**

Métodos analíticos usados em análises de amostras de água e alimentos precisam ter a maior sensibilidade possível. Esta, no processo analítico é usualmente avaliada pelos Limite Observado de Detecção (LOD), e Limite Observado de Quantificação (LOQ), ou simplesmente Limites de Detecção e Limite de Quantificação, respectivamente.

Limite de Detecção de acordo com a EPA é a menor concentração que pode ser determinada e estatisticamente diferenciada do branco de reagentes. E a definição pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) é a menor concentração de um resíduo de pesticida, em uma matriz definida, onde se pode realizar uma identificação positiva, usando-se um método específico.

Limites de Quantificação de acordo com a IUPAC é a menor concentração de um resíduo de pesticida, em uma matriz definida, onde se pode realizar uma identificação positiva e uma medida quantitativa, usando-se um método específico.

- **Linearidade**

Um método é linear se há uma relação linear entre a resposta analítica e a concentração do analito na amostra sobre uma determinada faixa de concentração do analito (SOUZA, 2000).

De acordo com o GARP, (2001) a curva de calibração deve ser avaliada a cada 5 injeções de amostras para avaliação da aceitabilidade da última curva de calibração e os resultados de checagem devem ser inferiores ou iguais a 15%, caso contrário uma nova curva deve ser elaborada. Sμgere-se que a solução de maior concentração da curva de calibração seja equivalente a 10 LOQ.

Para se obter uma curva de calibração deve-se injetar no mínimo 5 soluções padrão de diferentes concentrações, em ordem crescente

Uma curva de regressão aceitável deve apresentar um coeficiente de correlação maior ou igual a 0,99 (GARP, 2001).

- **Exatidão**

Expressa a concordância entre o valor encontrado e o valor aceito como verdadeiro ou aceito como referência (SOUZA, 2000).

Em análises de resíduos é determinada com base nos experimentos de recuperação.

A recuperação é uma medida de eficiência do processo de isolamento do analito de interesse da matriz no qual encontra-se presente. O intervalo de aceitabilidade para os valores individuais de recuperação é de 70-120%. (GARP, 2001).

As recuperações são expressas em porcentagem de recuperação em relação à quantidade adicionada durante a fortificação. Os valores devem ser reportados em números inteiros.

- **Precisão**

É o grau de dispersão de uma medida em relação à média. E é usualmente relatado como uma porcentagem do coeficiente de variação. Usualmente quando se fala em precisão, está se falando também falando em repetibilidade que é a precisão em medidas da replicata da mesma solução (SOUZA, 2000).

Em análises de resíduos, é determinada com base nos experimentos de recuperação. A repetibilidade é a dispersão dos dados de recuperação, o coeficiente de variação(CV%) em relação à média deverá ser $\leq 15\%$ (GARP, 2001).

- **Resultados**

Os resultados, segundo o GARP (2001), abaixo do limite de detecção (LOD) devem ser reportados como "ND" (não detectado), enquanto que qualquer valor entre os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) deve ser reportado como "<LOQ" (onde LOQ é o valor numérico do limite de quantificação). Valores acima do LOQ devem ser reportados numericamente, observando a precisão do método e o número correto de algarismos significativos.

4 METODOLOGIAS

4 1 AMOSTRAS DO RIO DOURADOS

4.1.1 Características da área de estudo

Este estudo foi desenvolvido através de coletas realizadas no Rio Dourados, município de Dourados-MS, o qual pertence à Microbacia do Rio Dourados e situa-se na Sub-Bacia do Rio Ivinhema, que por sua vez, se insere na Bacia Hidrográfica do Rio Paraná

A Microbacia do Rio Dourados tem como principal constituinte o próprio Rio Dourados, que nasce nas imediações da serra de Maracajú, na cidade de Antônio João, a uma altitude de, aproximadamente, 700 metros; percorre todo o planalto, aproximadamente no sentido oeste-leste, até a cidade de Fátima do Sul, onde toma a direção Norte, percorrendo uma extensão de 374 quilômetros, até desembocar no Rio Brilhante.

A atividade agropastoril destaca-se entre as demais atividades econômicas da Sub-Bacia do Rio Ivinhema, que chega a contar com 1,2 milhões de cabeças de gado. Além da criação de bovinos, ocorre também nesta área criação de caprinos, ovinos, suínos e aves. Entre as culturas vegetais mais encontradas na região salientam-se as lavouras de milho, soja, feijão, trigo girassol e sorgo. Na fruticultura ressaltam-se a produção de melancia, abacaxi e outras. Diversas indústrias estão instaladas nesta região, as principais são matadouros, frigoríficos e destilarias de álcool (SEMACT, 2000).

As águas da Microbacia do Rio Dourados são utilizadas, principalmente, para irrigação; abastecimento humano, dessedentação de animais; recepção de efluentes sanitários e industriais (SEMACT, 2000). O abastecimento de água para a população do município de Dourados-MS provém 71% do manancial superficial Rio Dourados, e o restante é atendida por meio de captação de água subterrânea. No Rio Dourados a água é captada e na estação de tratamento de água é realizado o tratamento convencional e a desinfecção da água é feita por cloro gasoso, segundo dados da SANESUL (2001).

4.1.2 AMOSTRAGEM

A figura 4 apresenta a localização do ponto de coleta de água na microbacia do Rio Dourados-MS na captação de abastecimento público da Sanesul.

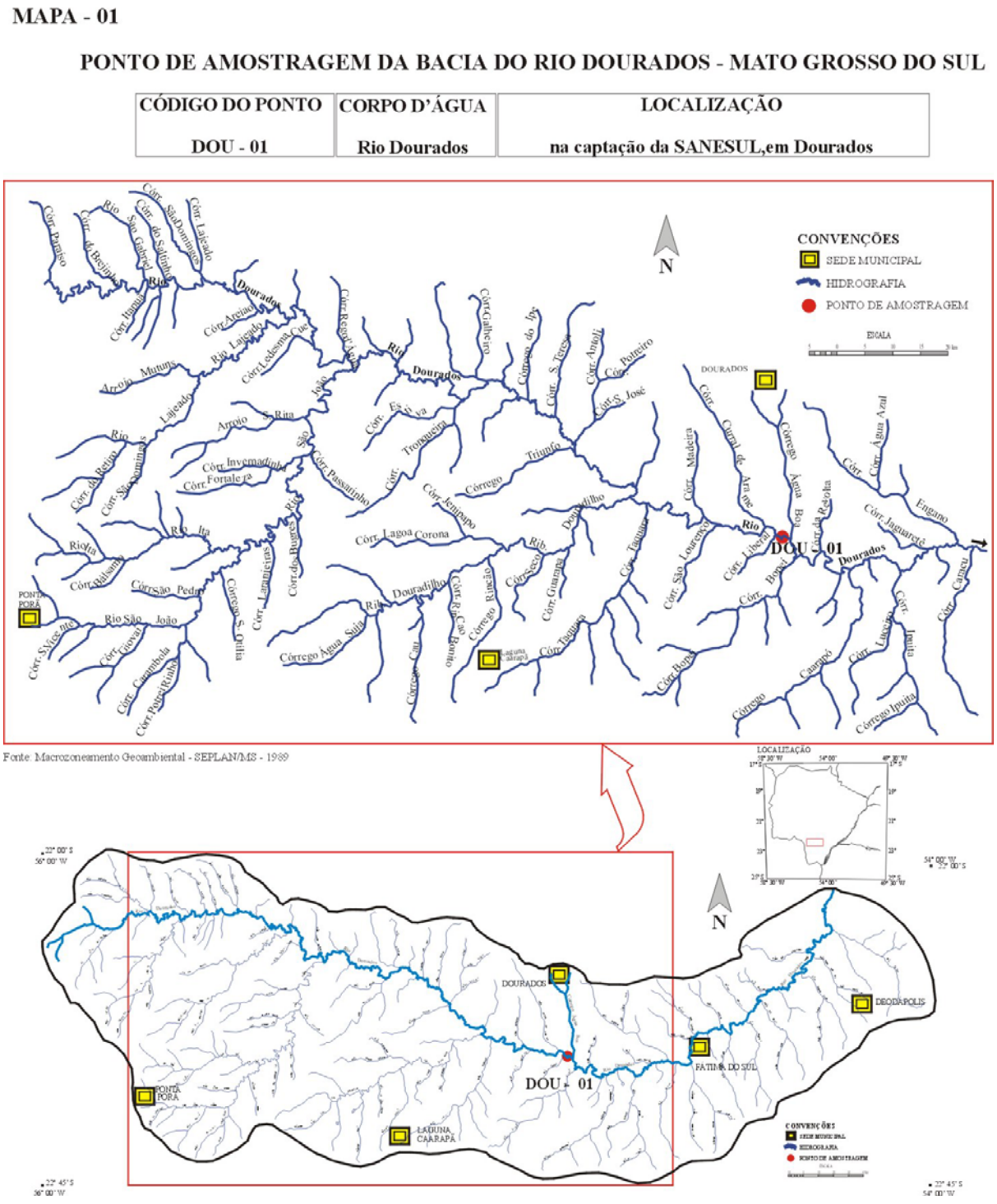


Figura 4 Ponto de coleta de água na microbacia do Rio Dourados-MS.

4.1.2.1 Pesticidas

As amostras foram coletadas em triplicata, em volumes de 1000mL, em frascos âmbar com tampa de teflon, acidificadas com ácido clorídrico 6mol/L e resfriadas entre 2-5ºC e com prazo máximo de extração de sete dias (Standard Methods, 1998). As coletas foram realizadas utilizando método manual com garrafa de Van Dorn, a qual consta de um cilindro de PVC com volume de 2 L, o qual é mergulhado aberto em ambas extremidades e, após atingir a profundidade desejada, deixa-se cair o mensageiro que fecha hermeticamente esse amostrador (AGUDO, 1987).

1° Ponto - Foram realizadas coletas de amostras de água no Rio Dourados-MS, entre 40 a 60 metros à montante da captação de água para abastecimento público, sendo que a metodologia para as coletas de água na captação da Estação de Tratamento de Água foi amostragem simples a 50% no meio do rio, a meia profundidade.

2° Ponto – Coletas depois do tratamento convencional de água, mas antes da cloração.

4.1.2.2 Trihalometanos

As amostras foram coletadas em frascos especiais (vial de 40 mL), preservadas com ácido ascórbico e o prazo das análises não excederam três dias após a coleta. Os pontos de coletas foram na rede de distribuição abastecida pelo manancial superficial e são relacionados a seguir.

Ponto 1 – cavalete da rua Arapongas, 800.

Ponto 2 – cavalete da rua Joaquim A Taveira, 462.

Ponto 3 _ cavalete da rua Iguaçu, 4295.

Ponto 4 – reservatório de água tratada rua W 26, Lote 24, Quadra. 18.

Ponto 5 – cavalete da rua Guanabara, 1620.

Ponto 6 – cavalete da rua Weimar Torres, 800.

Ponto 7 – cavalete da rua Izat Bussuan, 4225.

Ponto 8 – cavalete Rua J. A. Taveira, 1950.

Ponto 9 – Saída do sistema de distribuição Rod. Dourados/Caarapó.

4.1.3 Época de Coletas de Amostras

As coletas de amostras de águas foram efetuadas no período de maio a novembro de 2002.

4.2 METODOLOGIA DE ANÁLISES PESTICIDAS

4.2.1 Materiais, Reagentes e Padrões

4.2.1.1 Soluções Padrões

Os padrões externos de pesticidas, padrão interno e *surrogates* usados foram de procedência Supelco e possuem carta de controle de 93,5-99% de pureza, porcentagem avaliada por cromatografia gasosa com detetor de captura de elétrons (CG/DCE), ionização de chama (CG/DIC) ou CGAR/EM, conforme tabela 7.

Tabela 7 Porcentagem de pureza dos padrões para pesticidas

PADRÕES	%PUREZA	MÉTODO
Hexaclorobenzeno	99%	CG/DCE
2,4,6 Triclorofenol	99%	CG/DIC
Dieldrin	99%	CG/DCE
Heptacloro	98,8%	CG/DCE
Alfa clordano	99%	CG/DCE
Gama clordano	99%	CG/DIC
4,4'DDT	95,6%	CG/DCE
2,4'DDT	99%	CG/DCE
1,3-dimetil 2-nitrobenzeno	99,8%	CGAR/EM
4,4 Dibromobifenil	99,8%	CGAR/EM

As soluções padrão estoque foram preparadas pela diluição em isoctano e as soluções padrões intermediárias pela diluição em acetato de etila. Todas soluções foram estocadas em temperatura de aproximadamente - 18ºC.

Padrão interno - O padrão interno usado foi o 4,4-dibromobifenil. Foi adicionado, sempre em igual concentração aos extratos obtidos, antes da análise cromatográfica.

Foi utilizado o composto puro *surrogates* (1,3-dimetil-2-nitrobenzeno), o qual é extremamente difícil de ser encontrado em alguma amostra. Concentração conhecida deste *surrogates* foi adicionada na amostra antes da extração e após os procedimentos de extração foi analisada a recuperação deste para avaliação do método.

4.2.1 2 Reagentes

A água destilada antes de ser utilizada foi passada pelo purificador de água Easy Pure RF (C*ompact Ultra Pure Water System)* da Barnstead Thermolyne.

Os solventes utilizados: acetona, acetato de etila, diclorometano, e os demais foram específicos para análise de resíduos de pesticidas, de procedência Merck, EM Sciense, J.T. Baker.

Sulfato de sódio anidro p.a. procedência Merck, foi utilizado sem pré-lavagem, após aquecimento por 2 horas a 400ºC em mufla. Marca Merck.

Ácido Clorídrico p.a. procedência Merck.

4.2.1.3 Materiais

Utilizou-se membrana de composição de fibra de vidro com superfície de sílica modificada, octadecilsilano (C18), com 47mm de diâmetro e 0,6mm de espessura da Supelco e lã de vidro silanizada de procedência Carlo Erba.

4.2.2 <u>Método Extração em Fase Sólida (EFS)</u>

A determinação de pesticidas em amostras de água ambiental não só requer o uso de instrumentação cromatográfica complexa, mas também a aplicação de procedimento de

extração para isolar os compostos orgânicos de amostras aquosas, remover substâncias interferentes e alcançar a sensibilidade requerida. Foi baseada na metodologia de EFS estabelecida pela EPA, método nº 525.2. O método EFS também é denominado como Extração Líquido-Sólido (ELS) na EPA *Drinking water method* (EICHELBERGER & MUNCH,1995).

4.2.2.1 Controle de qualidade do método de Extração em Fase Sólida

Para o controle de qualidade do método são relevantes as seguintes análises:

Solventes

Análises dos solventes utilizados, antes e após o processo de extração sem os analitos, para controle de possíveis interferências dos solventes e das vidrarias.

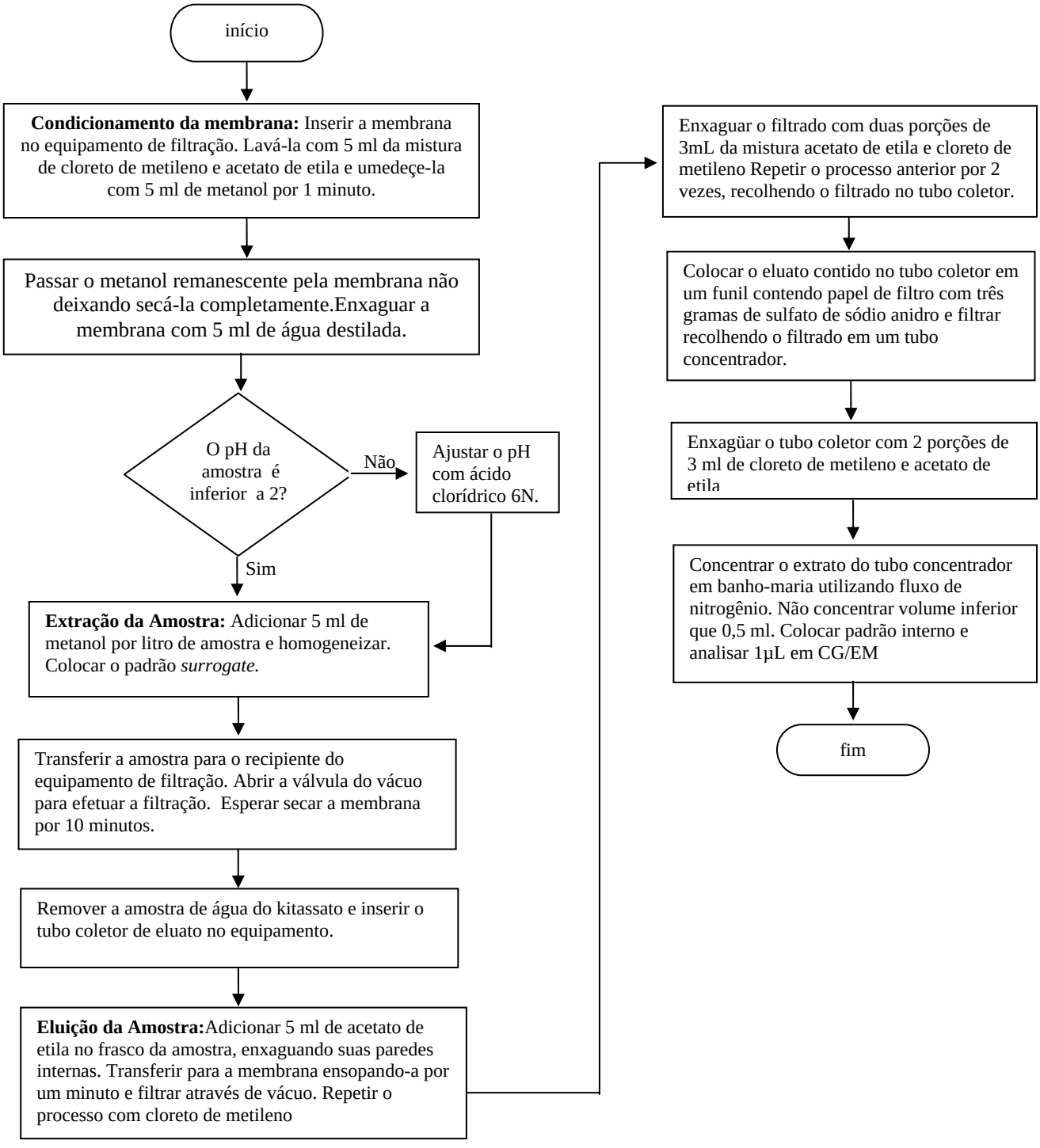
RBL

Análise da água deionizada, a qual contém *surrogates* para monitorar a extração e padrão interno.

