

ELBA DOS SANTOS DE OLIVEIRA

**INDICADORES GEOAMBIENTAIS DE QUALIDADE DAS
ÁGUAS NA BACIA DO CÓRREGO SUJO, MÉDIO VALE DO
RIO PARAÍBA DO SUL, TERESÓPOLIS (RJ)**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do **Grau de Doutor**. Área de Concentração: **Geoquímica Ambiental**.

ORIENTADOR: Prof.Dr. RICARDO ERTHAL SANTELLI

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. ANDRÉ DE SOUZA AVELAR

NITERÓI

2007

O 482 Oliveira, Elba dos Santos de

Indicadores geoambientais de qualidade das águas na
bacia do Córrego Sujo, médio vale do Rio Paraíba do Sul,
Teresópolis (RJ)./ Elba dos Santos de Oliveira.- Niterói:
[s.n.], 2007.

185 f. il.; 30 cm.

Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense,
2007. Orientador: Prof. Dr. Ricardo Erthal Santelli; co-
orientador: Prof. Dr. André de Souza Avelar.

1. Mata Atlântica 2. Água 3. Bacia Hidrográfica 4.
Agrotóxico. 5. Tese. 6. Produção Intelectual. I. Título.

CDD 551.483

A Deus, pela oportunidade de viver esta experiência.

Aos meus pais, Judith e Oziel (in memória), pelo exemplo de trabalho e superação.

A minha família, Luís Carlos, Maria Clara, Isabel e Luísa pelo carinho, amor e incentivo. A eles dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Aos professores e orientadores Prof. Dr. Ricardo Erthal Santelli e Prof. Dr. André de Souza Avelar pela orientação, confiança e tornado este trabalho possível.

Aos Professores Edison Dausacker Bidone que norteou a metodologia deste trabalho através de suas aulas e Cacilda Nascimento de Carvalho por indicar a utilização de modelos de fontes de poluição difusa como ferramenta de avaliação dos resultados.

Ao Professor Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho pelos ensinamentos em suas aulas de poluição do solo e participação na banca examinadora.

Ao Professor William Zamboni de Mello do Departamento de Geoquímica da UFF por compartilhar as informações sobre a qualidade dos meios abióticos do PARNASO.

A todos os Professores do Departamento de Geoquímica e a Fernanda Souza do Nascimento pela troca de informação e colaboração.

Aos colegas do Laboratório de Geohidroecologia do Departamento de Geografia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, que em nome da Profa. Dra. Ana Luíza Coelho Netto agradeço pelo apoio, realização dos trabalhos de campo, informações, acolhimento e incentivo nas horas de dúvida.

A Izabela Miranda de Castro do Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos da EMBRAPA Agroindústria de Alimentos pela participação decisiva na conclusão deste trabalho e pela sincera amizade.

Aos colaboradores Marcélia de Barros, Marta Melo da Silva, Daniella Fernandes, Natália Quinete, Sílvia Nazareth, Álvaro Carlos Barreto e Eliane Pádua que atuaram na execução deste trabalho, pelo crescimento, aprendizado e troca de informações, além da amizade sincera.

Aos colaboradores e amigos do Projeto BLUMEN Sabine Schlüter, Juan Carlos Torrico, Dietmar Sattler, Jens Wesemberg, Nicole Kretschmer e todos que compartilharam em algum momento esse trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Geoquímica pela dedicação ao Programa e aos alunos em nome do amigo Nivaldo Camacho Telles.

Aos amigos do Programa de Geoquímica em nome de Andréa Rocha, Renato Aragão, Elisamara Sabatini.

Aos Professores do Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Professores Marcos Gervásio e Alexandre Ravelli pelas análises de solo e troca de informações.

Aos amigos e colaboradores do Laboratório LADA, Prof. Dr. Delmo Santiago Vaitsman, Luiz Carlos Pires e Ailton Gomes, pelas análises de ânions e compartilhar dados dos nossos trabalhos.

A equipe do IBAMA/MMA pela autorização de acesso às dependências do Parque Nacional da Serra dos Órgãos e troca de informações relevantes para o presente estudo.

Aos agricultores e amigos do Córrego Sujo que em nome de Dr. Roberto Selig e do Sr. David dedico este trabalho.

Aos amigos Carlos Maia, Marco Leonel, Dolarice Crescência, Renata Pitta, Lídia Mendes, Sandra Bisi do INT e Natalie Olifiers da FIOCRUZ pela colaboração e amizade.

À Universidade Federal Fluminense (UFF), pela oportunidade oferecida para realização do curso.

A todos os amigos e familiares que direta ou indiretamente, contribuíram para realização deste trabalho.

Este trabalho foi realizado dentro do programa de formação de recursos humanos do Instituto Nacional de Tecnologia.

A FAPERJ, CNPq, BMBF, Fundação Euclides da Cunha, GEOHECO/UFRJ pelo apoio financeiro.

“O homem é uma criação de si mesmo, condenado, permanentemente, a se (re)inventar. Assim, por ser produto humano, o conhecimento está destinado a ser constantemente (re)elaborado.”