BFL

Análise do BFL que é constituído de água destilada (1000mL), fortificada intencionalmente com os compostos em estudo, *surrogates* (para monitorar o processo de extração) e padrão interno. A finalidade da análise é averiguar a recuperação dos compostos durante o processo de extração.

A figura 5 apresenta o fluxograma da extração em fase sólida (EFS).



Fonte: Adaptado EICHELBERGER (1995).

Figura 5 Fluxograma Extração em Fase Sólida.

4.2 3 <u>Equipamentos e condições de análise</u>

A determinação e quantificação dos resíduos de organoclorados em água foram efetuadas em Cromatógrafo Gasoso de Alta Resolução, modelo Cx 3400 da VARIAN, com injetor automático, acoplado a Espectrômetro de Massas, modelo Saturn 2000 da VARIAN (*íon trap)* com utilização do programa (*software)* Saturn 2000 - 4.1.

Utilizou-se Coluna capilar DB-5MS (5% fenil-metil polisiloxano), espessura do filme 0,25µm, dimensão de 30m x 0,252mm.

4.2.3.1 Condições Operacionais do Cromatógrafo

Programação de temperatura da Coluna

Temperatura inicial:60ºC - Tempo mantido:1,53min

Velocidade (ºC.min $^{-1}$)	Temperatura final (ºC)	Tempo mantido(min)
28,0	130	0,00
12,0	180	0,00
7,0	240	0,00
12,0	300	2,00

Tempo final de programação da injeção na coluna 23,76min.

Temperatura do Injetor: 250ºC.

Amostrador automático

Seringa	10µL
Solventes de lavagens	Metanol e Hexano
Tempo de lavagem da seringa	30 segundos
Profundidade da agulha	90%

Velocidade da injeção	1,0 µL /segundo
Quantidade do solvente na injeção	0,1 µL
Tempo de residência da agulha no injetor	3 segundos
Modo de injeção	splitless
Volume de injeção	1 µL

4.2.3.2 Condições Operacionais Espectrômetro de Massas

Temperatura na interface CGAR/EM:	250ºC
Temperatura do *trap*:	200ºC

Os espectros foram obtidos pela técnica de impacto eletrônico, com energia de 70eV, sendo a faixa de massa compreendida entre 55 e 450.

Os gases utilizados foram o Hélio e Nitrogênio, alta pureza (99,995%) de procedência White Martins.

Gás de arraste: Hélio: fluxo de 30 $mL.min^{-1}$.

4.3 TRIHALOMETANOS

4.3.1 Padrões, Reagentes e Materiais

4.3.1.1 Soluções Padrão

Os padrões externos de trihalometanos usados foram da Supelco e possuem carta de controle de 98,5 a 99,9% de pureza, porcentagem avaliada por CG/DIC ou CG/DCE conforme tabela.8.

Tabela 8 Porcentagem de pureza dos padrões para análise de trihalometanos

PADRÕES	%PUREZA	MÉTODO
Bromodiclorometano	99,0%	CG/DCE
Triclorometano	99,1%	CG/DCE
Dibromoclorometano	99,9%	CG/DCE
Tribromometano	98,5%	CG/DCE
4 Bromofluorbenzeno	99,0%	CG/DIC
Fluorbenzeno	99,7%	CG/DIC

As soluções padrões estoque foram preparadas pela diluição em metanol. Todas foram estocadas em freezer

Padrão interno - Para a quantificação de trihalometanos nas amostras utilizou-se o método da adição do padrão interno, neste caso o fluorbenzeno de massa molar 96g/mol e fórmula C_6H_5F, o qual é usado para medir a resposta relativa em referência a outros compostos da amostra do método e *surrogates* presente na mesma solução, sendo adicionado sempre em igual concentração aos extratos obtidos antes da análise cromatográfica. O fluorbenzeno é um composto com elevado grau de pureza, de concentração conhecida e similar ao composto analisado, não sendo encontrado na amostra e com picos bem resolvidos.

Foi utilizado o composto puro *surrogates* (4 Bromofluorbenzeno), o qual é extremamente difícil de ser encontrado em alguma amostra. Concentração conhecida deste *surrogates* foi adicionada na amostra antes da extração e após os procedimentos de extração foi analisada a recuperação deste para avaliação do método. A finalidade do uso do *surrogates* foi monitorar a performance do método com cada amostra.

4.3.1 2 Reagentes e Materiais

Os reagentes, que foram utilizados no preparo de soluções padrões, foram específicos para análises de resíduos.

Coluna de retenção constituída de carbopack B/Carboxen 1000 & 1001

4.3.2 Método Extração *Purge and Trap*

Os equipamentos utilizados nas análises foram: Amostrador Automático Archon (Varian)*; Purge and Trap* (Tekmar 3000).

Os procedimentos experimentais para determinação de trihalometanos foi baseado no método *Purge and Trap*, através da técnica 6210 D de acordo com o STANDARD METHODS FOR EXAMINATION FOR WATER AND WASTERWATER (20ª Edition) e Method 524.2 da E.P.A. (Revision 2.0) *Measurement of purge able organic compounds in water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry* (EICHELBERGER & MUNCH, 1995).

Na extração, os compostos orgânicos voláteis foram transferidos pela purgação da amostra líquida para a fase de vapor por borbulhamento, através de gás inerte hélio. O vapor foi arrastado para uma coluna de retenção, onde foram adsorvidos os compostos orgânicos. Após a purgação, a coluna foi aquecida em temperatura programada, ocorrendo desorção dos compostos orgânicos. Os mesmos foram arrastados para a coluna capilar do cromatógrafo, onde ocorreu a separação dos compostos os quais foram transferidos para o espectrômetro de massa, bombardeados por elétrons para a quebra de suas cadeias e identificados pelos íons de quantificação.

4.3.2.1 Condições Operacionais Purge and Trap

Volume de amostra: 5 mL Amostrador automático Archon.

Adição automática de padrão interno.

Tempo de purgação: 11 minutos *Purge and Trap.*

Temperatura de desorção de 40ºC até 250ºC.

Tempo de desorção: 2 minutos.

4.3.2.2 Controle de qualidade do método de extração *Purge and Trap*

Para o controle de qualidade do método de extração são essenciais as seguintes análises:

RBL

Análise da água deionizada, após a extração, a qual é constituída de *surrogates* para monitorar a extração e padrão interno. A finalidade é averiguar interferentes na água destilada que possam interferir no tempo de retenção dos compostos em estudo.

BFL

Análise do Branco que é constituído de água deionizada fortificada intencionalmente com trihalometanos, padrão interno e *surrogates*. Este Branco é processado como a amostra para averiguar a recuperação dos padrões durante o processo de extração.

4.3.3 Equipamentos e condições de análise

A determinação e quantificação dos Trihalometanos em água foram efetuadas em Cromatógrafo Gasoso de Alta Resolução, modelo Cx 3400 da VARIAN, acoplado a Espectrômetro de Massas, modelo Saturn 2000 da VARIAN (*íon trap)* com utilização do programa (*software)* Saturn 2000 - 4.1.

Utilizou-se para as análises Coluna capilar DB-5MS (5% fenil-metil polisiloxano), espessura do filme 0,25µm, dimensão de 30m x 0,252mm, temperatura de trabalho de –60ºC a 325ºC, utilizando-se a programação a seguir.

Programação da temperatura da coluna:

Velocidade ($^oC.min^{-1}$)	Temperatura final (ºC)	Tempo mantido(min)
0	40	2,5
35	130	0,0
4	145	0,0

Tempo de corrida cromatográfica 8 min.

Gás de arraste:Hélio de procedência White Martins.

Vazão do gás de arraste: 30 $mL.min^{-1}$.

4.4 QUANTIFICAÇÃO DE PESTICIDAS E TRIHALOMETANOS

4.4.1 Cálculos das concentrações para pesticidas e trihalometanos

A quantificação dos pesticidas, trihalometanos e surrogates em amostras foi realizada com padrão interno e padrão externo.

Os cálculos das concentrações de pesticidas trihalometanos e *surrogates* são expressos através da equação abaixo:

$$C_x = \frac{(A_x)(Q_{is})}{(A_{is})RFV}$$

Onde:

C_x = concentração do composto ou *surrogates* em $\mu g.L^{-1}$ na amostra de água.

A_x = integração da quantificação do íon do composto na amostra.

Q_{is} = quantidade do padrão interno adicionado na amostra de água.

A_{is} = integração da quantificação do íon do padrão interno na amostra.

RF = fator de resposta do analito para calibração inicial.

V = volume da amostra de água em litros.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AVALIAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

Inicialmente foi confirmada a identidade de cada padrão de pesticidas organoclorados e trihalometanos por CGAR/EM. A identidade foi confirmada com o auxílio da biblioteca de dados do sistema Saturn 2000, através do banco de dados da NIST, que possui 35.000 espectros. Operou-se o EM no modo varredura de íons (*scan*), injetando-se cada padrão individualmente com concentração de 5,0µg.L^{-1} para pesticidas e 20µg.L^{-1} para trihalometanos. O cromatograma CGAR/EM da mistura de pesticidas organoclorados de concentração 5,0µg.L^{-1} do íon total está apresentado na Fig.6.

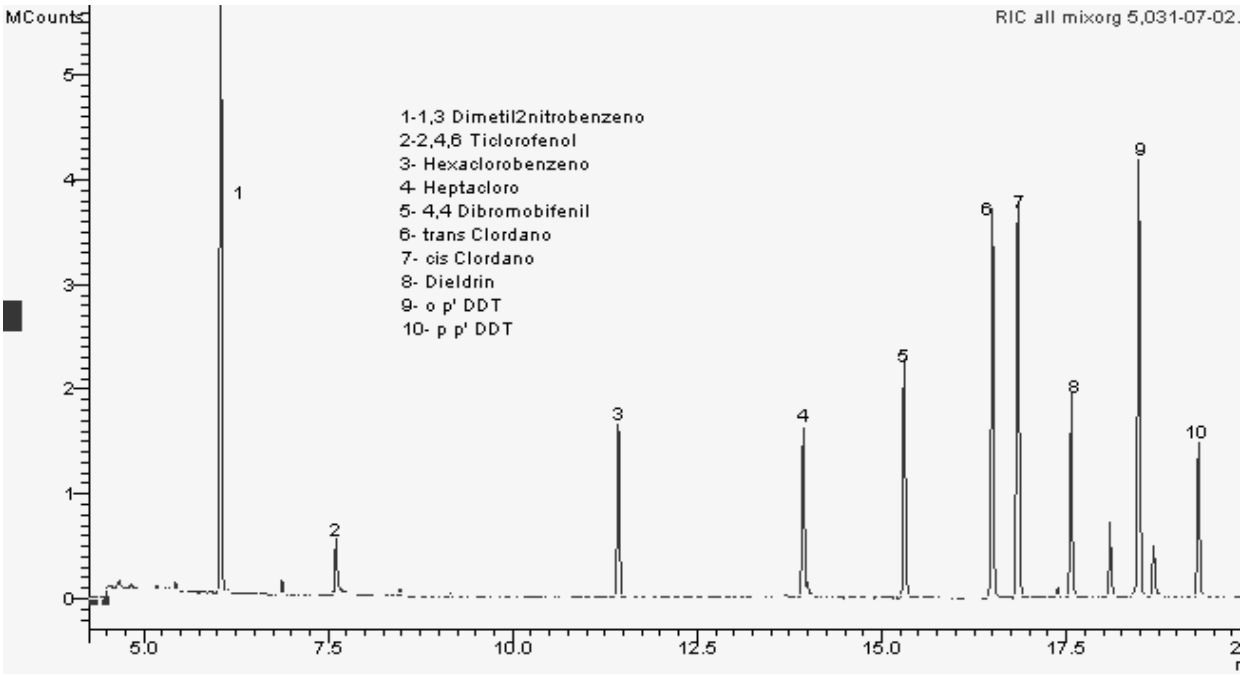


Figura 6 Cromatograma CGAR/EM da mistura de pesticidas organoclorados. Os picos assinalados são: **1**) 1,3 Dimetil 2nitrobenzeno; **2**) 2,4,6 Triclorofenol; **3**) Hexaclorobenzeno; **4**) Heptacloro; **5**) 4,4-Dibromobifenil; **6**) trans-Clordano; **7**) cis-Clordano; **8**) Dieldrin; **9**) o p'DDT; **10**) p p'DDT.

A tabela 9 apresenta o tempo de retenção médio para pesticidas e os íons selecionados de maior abundância.

Tabela 9 Tempo de retenção de pesticidas e os íons selecionados de maior abundância

COMPOSTO	TEMPO DE RETENÇÃO (MIN)	ÍONS DE MAIOR ABUNDÂNCIA
2,4,6 Triclorofenol	7,6	196,198
Hexaclorobenzeno	11,4	285,286
Heptacloro	13,9	272,274
Trans-Clordano	16,5	375
Cis-Clordano	16,8	375
Dieldrin	17,6	79
o p'DDT	18,5	236,237
p p'DDT	19,3	235,237

A tabela 10 apresenta o tempo de retenção médio dos trihalometanos e os íons selecionados de maior abundância.

Tabela 10 Tempo de retenção médio de trihalometanos e os íons de maior abundância

COMPOSTO	TEMPO DE RETENÇÃO (MIN)	ÍONS DE MAIOR ABUNDÂNCIA
Clorofórmio	2,102	83
Bromodiclorometano	3,007	83
Dibromoclorometano	4,025	129
Bromofórmio	4,898	173

O cromatograma CGAR/EM da mistura dos trihalometanos está apresentado na Fig.7.

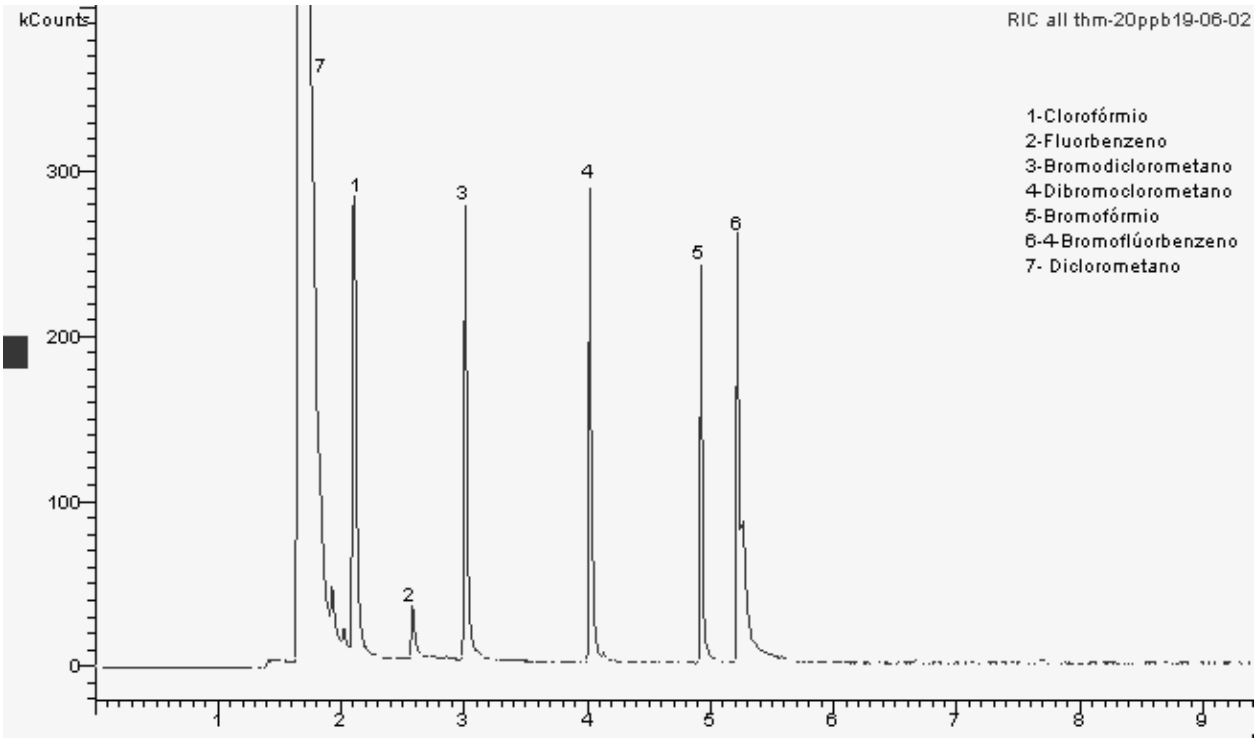


Figura 7 Cromatograma CGAR/EM da mistura de trihalometanos. Os picos assinalados são: **1**) Clorofórmio; **2**) Fluorbenzeno; **3**) Bromodiclorometano; **4**) Dibromoclorometano; **5**) Bromofórmio; **6**) 4 Bromoflúorbenzeno; **7**) Diclorometano.

Nos cromatogramas apresentados, pode-se observar que todos os compostos encontram-se separados, ou seja, com picos cromatográficos bem resolvidos e que a programação de temperatura e demais condições cromatográficas utilizadas tanto para pesticidas como para trihalometanos são adequadas.

5.1.1 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Foram determinados para cada padrão de pesticida e trihalometanos o LOD e o LOQ, através de injeções de padrões. O LOD foi obtido diminuindo-se a concentração gradativamente até a resposta ser três vezes superior à relação sinal ruído (S/R) e o LOQ foi obtido diminuindo-se a concentração gradativamente até a resposta ser dez vezes superior à relação S/R. Os dados de LOD e LOQ estão apresentados na tabela 11 e os valores máximos permissíveis para a Resolução 020 CONAMA e Portaria nº1469.

Tabela 11 Limite Detecção (LOD) e Limite de Quantificação (LOQ) dos pesticidas

COMPOSTO	LOQ ($\mu g.L^{-1}$)	LOD ($\mu g.L^{-1}$)	CONAMA 020 CLASSE 2 ($\mu g.L^{-1}$)	PORTARIA 1469 ($\mu g.L^{-1}$)
2,4,6 Triclorofenol	0,05	0,025	0,01	0,2
Hexaclorobenzeno	0,01	0,005	-	1
Heptacloro	0,025	0,01	0,01	0,03
trans-Clordano	0,0025	0,001	0,04	0,2
cis-Clordano	0,0025	0,001		
Dieldrin	0,05	0,025	0,005	0,03
o p'DDT	0,05	0,02	0,002	2,0
p p'DDT	0,1	0,05		

Os limites de quantificação para os pesticidas Heptacloro, Dieldrin, 2,4,6 Triclorofenol e DDT não atenderam a Resolução nº 020/CONAMA, de 18/06/86 quanto aos valores máximos permissíveis para a Classe 2. O LOQ do Dieldrin não atendeu a Portaria nº 1.469, Ministério da Saúde, quanto ao valor máximo permissível em águas.

O LOQ para trihalometanos atendem a Portaria nº 1.469, quanto ao valor máximo permissível em águas, conforme tabela 12 que apresenta o LOD e LOQ dos trihalometanos.

Tabela 12 Limite de Detecção (LOD), Limite de Quantificação (LOQ) dos trihalometanos

COMPOSTO	LOQ ($\mu g.L^{-1}$)	LOD ($\mu g.L^{-1}$)	PORTARIA 1469 ($\mu g.L^{-1}$)
Bromodiclorometano	0,1	0,05	100
Clorofórmio	0,05	0,025	
Dibromoclorometano	0,05	0,025	
Bromofórmio	0,05	0,025	

5.1.2 Linearidade

A linearidade da curva de calibração, que é a relação entre a resposta do instrumento de análise e a concentração do composto, foi estabelecida injetando-se soluções padrões em diversas faixas de concentrações conhecidas, onde foram avaliados pelo coeficiente de correlação, como apresentado na tabela 13.

Tabela 13 Faixa de trabalho da curva de calibração, desvio padrão e coeficiente de correlação dos pesticidas

COMPOSTO	EQUAÇÃO DA RETA	DP (%)	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO	FAIXA DE TRABALHO ($\mu g.L^{-1}$)
1,3 dimetil 2 nitrobenzeno	y= 0,6316x	6,866	0,990319	2-18
2,4,6 Triclorofenol	y=0,0790x	9,738	0,994488	0,05-1,0
Hexaclorobenzeno	y= 0,2969x	19,39	0,995389	0,01-0,2
Heptacloro	y=0,1955x	6,696	0,999949	0,025-0,5
trans-Clordano	y=0,6510x	5,353	0,998423	0,0025-0,05
cis-Clordano	y=0,6484x	6,267	0,997932	0,0025-0,05
Dieldrin	y=0,1713x	5,333	0,99907	0,05-1,0
o p'DDT	y=0,9477x	15,80	0,998587	0,05-1,0
p,p'DDT	y=0,2498x	19,22	0,996652	0,05-1,0

As curvas apresentaram boa linearidade, com coeficiente de correlação acima de 0,990 e porcentagem de desvio padrão inferior a 20%. A seguir as figuras de 8 a 16 apresentam as curvas de calibração para pesticidas e *surrogates*.

A figura 8 apresenta a curva de calibração do padrão *surrogates*.

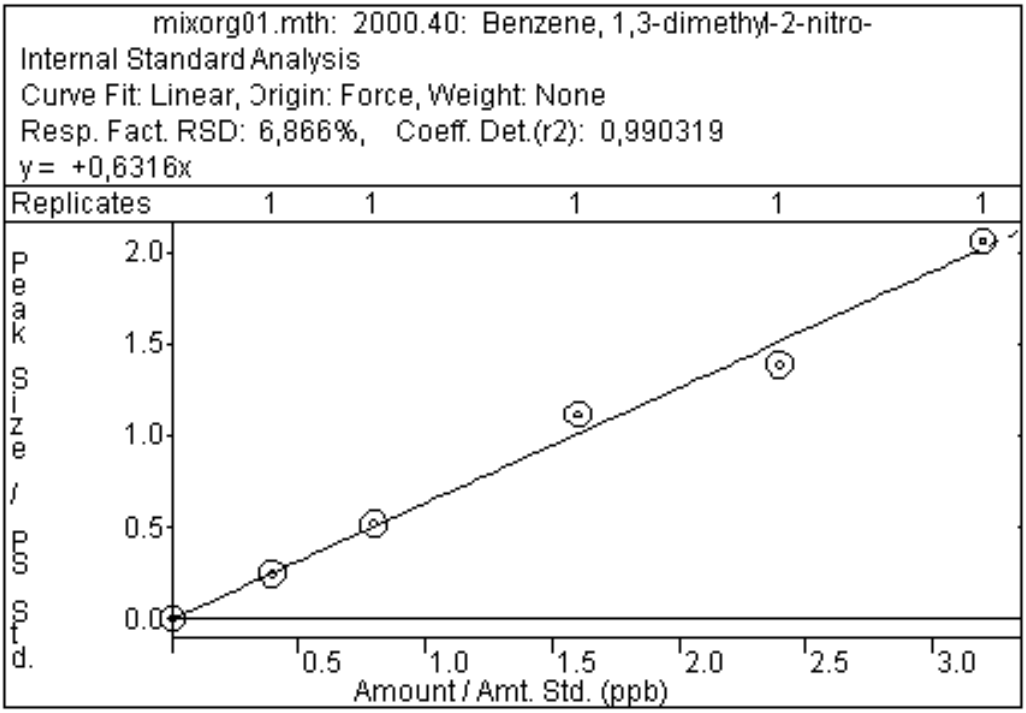


Figura 8 Curva de calibração do padrão *surrogates*.

A figura 9 apresenta a curva de calibração do padrão Hexaclorobenzeno.

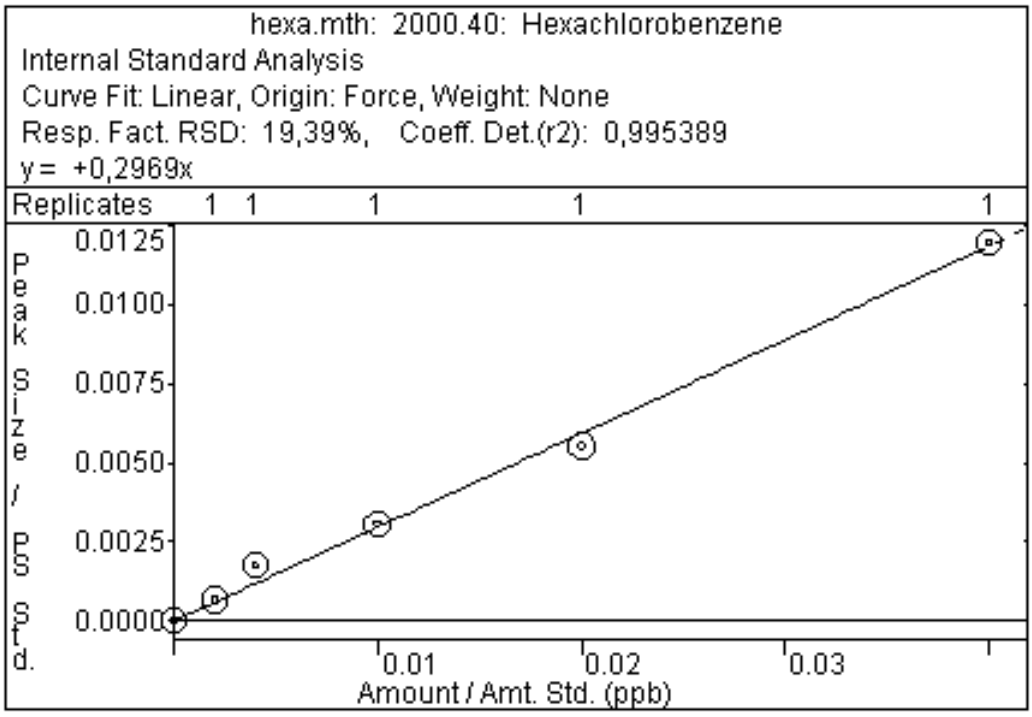


Figura 9 Curva de calibração do padrão Hexaclorobenzeno.

A figura 10 apresenta a curva de calibração do padrão Heptacloro.

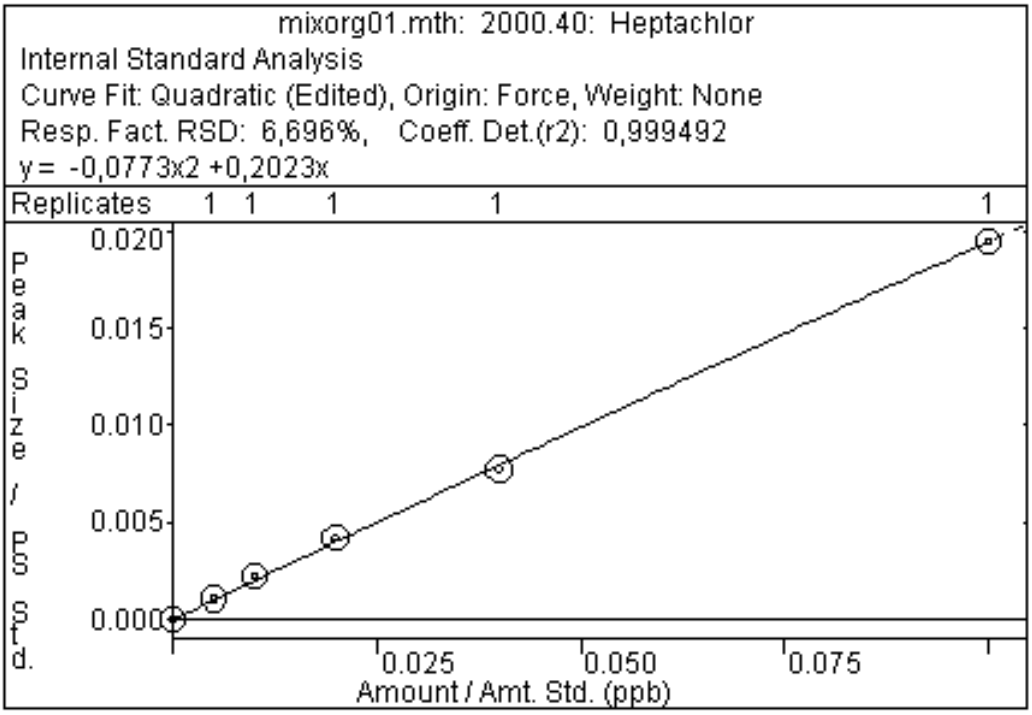


Figura 10 Curva de calibração do padrão Heptacloro.

A figura 11 apresenta a curva de calibração do composto trans-Clordano.

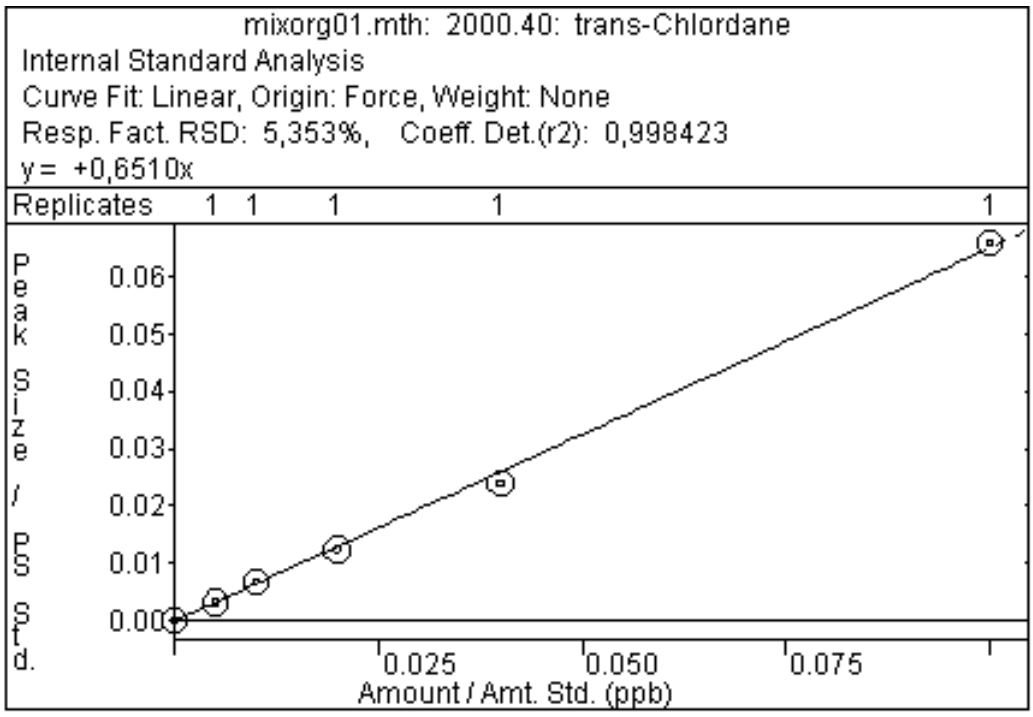


Figura 11 Curva de calibração do padrão trans-Clordano.

A figura 12 apresenta a curva de calibração do composto cis-Clordano.

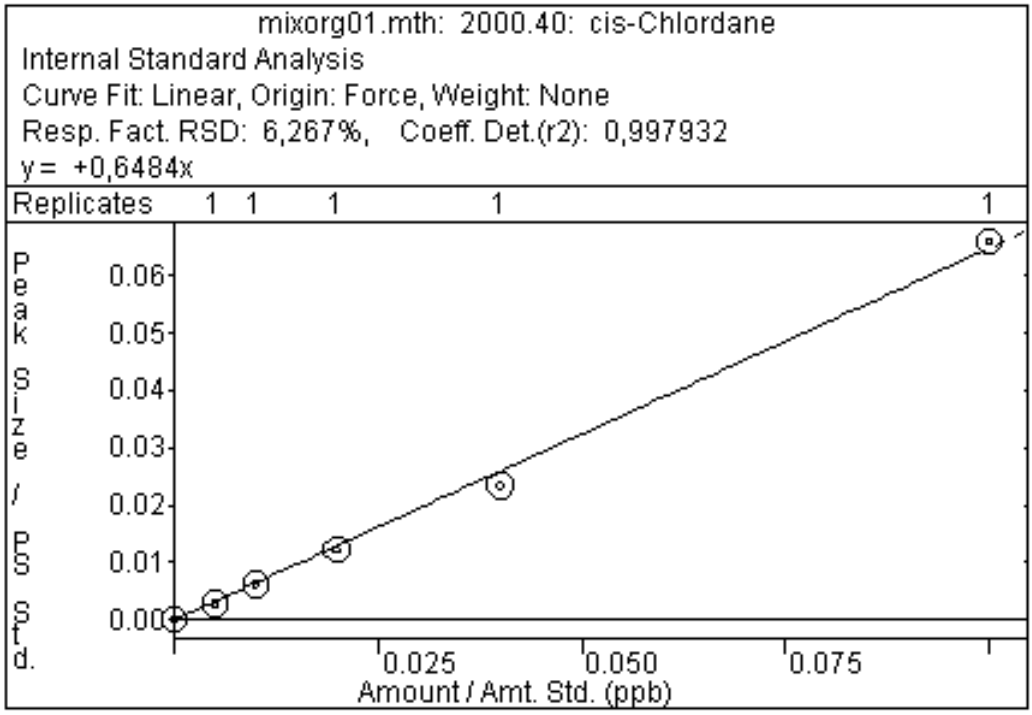


Figura 12 Curva de calibração do padrão cis-Clordano.

A figura 13 apresenta a curva de calibração do composto Dieldrin.

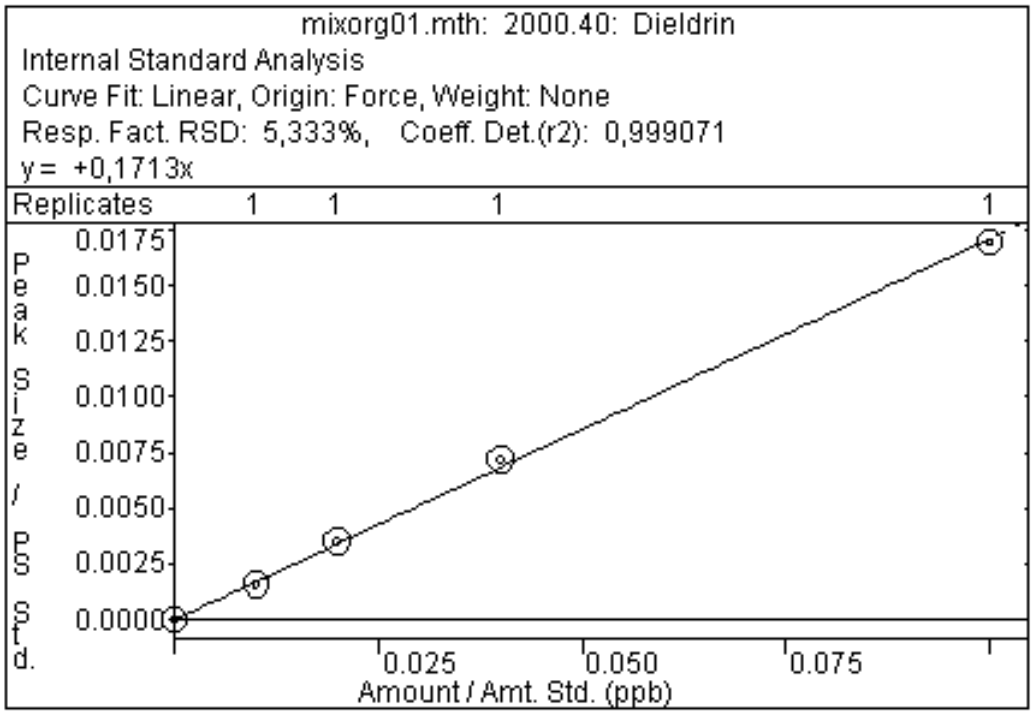


Figura 13 Curva de calibração do padrão Dieldrin.