Ferreira Gullar

RESUMO

INDICADORES GEOAMBIENTAIS DE QUALIDADE DAS ÁGUAS NA BACIA DO CÓRREGO SUJO, MÉDIO VALE DO RIO PARAÍBA DO SUL, TERESÓPOLIS (RJ)

O monitoramento da qualidade das águas superficiais em uma cabeceira de drenagem do Rio Paraíba do Sul caracterizada pelo uso do solo pela agricultura na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro, no município de Teresópolis foi realizada com o objetivo de avaliar o risco de contaminação das águas superficiais por agroquímicos. Para tanto, a bacia hidrográfica do Córrego Sujo foi selecionada como exemplo de ocupação do solo em uma área de remanescentes florestais de Mata Atlântica inserida em uma matriz agrícola. A área de proteção ambiental do Parque Nacional da Serra dos Órgãos – IBAMA – MMA foi tomada como área de referência da qualidade das águas em consonância com a Resolução CONAMA 357/05 que classifica as águas superficiais segundo seus usos preponderantes. Amostras de água foram coletadas nos anos de 2004 a 2005. Os procedimentos analíticos utilizados obedeceram aos aceitos comumente em laboratórios e em particular ao disposto no Art. 17 e seu § 3º da Portaria nº 518-GM de 25/3/2004, bem como as metodologias assinaladas pelos US-EPA (United States Environmental Protection Agency). Os principais parâmetros avaliados foram: temperatura, pH, condutividade, sólidos totais dissolvidos, turbidez, elementos-traço, poluentes organoclorados persistentes e agrotóxicos organofosforados. O risco de contaminação por agrotóxicos das águas desta bacia agrícola foi avaliado utilizando modelos de avaliação de risco de poluição difusa por agrotóxicos como ferramenta de avaliação estratégica de impacto ambiental. Os agrotóxicos organofosforados diazinon ($0,88 \mu\text{g L}^{-1}$), paration metílico (até $13,24 \mu\text{g L}^{-1}$), malation ($13,2 \mu\text{g L}^{-1}$) e cloropirifos ($> 0,047 \mu\text{g L}^{-1}$) foram detectados após evento de alta pluviosidade. O uso de modelos propostos como ferramenta de avaliação estratégica de risco confirmou a hipótese da poluição difusa por agrotóxicos.

Palavras-chave: Mata Atlântica, água, bacia hidrográfica e agrotóxico.

ABSTRACT

ENVIRONMENTAL INDICATORS OF THE WATER QUALITY IN CÓRREGO SUJO WATERSHED AN STREAM OF PARAÍBA DO SUL RIVER, TERESÓPOLIS (RJ).

Superficial water quality survey in one of the streams of Paraíba do Sul River watershed was held in order to assess the impact of the expansion of agricultural activity in the near boarder of the Brazilian Atlantic Rain Forest in Teresópolis, Rio de Janeiro State, Brazil. The conservation unity of the National Park of Serra dos Órgãos – IBAMA/MMA was taken as control area of environmental quality and the priority site for monitoring springs background. These topographic hollows are important resources of drinking water for some of the most populated cites of Southeastern Brazil. The intensive vegetables and fruit crops are developed on high degree slops and are usually found in association with forest areas where water resources can be tabbed for irrigation and human consumption. A great variety of pesticides are used for pest and disease control. Soil erosion, besides the lost of the riparian vegetation transports agrochemicals by runoff to the stream polluting aquatic systems. This study evaluated the priority organochlorine pollutant, organophosphate pesticide and trace metal diffuse contamination of superficial water. Analysis of physical-chemical water quality parameters was conducted though two years and shown the effect of rainfall erosion on the transport of sediment, pesticides and trace metals to the river. Organophosphate pesticides diazinon ($0.88 \mu\text{g L}^{-1}$), parathion-methyl ($13.24 \mu\text{g L}^{-1}$) malathion ($13,2 \mu\text{g L}^{-1}$) and chlorpyrifos ($> 0.047 \mu\text{g L}^{-1}$) were detected in superficial water after precipitation event. The determination procedures were in accordance to CONAMA 357/05 and MS 518-GM/04 Brazilian directives for drinking water quality. The methodology of water analysis was based in US-EPA recommended procedures. Use of screening models proposed confirms the potential of the monitoring pesticide to contaminate the superficial water.