A figura 14 apresenta a curva de calibração do padrão 2,4,6-Triclorofenol.

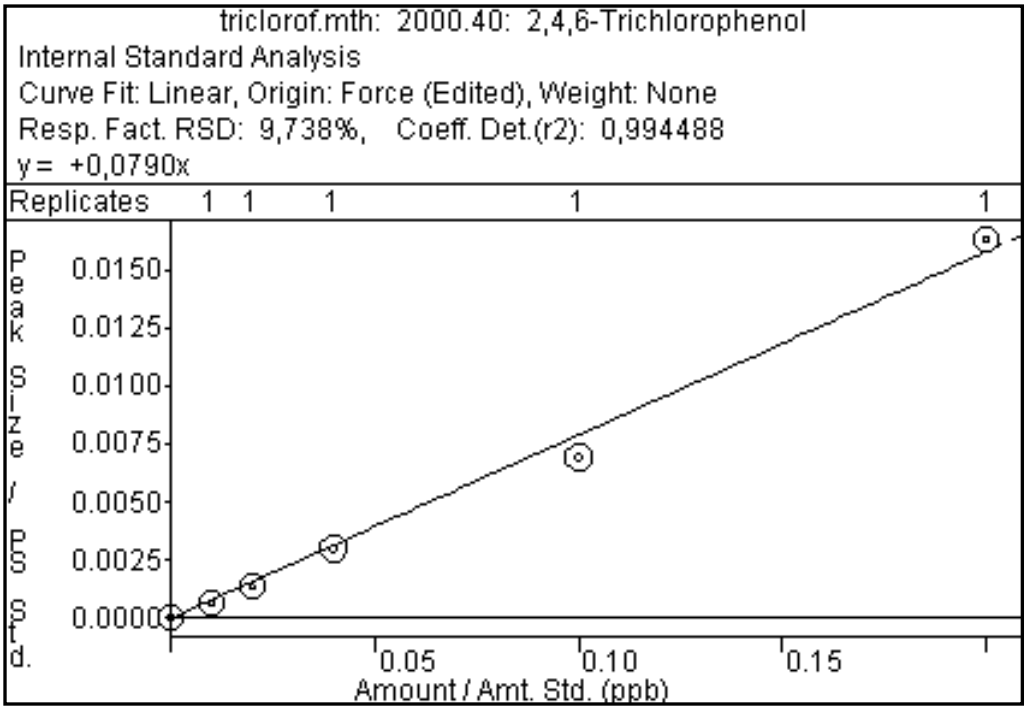


Figura 14 Curva de calibração do padrão 2,4,6-Triclorofenol.

A figura 15 apresenta a curva de calibração do padrão o,p'DDT.

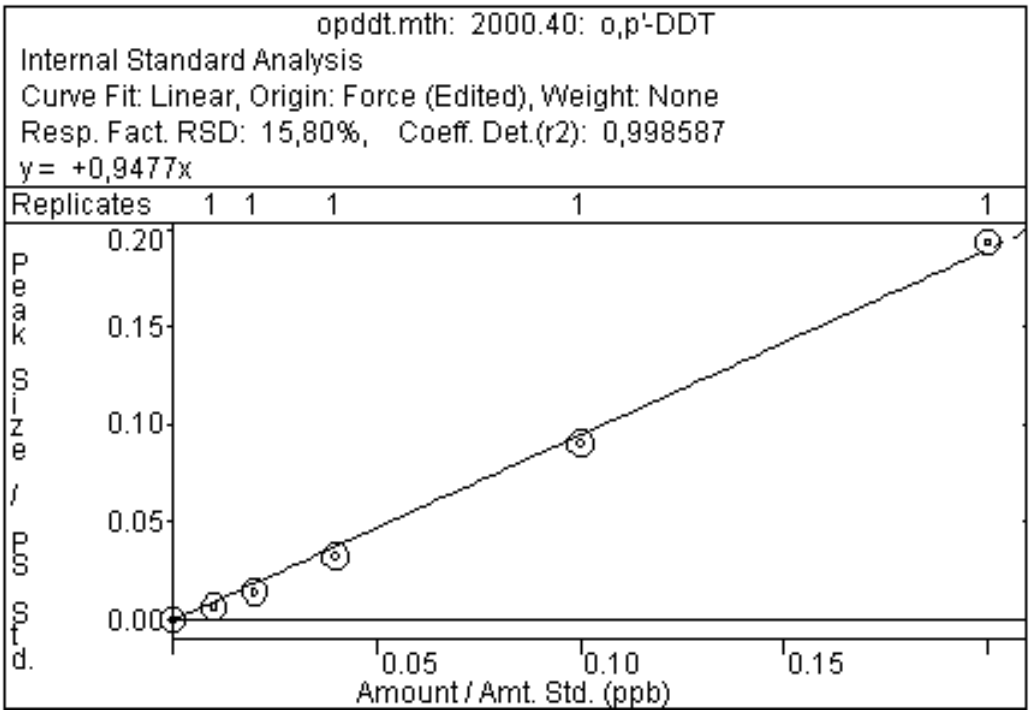


Figura 15 Curva de calibração do padrão o,p'DDT.

A figura 16 apresenta a curva de calibração do padrão p,p'DDT.

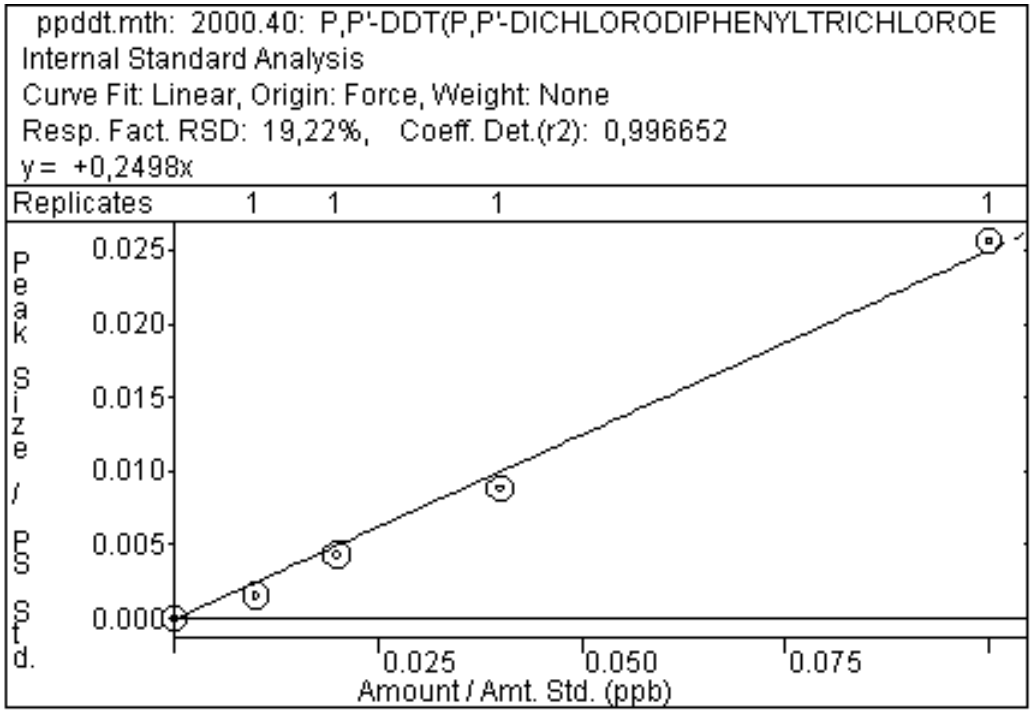


Figura 16 Curva de calibração do padrão p,p'DDT.

A tabela 14 apresenta a faixa de trabalho da curva de calibração, desvio padrão e coeficiente de correlação dos trihalometanos e *surrogates* e as figuras 17 a 21 apresentam as curvas de calibração.

Tabela 14 Faixa de trabalho da curva de calibração, desvio padrão e coeficiente de correlação dos trihalometanos

COMPOSTO	**EQUAÇÃO DA RETA**	**DESVIO PADRÃO (%)**	**COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO**	**FAIXA DE TRABALHO ($\mu g.L^{-1}$)**
Bromodiclorometano	y= 0,4764x	11,50	0,9940	5-100
Clorofórmio	y= 0,5824x	11,69	0,9961	5-100
Dibromoclorometano	y=0,3052x	10,20	0,9962	5-100
Bromofórmio	y=0,2363x	11,65	0,9925	5-100
Bromofluorobenzeno	Y=0,2038	18,84	0,9922	5-100

A figura 17 apresenta a curva de calibração do padrão trihalometano Clorofómio.

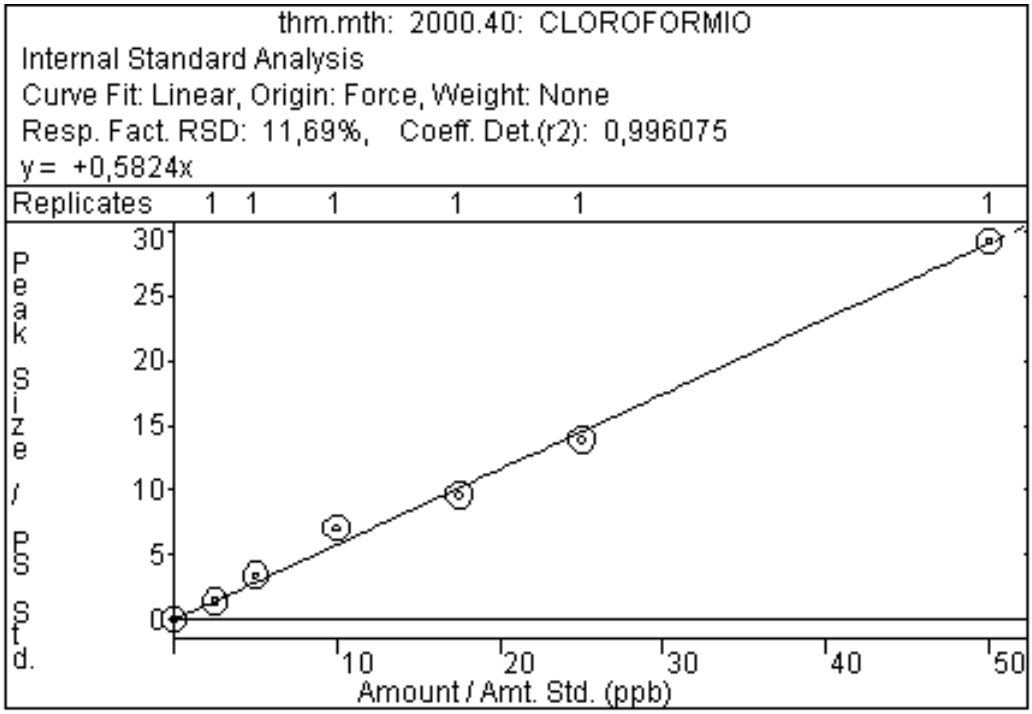


Figura 17 Curva de calibração do padrão Clorofórmio.

A figura 18 apresenta a curva de calibração do padrão Bromodiclorometano.

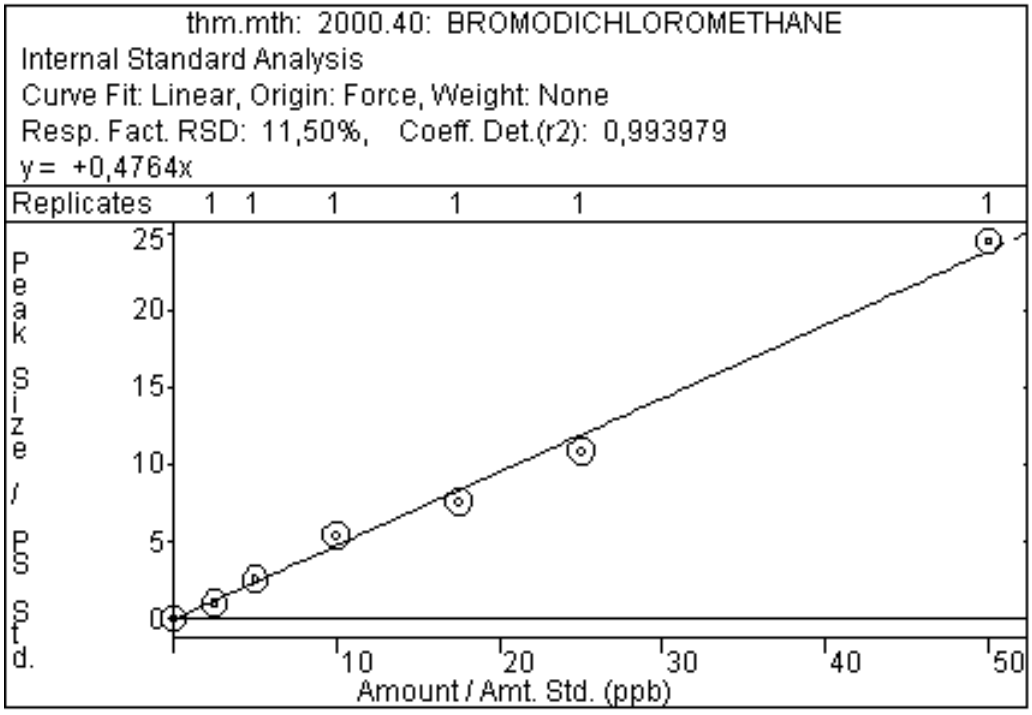


Figura 18 Curva de calibração do padrão Bromodiclorometano.

A figura 19 apresenta a curva de calibração do padrão Dibromoclorometano.

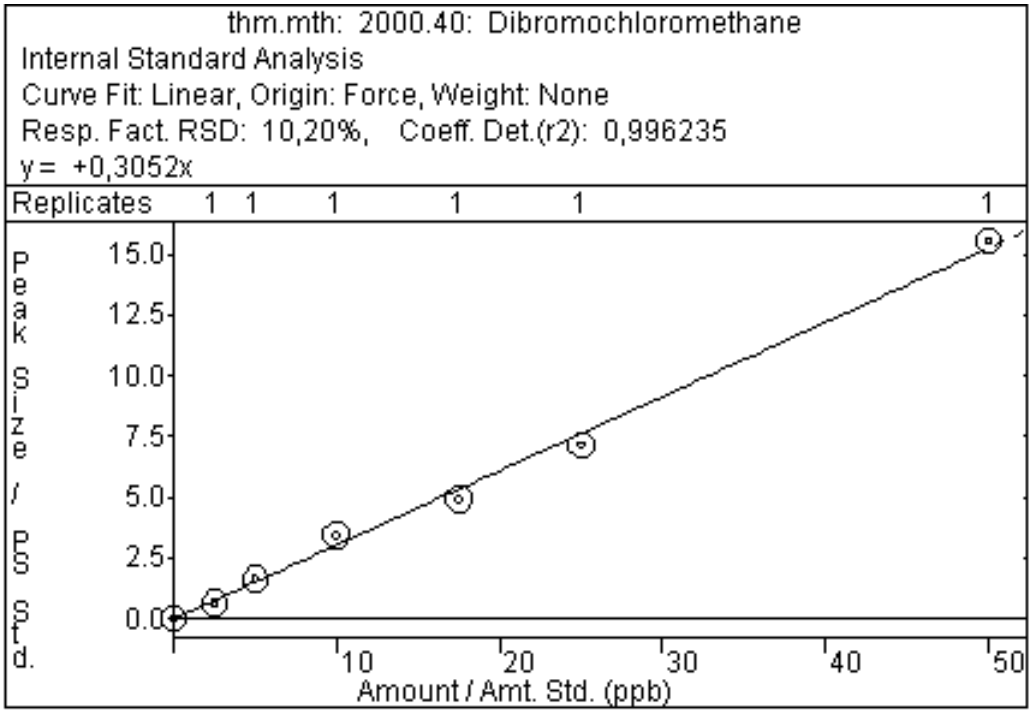


Figura 19 Curva de calibração do padrão Dibromoclorometano.

A figura 20 apresenta a curva de calibração do padrão Bromofórmio.

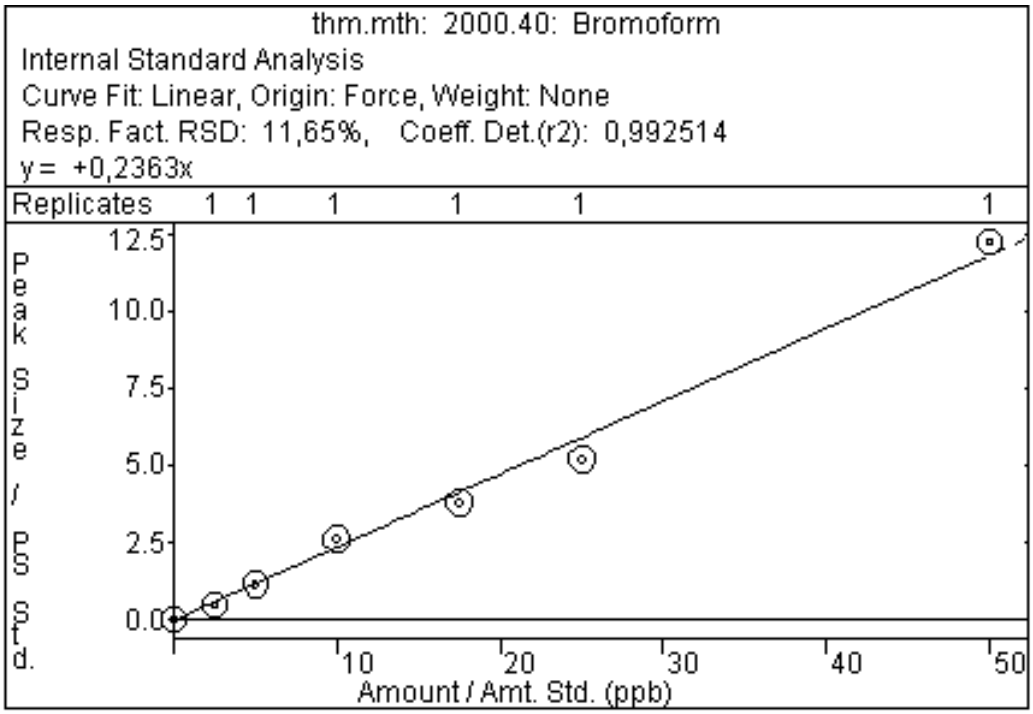


Figura 20 Curva de calibração do padrão Bromofórmio.

A figura 21 apresenta a curva de calibração do padrão *surrogates* Bromoflúorbenzeno.

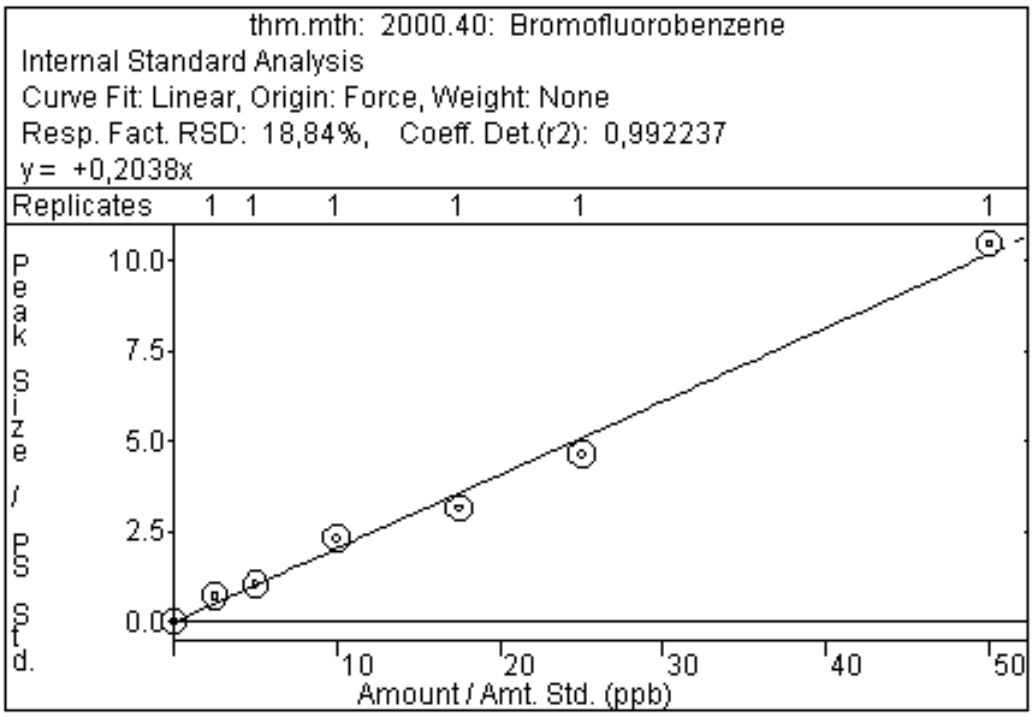


Figura 21 Curva de calibração do padrão *surrogates* Bromoflúorbenzeno.

As curvas de calibração dos trihalometanos apresentaram boa linearidade, com coeficiente de correlação acima de 0,994 e porcentagem de desvio padrão inferior a 20%.

5.1.3 Precisão

A repetibilidade do tempo de retenção, Tr, foi determinada injetando-se, em triplicata, cada nível de concentração das soluções padrão dos compostos organoclorados para 15 amostras, sendo que os valores do coeficiente de variação (CV%) foi inferior a 1%, ou seja, com excelente repetibilidade, o que está apresentado na tabela 15.

Tabela 15 Coeficiente de variação (CV%), média e desvio padrão do tempo de retenção dos padrões organoclorados

PADRÕES ORGANOCLORADOS	CV%	MÉDIA DO Tr	DP
Heptacloro	0,09	13,92	0,01
cis-Clordano	0,05	16,84	0,01
trans-Clordano	0,03	16,50	0,00
2,4.6 Triclorofenol	0,09	7,61	0,01
Op'DDT	0,01	18,48	0,00
Pp DDT	0,01	19,29	0,00
Hexaclorobenzeno	0,08	11,43	0,01
Dieldrin	0,01	17,56	0,00

A repetibilidade do Tr foi determinada injetando-se, em triplicata, cada nível de concentração das soluções padrão dos compostos trihalometanos para 14 amostras, sendo que os valores do coeficiente de variação (CV%) foram inferiores a 1%, o que apresenta a tabela 16.

Tabela 16 Coeficiente de variação (CV%), média e desvio padrão do tempo de retenção dos padrões de trihalometanos

PADRÕES TRIHALOMETANOS	CV%	MÉDIA Tr	DP
Clorofórmio	0,05	2,10	0,00
Bromodiclorometano	0,07	3,01	0,00
Dibromoclorometano	0,10	4,03	0,00
Bromofórmio	0,10	4,93	0,00
Bromoflúorbenzeno	0,11	5,22	0,01
Flúorbenzeno	0,05	2,58	0,00

Para a verificar a repetibilidade da área da solução padrão dos pesticidas foram feitas injeções, no mínimo em triplicata, para cada padrão para se obter a área média e a %CV variando as concentrações como são apresentados na tabela 17.

Tabela 17 Coeficiente de variação (CV%) das áreas dos padrões organoclorados

COMPOSTOS	**CONCENTRAÇÕES (µg.L^{-1})**								
	1,0	0,5	0,2	0,1	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0025
	ÁREA MÉDIA / *CV%*								
Hexacloro-benzeno	769490	393427	205693	152843	101174	_	564,3	_	_
	1,34	*1,32*	*4,40*	*2,13*	*1,03*	_	*4,65*	_	_
Heptacloro	496160	315834	91720	52510	3478	1946	_	_	_
	0,64	*26,82*	*13,06*	*15,01*	*8,05*	*13,26*	_	_	_
cis-Clordano	1619508	756338	289364	139451	8822	3718	892	416	235
	5,8	*1,07*	*1,63*	*2,9*	*5,73*	*23.2*	*7,5*	*2,71*	*0,85*
trans-Clordano	1714659	714615	265618	122519	9340	4526	899	434	252
	3,48	*1,55*	*3,72*	*3,24*	*4,44*	*0,09*	*2,01*	*2,81*	*2,30*
2,4,6 Triclorofenol	147163	16340	5613	2247	1125	_	_	_	_
	1,62	*8,73*	*14,5*	*23,58*	*21,19*	_	_	_	_
o p’DDT	1211961	63693	20952	9636	_	_	_	_	_
	5,16	*3,42*	*0,34*	*9,10*	_	_	_	_	_
p p’DDT	90374	33146	11585	6191	1871	_	_	_	_
	4,11	*4,31*	*1,89*	*1,53*	*19,36*	_	_	_	_
Dieldrin	773892	359535	146405	74676	2269	_	_	_	_
	2,28	*4,31*	*4,59*	*0,23*	*1,85*	_	_	_	_

Os resultados relativos a repetibilidade demonstram que, salvo algumas exceções, o coeficiente de variação atendeu aos critérios do GARP (2001).

Para a análise dos trihalometanos foram feitas injeções, no mínimo em triplicata, para cada padrão para se obter a área média e o coeficiente de correlação, variando-se as concentrações. A repetibilidade da área foi determinada injetando-se, no mínimo três vezes, a solução padrão dos compostos, sendo que os valores do CV% são apresentados na tabela 18.

Tabela18 Coeficiente de variação (CV%) das áreas dos padrões trihalometanos

PADRÕES TRIHALOMETANOS	**CONCENTRAÇÕES (µg. L^{-1})**						
	5	10	20	35	50	75	100
	ÁREA MÉDIA / *CV%*						
Clorofórmio	47670	102007	226375	419631	567862	934523	1241170
	0,65	*2,53*	*2,05*	*2,41*	*5,25*	*2,73*	*1,03*
Bromodiclorometano	33692	76734	173732	317816	450063	769635	1033541
	2,46	*1,67*	*1,70*	*1,13*	*7,46*	*1,97*	*0,64*
Dibromoclorometano	23309	50295	111449	221874	2888834	498492	670884
	3,67	*1,45*	*1,0*	*1,99*	*5,80*	*2,11*	*0,45*
Bromofórmio	16125	35209	84290	157120	222406	370888	523497
	0,31	*0,09*	*0,24*	*2,46*	*9,99*	*0,49*	*0,46*

Os resultados relativos a repetibilidade demonstram que o coeficiente de variação atendeu satisfatoriamente aos critérios do GARP (2001), sendo que a maior %CV foi 9,99.

5.2 PESTICIDAS

5.2.1 Controle de Qualidade do Método de Extração em Fase Sólida

5.2.1.1 Reagente Branco Laboratório (RBL)

O RBL é a extração da água destilada com *surrogates* para monitorar a extração e padrão interno. A finalidade é averiguar interferentes presentes no método, laboratório, reagentes e equipamentos. O cromatograma referente a esta análise está apresentado na figura 22.

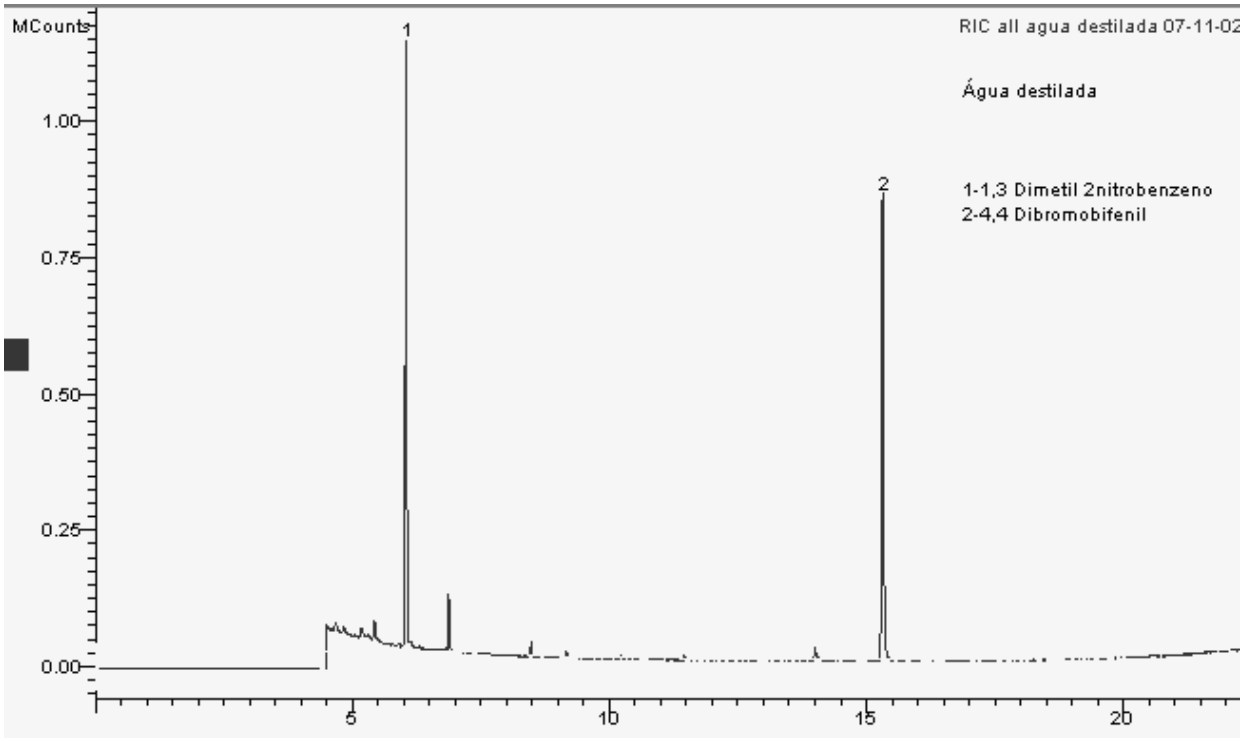


Figura 22 Cromatograma CGAR/EM da extração em fase sólida para RBL.

Conforme cromatograma da EFS para RBL não há interferentes no mesmo tempo de retenção dos compostos em estudo.

5.2.1.2 Branco Fortificado Laboratório (BFL)

O BFL é constituído de água deionizada (1000mL) fortificada (contaminada intencionalmente) com os compostos em estudo; *surrogates*, para monitorar o processo de extração, e padrão interno.

Recuperação dos Padrões (Exatidão e Precisão)

Este BFL foi processado como a amostra para averiguar a recuperação dos padrões durante o processo de extração.

Em relação aos dados obtidos de recuperação na EFS, os seguintes resultados, decorrentes de cinco determinações, são apresentados na tabela 19.

Tabela 19 Recuperação de EFS de pesticidas em 1000 mL de água destilada fortificada com 0,5μg.L^{-1} de pesticidas por análise CGAR/EM

COMPOSTO	**BRANCO FORTIFICADO**			
	VALORES ENCONTRADOS ($\mu g.L^{-1}$)	**MÉDIA RECUPERAÇÃO (%)**	**DP (%)**	**CV(%)**
Hexaclorobenzeno	0,423;0,304;0,378;0,359;0,594	82	11,05	26,86
op DDT	0,300;0,219;0,368;0,227;0,212	54	6,75	25,44
pp DDT	0,252;0,172;0,313;0,219;0,180	46	5,77	25,40
Heptacloro	0,436;0,385;0,434;0,363;0,493	84	5	12
Dieldrin	0,464;0,383;0,495;0,311;0,302	78	8,7	22,3
trans-Clordano	0,399;0,369;0,418;0,307;0,349	74	4,3	11,8
cis-Clordano	0,396;0,358;0,398;0,295;0,329	72	4,4	12,4
2,4,6 Triclorofenol	0,326;0,281;0,274;0,444;0,263	64	7	23,5

Na avaliação de recuperação do BFL, os níveis de recuperação, para pesticidas organoclorados em estudo, encontram-se na maioria entre 70 - 120% sendo que, três destes valores estão pouco abaixo da aceitabilidade pelo GARP (2001), mas era o esperado para o método baseado em estudos de caso. O coeficiente de variação porcentual (CV%) em relação à média dos níveis de fortificação na maioria das vezes não foi menor ou igual a 15%.

O cromatograma da extração em fase sólida de uma solução fortificada com mistura de padrões organoclorados de concentração 0,5 $\mu g.L^{-1}$está representado na figura 23.

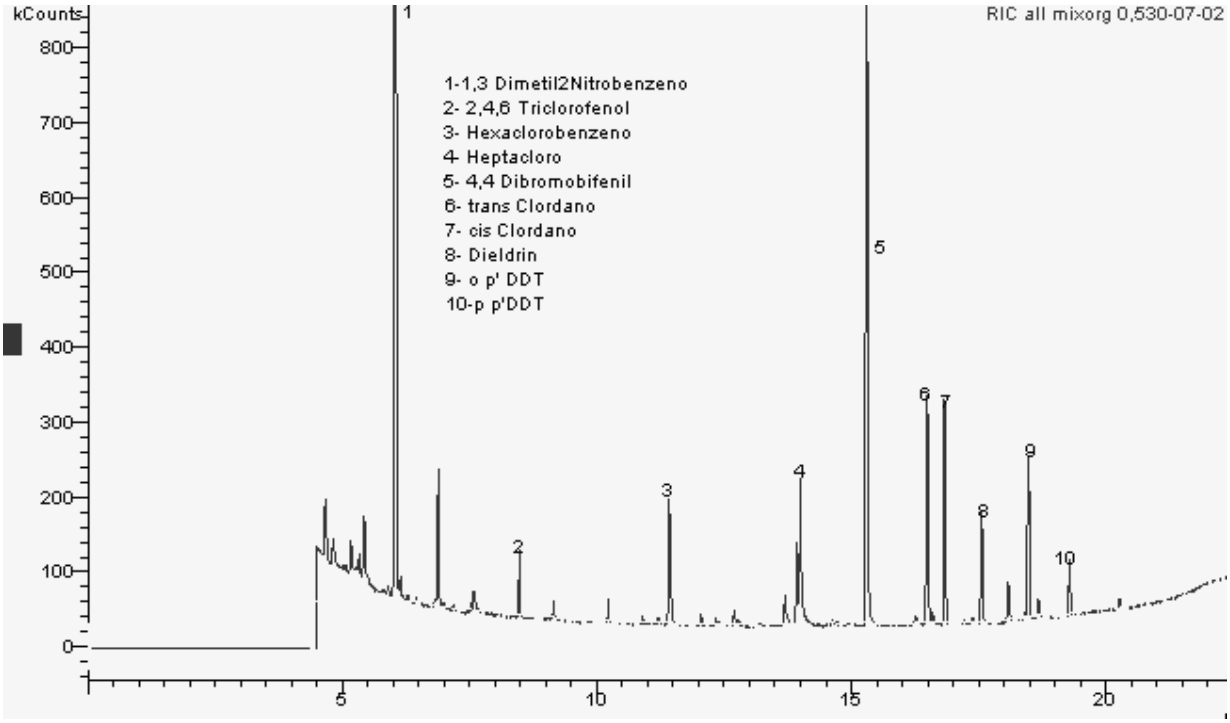


Figura 23 Cromatograma CGAR/EM da extração em fase sólida de uma solução fortificada com mistura de padrões organoclorados.

Estudo de casos de análises de recuperação de pesticidas utilizando EFS

Estudo de caso de pesticidas em água, o qual utilizou extração em fase sólida com cartucho e análises por CGAR/EM, segundo AGUILAR *et al*. (1997), obteve os seguintes resultados em relação aos dados obtidos de recuperação na extração em fase sólida em água

ultrapurificada por equipamento Milli-Q, fortificada com pesticidas de concentração de 5 $\mu g.L^{-1}$decorrentes de três determinações, conforme tabela 20.

Tabela 20 Recuperação de pesticidas por EFS em água ultrapurificada em 500 mL de volume fortificadas com 5 $\mu g.L^{-1}$de pesticidas.

COMPOSTO	RECUPERAÇÃO (%)
Simazina	84
Atrazina	85
Lindano	77
Heptacloro	55
Aldrin	37
Dieldrin	66

Fonte: Aguilar *et al.* (1997).

BENGTSSON & RAMBERT (1995) *apud* SOUZA (2001) fortificaram com 62 pesticidas, de diferentes polaridades, amostras de águas de rios utilizando-se de EFS, obtendo recuperações entre 72 a 81% e comparando com a extração líquido-líquido perceberam maior precisão, melhor recuperação, superioridade em velocidade e redução de custos na EFS.

5.3 TRIHALOMETANOS

5.3.1 Controle de qualidade do método *Purge and Trap*

5.3.1.1 Reagente Branco Laboratório (RBL)

O cromatograma referente à análise RBL após a extração com sistema *purge and trap* está apresentado na figura 24.

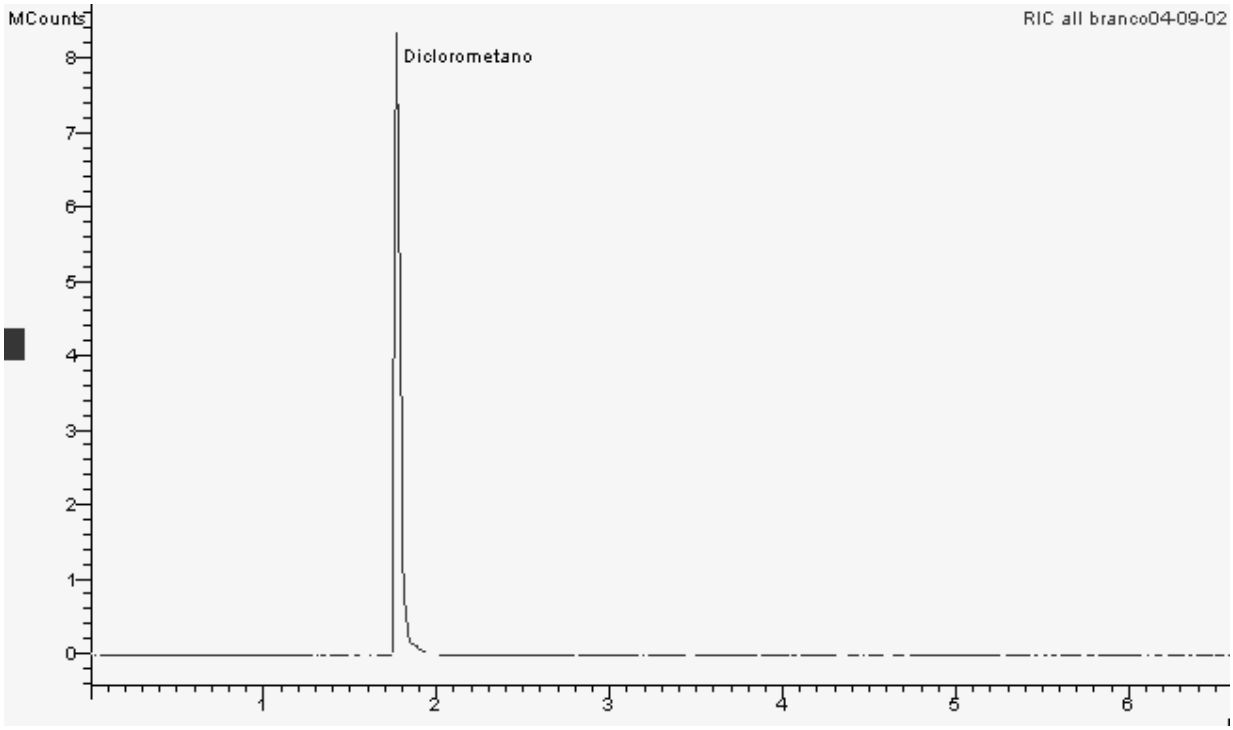


Figura 24 Cromatograma CGAR/EM da extração *purge and trap* para RBL.

O diclorometano está presente em todos os cromatogramas, embora não interfira nos resultados de análises de trihalometanos, pois o tempo de retenção é diferente dos demais compostos.

5.3.1.2 Branco Fortificado Laboratório (BFL)

Recuperação dos Padrões (Exatidão)

O cromatograma da extração *purge and trap* de água fortificada pela adição de 5 $\mu g.L^{-1}$ dos padrões externos, *surrogates* e padrão interno está apresentado na figura 25.

A tabela 21 apresenta porcentagem média de recuperação, % DP e % CV do método extração *purge and trap* em água destilada fortificada com 5$\mu g.L^{-1}$ de trihalometanos por análise CGAR/EM.

Na avaliação de recuperação do BFL, os níveis de recuperação, para trihalometanos, encontram-se entre 86 a 94% ou seja, estão dentro do intervalo de aceitabilidade pelo GARP

(2001). O coeficiente de variação porcentual (CV%), em relação à média dos níveis de fortificação, foram inferiores a 5%.

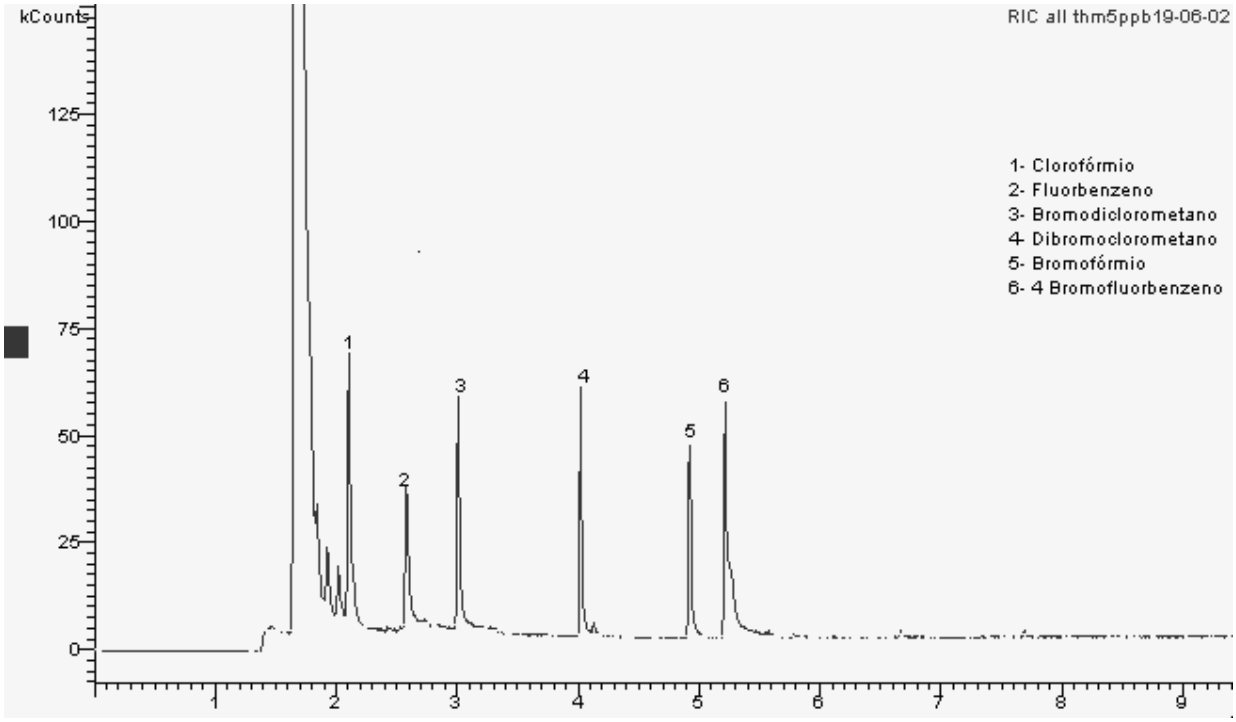


Figura 25 Cromatograma CGAR/EM da extração *purge and trap* para BFL.

Tabela 21 Recuperação de sistema *purge and trap* em água destilada fortificada com 5 μg.L^{-1} de Trihalometanos por análise CGAR/EM

COMPOSTO	**BRANCO FORTIFICADO**			
	VALORES ENCONTRADOS (μg.L^{-1})	**MÉDIA DE RECUPERAÇÃO (%)**	**DP (%)**	**CV (%)**
Clorofórmio	4,895; 4,568; 4,678;4,753;4,631	94	13	2,68
Bromodiclorometano	4,269; 4,240; 4,295; 4,319; 4,315	86	3,3	0,8
Dibromoclorometano	4,897; 4,301;4,536;4,412; 4,526	91	22,4	4,9
Bromofórmio	4,119; 3,870;3,988; 4,010;4,121	80	10,4	2,6

5.4 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DO RIO DOURADOS

5.4.1 Análise de pesticidas

1° Ponto - Água bruta

A tabela 22 apresenta os resultados de análises por CGAR/EM e EFS em água bruta do Rio Dourados no período de maio de 2002 a novembro de 2002 e os valores máximos permissíveis para a classe 2 da Resolução nº 020 do Conama.

Tabela 22 Resultados de análises de pesticidas em água bruta do Rio Dourados

COMPOSTOS ORGANOCLORADOS	**DATAS DE COLETAS**						**RESOLUÇÃO CONAMA 020 CLASSE 2**
	06/05	**21/05**	**01/07**	**19/08**	**03/09**	**06/11**	
	RESULTADOS ($\mu g.L^{-1}$)						**($\mu g.L^{-1}$)**
Hexaclorobenzeno	0,035	ND	ND	ND	ND	ND	_
Heptacloro	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01
cis-Clordano	0,28	0,018	ND	ND	ND	ND	0,04
trans-Clordano	0,30	0,020	ND	ND	ND	ND	
2,4,6 Triclorofenol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01
o p'DDT	0,16	ND	ND	ND	ND	ND	0,002
p p'DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Dieldrin	0,24	ND	ND	ND	ND	ND	0,005

ND= não detectado

Os valores dos pesticidas Dieldrin, trans e cis-Clordano, o p'DDT da amostra coletada no dia 06 de maio de 2002 não atenderam aos limites da resolução CONAMA nº 020 para a Classe 2. As concentrações dos demais pesticidas quantificados na amostra ficaram abaixo

dos valores estabelecidos pela legislação brasileira. O cromatograma CGAR/EM, modo *scan*, da amostra do dia 06/05/02 ,de extração em fase sólida está representado na Fig.26.

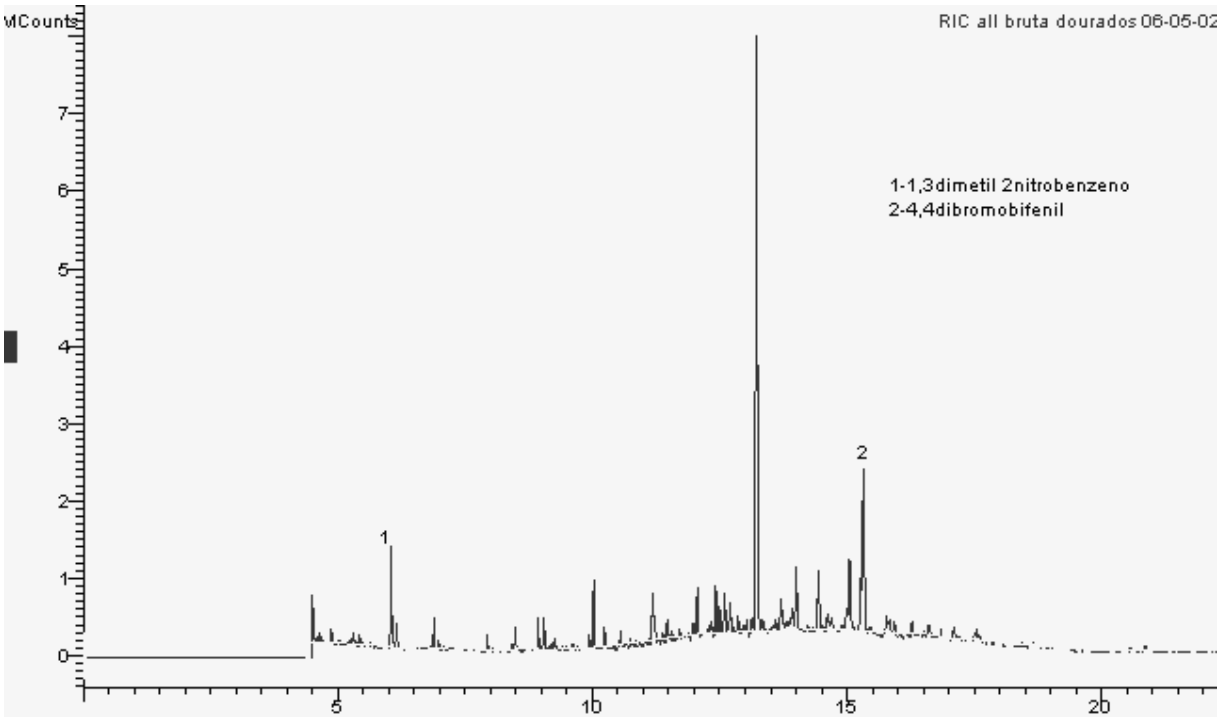


Figura 26 Cromatograma CGAR/EM da EFS de amostra do Rio Dourados 06 de maio de 2002. Os picos **1** e **2** se referem ao padrão *surrogates* e padrão interno respectivamente.

A figura 27 apresenta o cromatograma da análise, modo MIS, do dia 06 de maio de 2002 em que foi selecionado o íon 375.

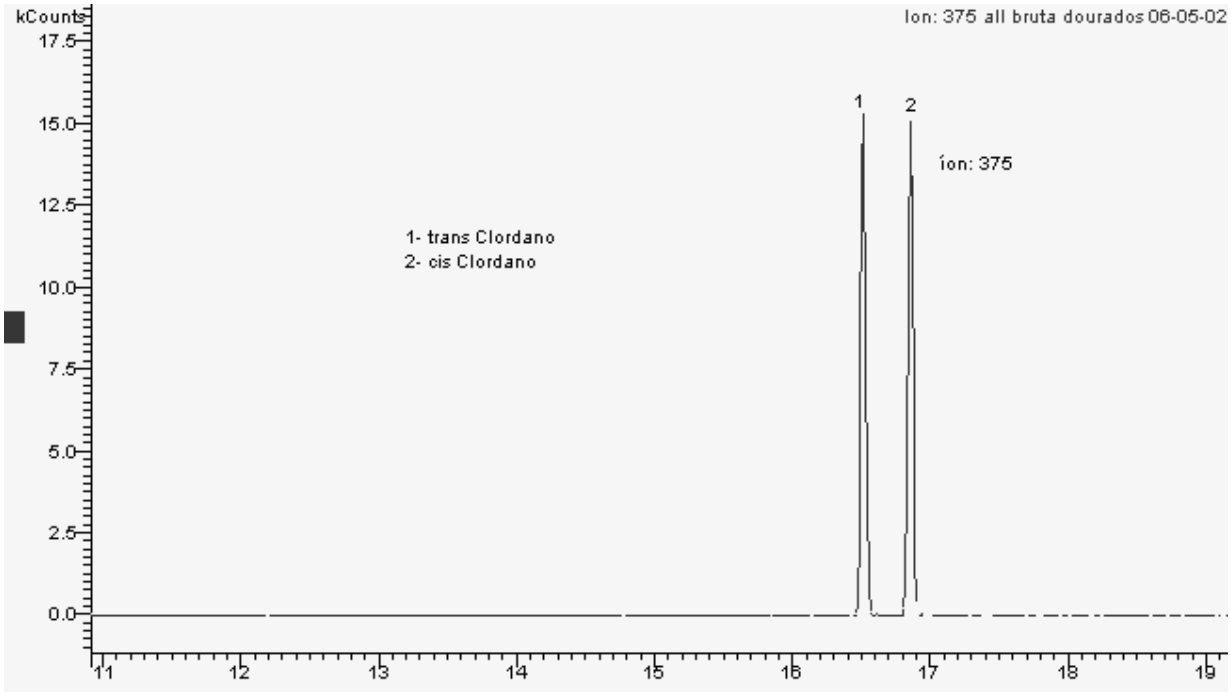


Figura 27 Cromatograma CGAR/EM da EFS de amostra do Rio Dourados. Os picos assinalados são: **1**) trans-Clordano e **2**) cis-Clordano.

2° Ponto - Água Tratada

Os resultados de análises de pesticidas em água tratada do Rio Dourados, por CGAR/EM e EFS no período de maio de 2002 a novembro de 2002 e os valores máximos permissíveis para a Portaria 1469 são apresentados na tabela 23.

Os valores dos pesticidas trans e cis-Clordano, da amostra coletada no dia 06 de maio de 2002, não atenderam aos limites da Portaria nº 1.469, de 29/12/00 do Ministério da Saúde. As concentrações dos demais pesticidas quantificados na amostra ficaram abaixo dos valores estabelecidos pela legislação brasileira.

O Cromatograma CGAR/EM da amostra proveniente do Rio Dourados coletada após o tratamento de água do dia 06/05/02, de extração em fase sólida, está representado na figura 28.

Tabela 23 Resultados de análises de pesticidas em água tratada do Rio Dourados

COMPOSTOS ORGANOCLORADOS	**DATAS DE COLETAS**						**PORTARIA 1469**
	06/05	**21/05**	**01/07**	**06/08**	**03/09**	**06/11**	
	RESULTADOS ($\mu g.L^{-1}$)						**($\mu g.L^{-1}$)**
Hexaclorobenzeno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1
Heptacloro	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,03
cis-Clordano	0,119	0,013	ND	ND	ND	ND	0,2
trans-Clordano	0,113	0,011	ND	ND	ND	ND	
2,4,6 Triclorofenol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,2
o p'DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,0
p p'DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Dieldrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,03

ND= não detectado

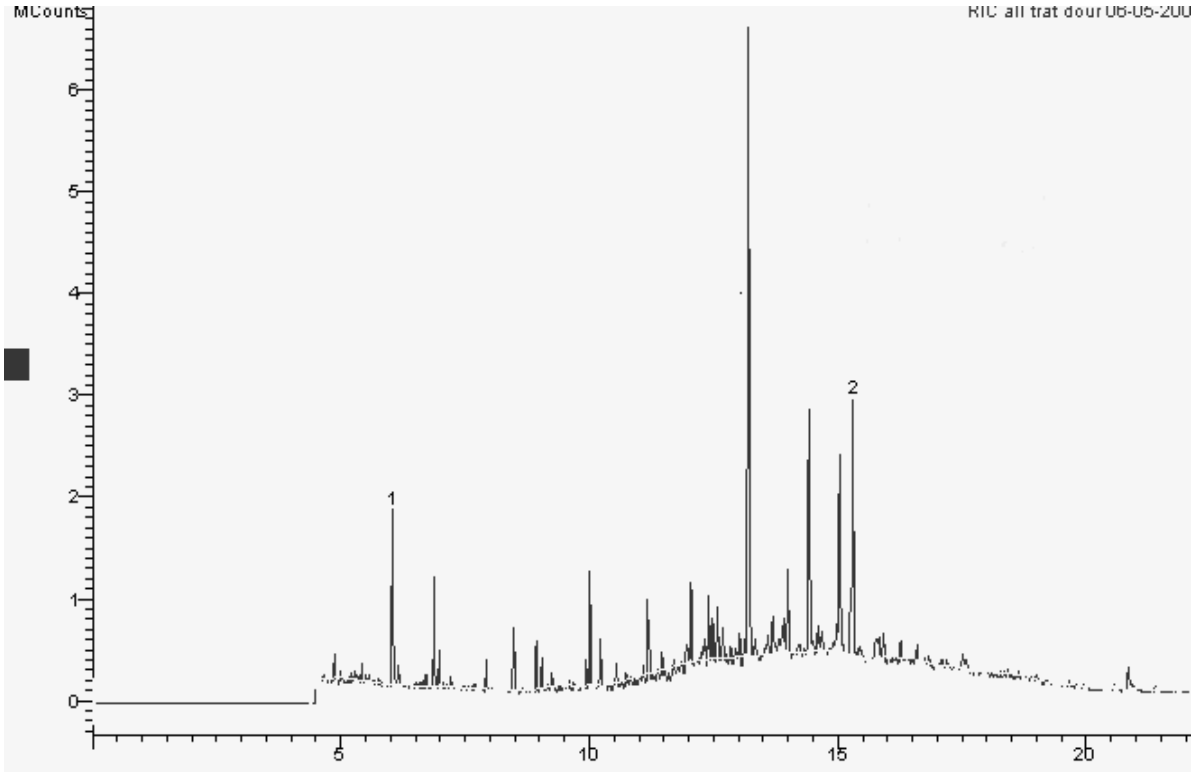


Figura 28 Cromatograma CGAR/EM da amostra do Rio Dourados do dia 06/05/02. Os picos assinalados são: **1**) 1,3 Dimetil2nitrobenzeno e **2**) 4,4 Dibromobifenil.

A figura 29 apresenta a análise dos pesticidas trans e cis Clordano, da amostra do dia 06/05/02 com o íon selecionado 375.

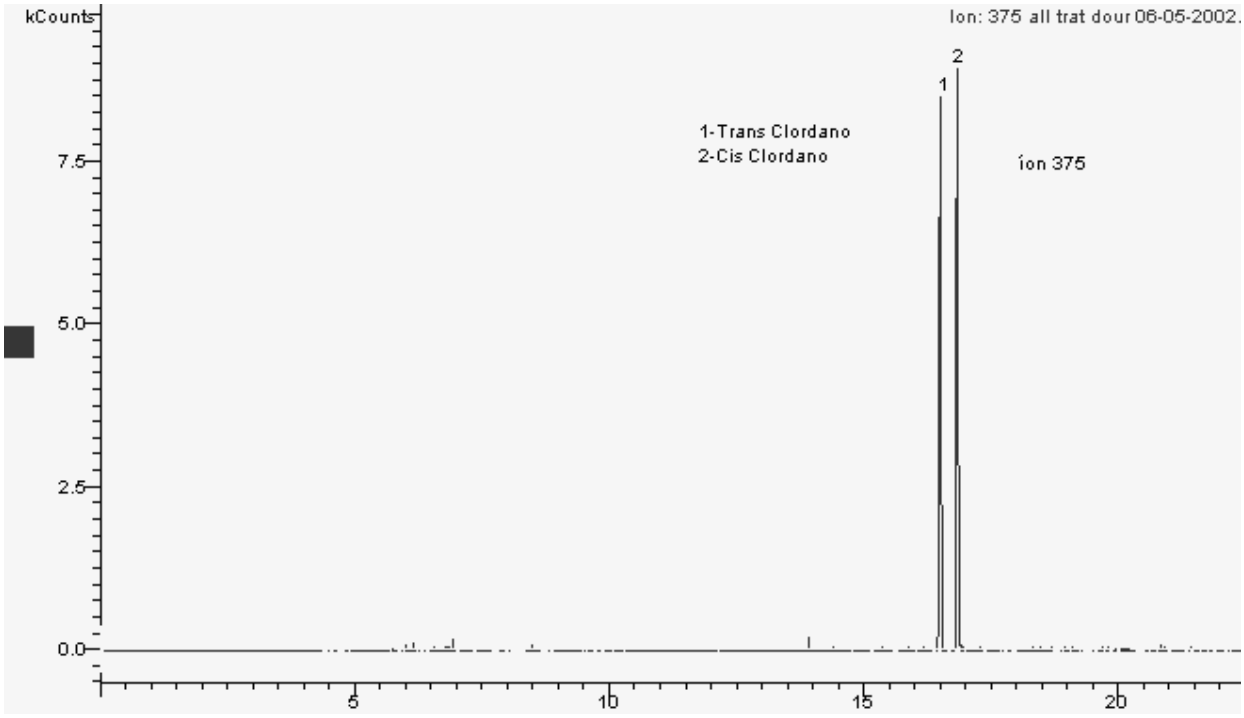


Figura 29 Cromatograma CGAR/EM da extração em fase sólida de amostra de água tratada. Os picos assinalados são: **1**) trans-Clordano e **2**) cis-Clordano.

5.4.2 Análise de Trihalometanos

Água Tratada

Os resultados de análises de trihalometanos em água tratada do Rio Dourados, por CGAR/EM e extração *purge and trap* são apresentados na tabela 24.

Os resultados encontrados para trihalometanos na rede de distribuição não excederam aos limites da Portaria nº 1.469, de 29/12/00 do Ministério da Saúde a qual estabelece o valor máximo permissível de 100µg.mL para a soma dos quatro compostos (Trihalometanos).

Tabela 24 Resultados de análises de Trihalometanos em água tratada do Rio Dourados

LOCAL DA COLETAS	**RESULTADOS**				
	TRIHALOMETANOS				
	Clorofórmio	**Bromodiclorometano**	**Dibromoclorometano**	**Bromofórmio**	**Coletas (datas)**
Ponto1	3,65	1,74	1,27	0,22	02/07/02
Ponto2	11,96	1,45	0,19	ND	02/07/02
Ponto3	14,27	1,65	0,25	ND	02/07/02
Ponto4	1,44	0,15	ND	ND	20/08/02
Ponto5	7,87	0,81	0,11	ND	20/08/02
Ponto6	7,00	0,69	0,14	ND	20/08/02
Ponto7	25,51	1,38	0,08	ND	06/11/02
Ponto8	25,02	1,36	0,11	ND	06/11/02
Ponto9	4,71	0,31	ND	ND	06/11/02

ND= não detectado

O Cromatograma CGAR/EM da amostra proveniente do Rio Dourados está representado na figura 30. A amostra foi coletada após o tratamento de água na rede de distribuição do dia 11/05/02, no ponto 07, e realizada a extração *purge and trap*.

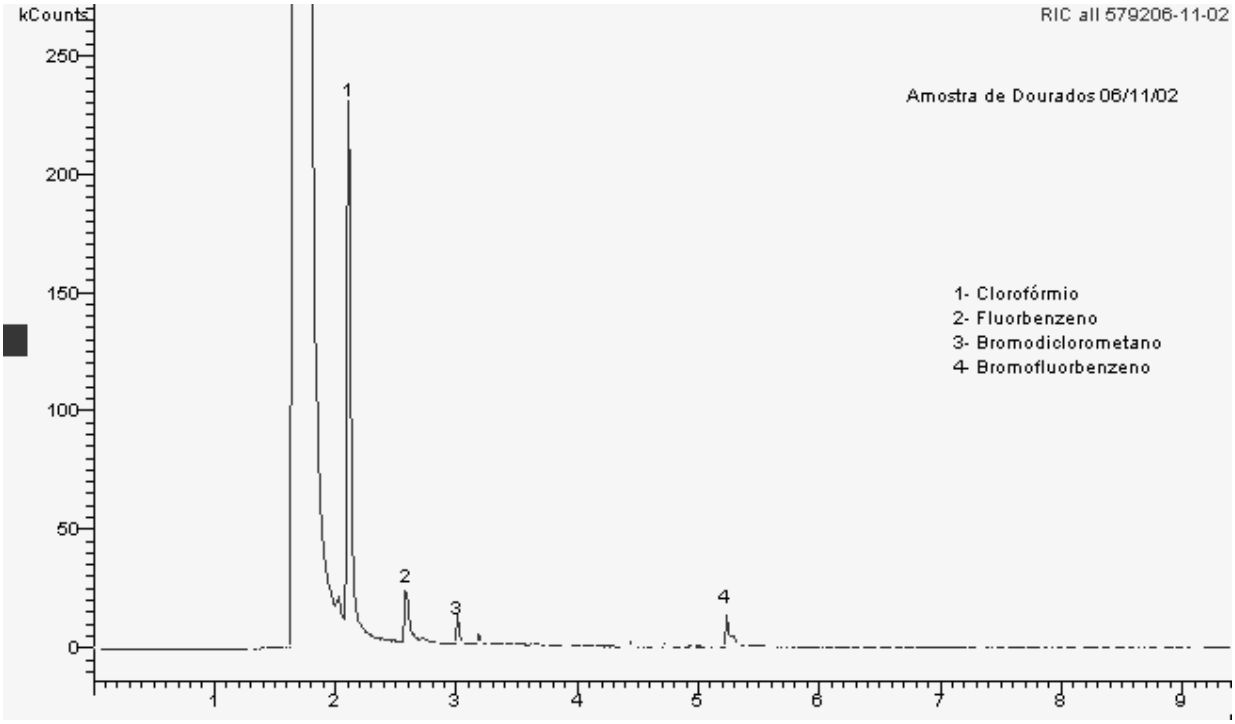


Figura 30 Cromatograma CGAR/EM da amostra proveniente do Rio Dourados coletada após o tratamento de água na rede de distribuição do dia 06/11/02. Os picos assinalados são: **1**-Clorofórmio; **2**-Flúorbenzeno (Padrão interno); **3**-Bromodiclorometano; **4**-Bromoflúorbenzeno (padrão *surrogates*).

Nos resultados de análises de trihalometanos em águas foram encontrados, em maior abundância, os compostos clorofórmio e bromodiclorometano.

Este trabalho apresentou resultados de seis meses de monitoramento do rio Dourados. Este rio, além de ser um recurso natural para a preservação dos ecossistemas, localizado em região predominantemente agrícola, o que significa fonte de risco que exige controle, é manancial de captação superficial, responsável pelo abastecimento público da maioria da população da cidade de Dourados-MS.

6 CONCLUSÃO

A extração de trihalometanos em água pelo sistema *purge and trap* mostrou excelente porcentagem de recuperação, na faixa entre 80 a 94%, dos padrões em amostras fortificadas e eficiente em relação à precisão e exatidão, conforme os resultados demonstrados de %DP e %CV. O método é de fácil utilização, prático e rápido.

A EFS para análise de resíduos de pesticidas em água apresentou níveis satisfatórios de recuperação, na faixa entre 64 a 84%, para a maioria dos pesticidas em estudo, sendo que somente os pesticidas op DDT e pp DDT apresentaram níveis de recuperação de 54% e 46%, respectivamente. A precisão foi eficiente, conforme resultados de %DP e %CV. O método é simples e de fácil automação.

Os LOQ para os trihalometanos atenderam aos valores máximos permissíveis para a Portaria nº 1.469 do Ministério da Saúde, a qual estabelece o valor de 100 $\mu g.L^{-1}$ para a soma dos quatro compostos. O LOQ obtido para o Bromodiclorometano foi de 0,1 $\mu g.L^{-1}$ e o LOQ obtido para o Clorofórmio, Dibromoclorometano e Bromofórmio foi de 0,05 $\mu g.L^{-1}$.

Somente os LOQ dos pesticidas cis e trans Clordano atenderam à Resolução nº 020/CONAMA de 18/06/86, quanto aos valores máximos permissíveis para a Classe 2 desta resolução. O LOQ do Dieldrin não atendeu ao valor máximo permissível da Portaria nº 1.469 do Ministério da Saúde.

O estudo realizado revelou que apesar das coletas de amostras de água terem sido realizadas somente em um período do ano, fora da época de maiores plantios, foram encontrados no Rio Dourados, no mês de maio deste ano, os pesticidas organoclorados: cis Clordano, trans-Clordano, Hexaclorobenzeno, op'DDT e Dieldrin, antes do tratamento de água. Após o tratamento de água, foram encontrados os pesticidas cis-Clordano e trans-Clordano. Os dados obtidos nas amostras reais pelo método extração em fase sólida são confiáveis baseados nos resultados deste estudo.

Quanto aos trihalometanos, estes foram detectados na rede de distribuição de água tratada, durante este estudo, em limites inferiores aos valores máximos permitidos pela legislação, conforme dados deste estudo.

A CGAR/EM foi fundamental na análise de resíduos de pesticidas e trihalometanos para a identificação e confirmação de resultados com segurança e confiabilidade

RECOMENDAÇÕES

Espera-se que este trabalho possa colaborar para subsidiar tecnicamente ações que visam à preservação de recursos hídricos, contribua para que a água seja distribuída em condições adequadas à utilização humana e assegure um desenvolvimento sustentável.

Os resultados obtidos constituem subsídios para a proposição das seguintes recomendações:

- Emprego de Filtro de Carvão Ativado na Estação de Tratamento de Água, levando-se em conta estudos sobre a eficiência deste na remoção de pesticidas.

- Monitoramento de pesticidas na microbacia do Rio Dourados durante o ano, com ampliação do número de pontos de coletas e adição de outros padrões de pesticidas mais usados na região.

- Estudo de comparação da recuperação de pesticidas após a EFS, com amostras previamente acidificadas, conforme foi realizado neste trabalho, o qual seguiu as recomendações do Standard Methods e EFS com amostras não acidificadas, devido à não estabilidade de alguns pesticidas em meio ácido.

- Estudo de comparação da EFS e microextração em fase sólida, visando à avaliação da melhor eficiência na recuperação, agilidade e praticidade no processo de extração.

- Ampliação do trabalho de monitoramento de pesticidas em águas e sedimentos para os demais mananciais do Estado de Mato Grosso do Sul.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **ANVISA,** 1985 Portaria nº 329, de 02 de setembro de 1985. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/329_85.htm> Acesso em 13 de setembro de 2001.

AGUDO, E. (Org.) **Guia de coletas e preservação de amostra.** 1. ed. São Paulo: Cetesb, 150 p. 1987.

AGUILAR, C; BORRULL, F; MARCÉ, R. Determination of pesticides in environmental waters by solid-phase extraction and gas chromatography with electron-capture and mass spectrometry detection. **Journal of Chromatography,** v. 771, n. 4, p. 221-231, 1997.

AGUILAR, C; MARCÉ, R; PEÑALVER, S; POCURULL,E; BORRULL,F. Solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection for the determination of pesticides in aqueous samples. **Journal of Chromatography,** v. 795, p. 105-115, 1998.

ALMEIDA, W. F. Perigos e precauções na utilização de agrotóxicos. **Revista da Organização Mundial de Saúde**, agosto-setembro, 1984. Disponível em: < htpp:// www..insite.com.br/bio/wfalmeida/agro1.htm> Acesso em 22 de julho de 2001.

ASPERLIN, A., Pesticides industry Sales and usage, 1994 and 1995 marked estimates: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pesticides Programs, Biological and Economic Analysis Division, Report 733-K-97-002, 1997. 35 p.

AUGUSTO, F., Curso cromatografia a gás. Disponível em: http://www.chemkeys.com/bra/md/mds_11/cagced_2/cagced_2.htm Acesso em 05 de novembro de 2002.

AZEVEDO NETTO, J. M.; PARLATORE, A.; ROSSIN A.; MANFRINI, C.; HESPANHOL I.; CAMPOS J.R. *et al*. **Técnica de abastecimento e tratamento de água.** v.2. 3 ed. São Paulo: CETESB; 1987.

BAIRD, C. **Environmental Chemistry**. New York: W.F. Freeman, 1995.

BALLAR, T; LICHTENBERG, J; KRONER, R. The ocurrence of organohalides in chlorinated drinking water. **J Am Water Works Assoc**; 66:703-6, 1974.

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

BOTKIN, D; KELLER, E. **Environmental science**. Earth as a living planet. New York; Jonh Wiley, 1995.

BULL R. Healths effects of drinking water disinfectants and disinfectant by- products. **Environmental Science Technology**; 16: 554A-559A. Washington. 1982.

BULL R. Toxicology of disinfectants and disinfectant by-products. In: craun GF. **Safety of water desinfection: balancing chemical and microbial risks.** Washington (DC): ILSI Press; p. 239-56. 1993.

CÁCERES, O; TUNDISI, J. Resíduos de pesticidas organoclorados em represas do Estado de São Paulo. **Ciência e Cultura,** São Paulo, v. 39, n. 3, p.259-264, 1987.

CANTER, L. **Environmental Impact Assessment.** 2 ed. United States of América: Irwin McGraw- Hill, 1996. 660 p.

CASTELLANO, E; CHAUDHRY, F. (Org.) **Desenvolvimento Sustentado:** problemas e estratégias. São Carlos: EESC-USP, 2000. 360 p.

CECH, I; HOLGUIN, A; LITTELL, A; HENRY, J; O`CONNELL J. HEALTH significance of chlorination by products in drinking water: the Houston experience. **Int J Epidemiol**, 16:198-207, 1987.

CHIRON, S; ALBA, A; RODRIGUES, A;CALVO, E. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. **Water Research**. A Journal of the International Water Association, U.S.A., v. 34, n. 2, p. 366-75, february 2000.

CHIRON, S; ABIAN, J; FERRER, M; SANCHEZ-BAEZA, F; MESSEGUER, A; BARCELO, D. **Environ. Toxicol. Chem. 8,** p.1287-1298, 1995.

CINTRA, L; SANTO, D. Uso de Carvão Ativado em pó e Granulado na Remoção de Agrotóxicos. In: **Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental**, 26., Lima, AIDIS- Associatión Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 1998.16p.

COLBORN, T; CLEMENT, C. statement from the work session on chemically induced alterations in sexual development: The wildlife/human connection, *in* Colborn, T., and Clement, C.R., eds., **Chemically induced alterations in sexual and functional development: The wildlife/human connection**: Princeton Scientific Publishing, Princeton, n.J., Advances in Modern Environmental Toxicology series, v. 21, pp. 1-6, 1992.

COLLINS, C; BRAGA, G; BONATO, P. (Org.) **Introdução a métodos cromatográficos.** 6. ed. Campinas: Unicamp, 288 p. 1995.

COSTA NETO, P. **Estatística.** São Paulo: Edgard Blücher, 257p. 1977.

CRAUN, G. Safety of water desinfection: balancing chemical and microbial risks. Washington(DC). **ILSI Press,** Epidemiology studies of water disinfestants and disinfection by-products; p. 277-301, 1993.

DÓREA, H; LIMA, L; SANTOS, M; PEREIRA, P. **Determinação dos Pesticidas Endosulfan e Cipermetrina em água por HRGC/ECD** Disponível em: < http://www.sbq.org.br/ranteriores/23/resumos/0745/> Acesso em 28 de outubro de 2001.

DORES, E; FREIRE, E. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: Águas usadas para consumo humano em primavera do leste, Mato Grosso – Análise preliminar. **Química Nova,** São Paulo, v. 24, n. 1, p.27-36, jan. 2001.

EDWARDS, C. The impact of pesticides on the environment. In: Pimentel, D.; Lehman, H., eds. **The pesticide question**: environment, economics and ethics. London: Chapman and Hall, p. 13-46. 1993.

EICHELBERGER, J; BEHYMER, T; BUDDE, W. Método 525.2, Revision 2.0 Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and

Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. National Exposure Research Laboratory Office of Research and Development **U.S.Environmental Protection Agency** Cincinnati, Ohio. 1995.

EICHELBERGER, J; MUNCH J. Method 524.2, Revision 2.0 Measurement of purge able organic compounds in water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. National Exposure Research Laboratory Office of Research and Development **U.S.Environmental Protection Agency** Cincinnati, Ohio. 1995.

FARIA, C. MS usa agrotóxico contrabandeado. **Correio do Estado.** Campo Grande, 21 de outubro de 2002. Correio Rural, p.8.

FERREIRA, H. Pesticidas no Brasil: impactos ambientais e possíveis conseqüências de sua interação com a desnutrição humana. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, São Paulo, v. 21, n. 80, p. 51-61, out.- dez. 1993.

FUNASA - **Guia de vigilância epidemiológica** - Intoxicações por agrotóxicos**.** Brasília, 2001 Disponível em: <http://www.funasa.gov.br/pub/GVE/GVE0515H.html> Acesso em: 02 de abril 2001.

GARP. Ensaios de conformidade de validação métodos de análise de resíduos, São Paulo dez. 2001.

GATES, P. **Íon trap analysis**. 1997 Disponível em: htpp://www-methods.ch.cam.ac.uk/ meth/ms/theory/íontrap.html. Acesso em 25 de novembro de 2001.

GIANESSI, L; PUFFER, C. **Insecticide use in U.S. crop production:** Resources for the Future, Quality of the Environmental Division, Washington, D.C.,variously paged, 1992.

GIRARD, G. A última colheita. **Revista Galileu**, editora Globo, ano 12 nº133, p.24-31, agosto, 2002.

GOODMAN, A. **Principles of Water Resources Planning.** New Jersey: Prentice – Hall, 1984.

HASSET, P; LEE, F. Modeling of pesticide in aqueous environment. In: HAQUE, R; FREED, W; eds. **Environmental Dynamic of Pesticides**. New York, Plenum Press, p. 173-184, 1975.

HESS, S. **Câncer e outras doenças: os perigos que vêm do campo**. Sociedade Brasileira de Química. Sbq, ano XVI nº 3 Disponível em:<http://www.geocities.com/wellesley/garden/4892/opn02.html> Acesso em 21 de abril de 2001.

IBGE CENSO AGROPECUÁRIO DE 1995-1996. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br> Acesso em 25 de setembro de 2001.

JEYARATMAN, J. Occupational health issus in developing countries. In: **Organização Mundial da Saúde**. *Public health impact of pesticides used in agriculture*. Geneva, 1990, p. 207-12.

JOHN, L. Os orfãos dos POPs - Contaminação avança sobre a população**, Ciência e Meio Ambiente (Agência Estado de São Paulo),** Campinas, 16 de fevereiro de 2001. Disponível em: <http://sites.uol.com.br/acpo94/informacoes_1_2001.htm . Acesso em 15 de agosto de 2001.

JOLLEY, R. (editor). **Water chlorination.** Environmental impact and health effects. Proceedings of the conference on environmental impact of water chlorination. Washington: Ann Arbor, 1975.

KIPS, R. Environmental Aspects. In: HASKELL, P. Ed. Pesticide **Aplication Principle and Practices.** Oxford, Clarendon Press, p. 190-201, 1985

KLAASSEN, C; AMDUR, M; DOULL, J., eds. **Casarett and Doull's Toxicology: The basic science of poisons** (5^{th} ed.): McGraw-Hill, health Professions Division, New York, 1111p, 1996.

KOPLING, D; THURMAN, M; GOOSBY, D. **Environ. Sci. Technol. 30**, p.335-340, 1996.

LANÇAS, F. **Cromatografia em fase gasosa.** São Carlos: Acta, 1993. 254p.

LARINI, L. **Toxicologia dos praguicidas.** São Paulo: Manole, 1999. 229p.

LAWRENCE J. Humic acid and related substances in the environment. In: Afghan BK, editor. **Analysis of trace organics in the aquatic environment.** Boca Raton: CRC Press; p. 313-37. 1989.

LEDERER, J. **Alimentação e Câncer**. Mamole Dois, São Paulo, 1990.

LEI FEDERAL N° 7.802 de 11/07/89, Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento Disponível em: <http://200.252.165.4/html/leis.asp?lei=7802> Acesso em 25 de julho de 2001.

LEI FEDERAL N° 8.171 de 17/01/91**,** Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento Dispõe sobre a política agrícola, publicado no D.O.U. de 18/01/91 Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L8171.htm > Acesso em 21 de julho de 2001.

LEI FEDERAL N° 9.974, de 6 de junho de 2000**.** Ministério do Meio Ambiente 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. Publicado no DOU de 07.06.2000 , disponível em: http://www.universoverde.com.br/Legislacao/Federal/Agrotoxico/LF_AGROTOXICOS_Lei9974_00.htm. Acesso em 25 de outubro de 2001.

LOPEZ, M. **Estudos de recuperação de hexaclorobenzeno em milho utilizando-se extração com fluido super crítico.**. 72f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande. 1999.

LOVELL, J. População esgota água doce, alerta a ONU. **Folha de São Paulo**. São Paulo, 7 de novembro de 2001. Folha Ciência, p. A 16.

MANAHAN, S. **Environmental Chemistry.** U.S.A. 6º edição, 1994.

MARGALEF, R. **Liminologia.** Barcelona: Ediciones Omega, S.A. Patón 26, 1010p. 1983.

MARICONI, F. **Inseticidas e seu emprego no combate às pragas.** 5º.ed. São Paulo Livraria Nobel, p.132-57, 1981.

MELO, I; AZEVEDO, J. **Microbiologia Ambiental.** Jaguariúna: Embrapa-CNPMA, 1997. 440p.

MERKLEM, M; BOVERY, R. **Pesticides in soil & water**. Madson, Wiscosin, W. D. Guenzi – Soil Science Society of America, Inc. 1986.

MEYER, M; THURMAN, E. **herbicide metabolites in surface water and ground water.** In ACS Symposium Series, 630. American Chemical Society, Washington, DC, 1996.

MOTA, S. **Introdução à Engenharia Ambiental.** Rio de Janeiro: ABES, 1997. 292p.

NYLE, R; BRADY, S. **Natureza e Propriedades do Solo.** Trad. Antonio B. N. Figueiredo Filho. Liv. Freitas Bastos S.A 5º ed, 1979.

NOWELL, L; CAPEL, P; DILEANES, P. **Pesticides in Stream Sediment and Aquatic Biota.** Florida: Lewis Publishers, 1999. 1001p.

NUNES, M; TAJARA, E. Efeitos tardios dos praguicidas organoclorados no homem. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 1-17, agt. 1998.

O'CONNOR, D. The concentration of dissolved solids and rivers flow. **Water Resource Research .** Washington: v. 12, n.2, p.279-294, April, 1976

OPAS/BRAHEP/002/97 - MINISTÉRIO DA SAÚDE - Secretaria de Vigilância Sanitária. Departamento técnico-normativo - Divisão de Meio Ambiente a Ecologia Humana – **OPAS** (Organização Pan-Americana da Saúde) - Manual de Vigilância da Saúde de populações expostas a agrotóxicos. Organização Pan-Americana da Saúde - Representação no Brasil, Brasília, 1997 Disponível em: < http://www.opas.org.br/sistema/arquivos/livro2.pdf > Acesso em 25 de maio de 2001.

OPAS/OMS - Organização Pan-Americana da Saúde/Organização Mundial da Saúde; **água e saúde**. 30/05/2001.disponível em < http://www.opas.org.br> Acesso em 10 de abril de 2002.

PAGE, T, HARRIS, R, EPSTEIN, S. Drinking water and cancer mortality in Louisiana. Science, 193(427):55-7, 1976.

PERES, R. **Extração (LLE, SPE, SFE) e análise cromatográfica de pesticidas organoclorados em água.** 107f Dissertação (Mestrado em Ciências da Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 1997.

PNUD – Programa das Nações Unidas para o desenvolvimento MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE Projeto BRA/94/016 - Contrato n. 139/98 Agenda 21 Brasileira Área Temática: Agricultura Sustentável, Brasília, 05 de Abril de 1999. Disponível em: http://www.atech.br/agenda21.as/download/Doc2_AgricSust.pdf Acesso em 28 de setembro de 2001.

PORTARIA 1469 de 29 de dezembro de 2000 do Ministério da Saúde. Brasil. Republicada por ter saído com incorreção no D.O.U.nº1 e de 2/1/2001, Seção 1, pág. 19 e no D.O.U. nº 7- e de 10/1/2001, Seção 1, pág. 26.

PORTO, R (Org) **Hidrologia Ambiental.** São Paulo: Edusp, Associação de Recursos Hídricos, 1991. 411 p.

RAMOS, H. Ações e agrotóxicos. **O Estado de São Paulo**, 23 de junho de 1999, São Paulo Disponível em: < http://www. estado.estadao.com.br/jornal/suplem/agri/99/06/23/agri003.html> Acesso em 23 de setembro de 2001.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº20 de 18 de junho de 1986 do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasil.. Publicada no D.O.U. em 30 de junho de 1986.

RIBEIRO, L. FASANARO, R.; LAPOLLI, F. **Dióxido de cloro: suas características e aplicação na desinfecção de águas residuárias.** XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental ABES- Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.

RICHARDSON M. **Risk assessment of chemicals in the environment.** Cambridge: Royal Society of chemistry; 1988.

RÜEGG, E. *et al*. **Impacto dos agrotóxicos: sobre o ambiente, a saúde e a sociedade**. São Paulo: Ícone, 1986.

SACCHETTI, A. **L'uomo antibiologico.** Riconciliare societá e natura. Milano: Feltrinelli, 1997.

SANESUL –Empresa de Saneamento de Mato Grosso do Sul S/A - Sibo - Sistema de informações básicas operacionais, 2001.

SAMPAT, P. **Relatório anual do Worldwatch Institute -** Expondo a poluição freática , 2001> Disponível em: <htpp://www.worldwatch.org.br> Acesso em 25 de junho de 2001.

SANTOS, C. **O controle de trihalometanos (THM) nas águas de abastecimento público.** São Paulo, (Dissertação de mestrado – Faculdade de Saúde Pública da USP). 1988.

SEMACT. Secretaria de Estado de Meio Ambiente. Mato Grosso do Sul. Bacia Hidrográfica do Rio Dourados-MS. **Diagnóstico e implantação da rede básica de monitoramento da qualidade das águas**. Campo Grande, 2000. 78p.

SEPLAN - Secretaria de Estado de Planejamento. Mato Grosso do Sul. Estudos integrados do potencial Geoambiental de Mato Grosso do Sul. Campo Grande, 1989.

SHIKI, S. Mecanização agrícola: homem e terra sob impact, **Revista Brasileira de Tecnologia,** Brasília, V.15 (2) pp. 5-11, mar./abr., 1984.

SILVA, F; CARDEAL, L. Determinação de pesticidas em organofosforados em água usando microextração em fase sólida e CGAR-EM. **Química Nova,** São Paulo, v. 22, n. 2, p.197-200, mar./abr. 1999.

SILVA, S. País é 4º maior consumidor de agrotóxicos - Aplicadas sem critério, substâncias representam um risco invisível à saúde da população. **O Estado de São Paulo**, 18 de julho de 1999b, São Paulo, Geral: Ambiente. Disponível em:

<http://www.estado.estadao.com.br/edicao/pano/99/07/17/ger990717.html> Acesso em: 15 de junho 2001.

SINGER P. Applicability of coagulants and alternative oxidants for cotrolling THM formation .In: American water Works Association. **Proceedings of a seminar on strategies for control of trihalomethanes.** Denver: AWWA;. p. 21-30 1983.

SINGER P. Formation and characterization of disinfection by products. In: Craun G. **Safety of water desinfection: balancing chemixcal and microbial risks.** Washington (DC): ILSI Press; P. 201-19. 1993.

SOUZA, D. **Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de multiresíduos de pesticidas em águas de abastecimento de São Carlos–SP.** 120f Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2000.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 20th Edition, 1998 edited by Andrew D. Eaton. APHA AWWA WEF.

SYMONS J; STEVENS A; CLARK R; GELDREICH E; LOVE O; DEMARCO J. **Treatment tecniques for controlling trihalomethanes in drinking water.** Cincinnati: EPA; P. 10-22. (EPA/600/2-81/156). 1981.

TANABE, S., HIDAKA, H., TATSUKAWA, R., Polychlorinated biphenyls, DDT, and hexachlorocyclohexane isomers in the western North pacific ecosystem: **Arch. Environ. Contam. Toxicol., v**. 13, nº 6, p. 731-738. 1984.

TOMINAGA, M; MÍDIO, A. **Exposição humana a trialometanos presentes em água tratada** revista de Saúde Pública São Paulo: v.33 n.4, 1999.

TRAUTMANN, N; PORTER, K. Natural resources cornell cooperative extension **pesticides: health effects in drinking water** Center for Environmental Research and Robert J. Wagenet Dept. of Agronomy Cornell University, 2001. Disponível em: <http://pmep.cce.cornell.edu/facts-slides-self/facts/pes-heef-grw85.html> Acesso em 05 de setembro de 2001.

TROLI, A; IDE, C; PALHANO, F; MATTA, M. Trihalometanos em água tratada, após cloração com hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, cloro gasoso e dicloroisocianurato de sódio, utilizando cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massa, sistema *purge and trap.* In: SIMPÓSIO DE RECURSOS HÍDRICOS DO CENTRO OESTE, 2º, 2002, Campo Grande-MS, Tema 2 **Qualidade da água e impacto ambiental** 13p.

TUCCI, C. (Org.) **Hidrologia:** ciência e aplicação. 1. ed. Porto Alegre: Edusp, 943 p. 1993.

VEIGA, J *et al*. Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento. Projeto PNUD BRA/94/016. Edital n°98/398. Agenda 21 Brasileira, termo de referência - Agricultura Sustentável. São Paulo, abril de 1999. Disponível em: < http:// www.atech.br/agenda21.as/final1a.htm > Acesso em 25 de agosto de 2001.

YONG, T; WOLF D; KANAREK M; Case-control study of colon cancer and drinking water trihalometanes in Wisconsin. Int J Epidemiol,; 16:190-7. 1987.

YOUNOS, T; WEIGMANN, D. Pesticides: a continuing dilemma. **Journal Water Pollution Control Federation,** Washington, v.60, n.7, p. 1199-1205, julho 1988.