Keywords: Rain Forest, water, watershed risk assessment, pesticide

LISTA DE EQUAÇÕES

| | | |
|------------|--|-----|
| Equação 1 | Capacidade de Troca de Cátions – CTC..... | 32 |
| Equação 2 | Atividade da fração argila - Valor T..... | 32 |
| Equação 3 | Saturação por Bases - Valor 5%..... | 32 |
| Equação 4 | Total de Sólidos Dissolvidos – TDS..... | 35 |
| Equação 5 | Índice relativo ao potencial de drenagem superficial – RRPI..... | 57 |
| Equação 6 | Índice relativo ao potencial de lixívia – RLPI..... | 61 |
| Equação 7 | Índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas –GUS..... | 61 |
| Equação 8 | Fator de atenuação..... | 62 |
| Equação 9 | Fator de retardamento..... | 62 |
| Equação 10 | Estimativa do erro padrão da regressão linear..... | 128 |
| Equação 11 | Limite de detecção estatístico..... | 128 |
| Equação 12 | Limite de quantificação estatístico..... | 128 |
| Equação 13 | Equação de recuperação das amostras fortificadas..... | 129 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|-----|
| Figura 1: Divisão Hidrográfica Nacional..... | 22 |
| Figura 2: Mapa dos remanescentes florestais do Estado do Rio de Janeiro..... | 23 |
| Figura 3: Exemplos de perfis de solo na Bacia do Córrego Sujo: Perfil a: Sub-bacia 8 JAP; Perfil b: Sub-bacia 7 RS, permacultura..... | 29 |
| Figura 4: Localização da Microbacia do Córrego Sujo..... | 71 |
| Figura 5: Mapa do uso do solo da Bacia Hidrográfica do Córrego Sujo..... | 75 |
| Figura 6: Mapa da Bacia Hidrográfica do Córrego Sujo com a indicação dos pontos de amostragem..... | 77 |
| Figura 7: Fluxograma simplificado para determinações de agrotóxicos..... | 87 |
| Figura 8: Exemplo da Análise de componentes principais para um conjunto de variáveis..... | 90 |
| Figura 9: Exemplo da Análise de agrupamento para um conjunto de amostras.. | 91 |
| Figura 10: Gráfico da variação da precipitação anual, a partir da média diária mensal, do ano 2003 e série histórica do período 1995-2003..... | 93 |
| Figura 11: Gráficos da variação da temperatura anual, a partir da média diária mensal, do ano 2003 e série histórica do período 1995-2003..... | 93 |
| Figura 12: Variação das temperaturas máxima e mínima na estação experimental no plantio convencional..... | 94 |
| Figura 13: Variação diária das temperaturas máxima e mínima na estação experimental na floresta..... | 94 |
| Figura 14: Solos da bacia hidrográfica do Córrego Sujo..... | 96 |
| Figura 15: Análise estatística através d Box & Whisker dos parâmetros diagnóstico das amostras do Córrego Sujo no período 2004-2005..... | 102 |
| Figura 16: Parâmetros físicos de varredura da qualidade das águas das nos exudórios sub-bacias monitoradas..... | 104 |
| Figura 17: Análise de componente principal dos parâmetros de qualidade das águas das nascentes do Córrego Sujo..... | 106 |
| Figura 18: Gráfico de Box & Whisker da sub-bacia 8 (Japonês)..... | 116 |
| Figura 19: Resultado da extração seqüencial (E1, E2, E3) nos solo de plantio convencional (PC) da sub-bacia 8 (Sítio Japonês) do Córrego Sujo..... | 117 |
| Figura 20: Gráfico Box & Whisker dos parâmetros da sub-bacia 7 – RS..... | 119 |

| | |
|---|-----|
| Figura 21: Variação da concentração dos metais na saída do Córrego Sujo | 123 |
| Figura 22: Cromatograma típico da determinação multirresíduos dos poluentes orgoclorados persistentes. Cromatograma obtido na coluna DB5..... | 123 |
| Figura 23: Cromatograma da amostra de água da Barragem do Rio Beija-Flor, PARNSO. Cromatograma obtido na coluna DB5..... | 133 |
| Figura 24: Amostra de água da Barragem do Rio Beija-Flor, Cromatograma obtido na coluna DB17..... | 133 |
| Figura 25: Cromatograma da amostra de solo do PARNASO na coluna DB-17 por extração por Soxhlet..... | 134 |
| Figura 26: Cromatograma típico para a identificação dos agrotóxicos OPs na concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Coluna DB-5..... | 137 |
| Figura 27: Cromatograma da mistura de OPs no limite de detecção instrumental. Coluna DB-5..... | 138 |
| Figura 28: Determinação de agrotóxicos organofosforados na amostra CSRS 06/05 por CG-NPD. Coluna: DB-1701..... | 141 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|-----|
| Quadro 1: Classes de reação dos solos definidas a partir do pH..... | 33 |
| Quadro 2: Vendas de defensivos agrícolas - 2005 (US\$)..... | 41 |
| Quadro 3: Classificação dos agrotóxicos segundo classes toxicológica e ambiental..... | 42 |
| Quadro 4: Classificação dos herbicidas segundo mecanismo de ação | 43 |
| Quadro 5: Desenvolvimento das moléculas de agrotóxicos..... | 46 |
| Quadro 6: Indicadores de varredura de risco ambiental..... | 47 |
| Quadro 7: Índice de Potencial Relativo de drenagem (RRPI)..... | 57 |
| Quadro 8: Índice Relativo ao Potencial de Lixívia (RRPL)..... | 58 |
| Quadro 9: Potencial relativo ao transporte dissolvido em água no escoamento superficial segundo metodologia proposta por Goss..... | 59 |
| Quadro 10: Potencial relativo ao transporte associado ao sedimento no escoamento superficial segundo metodologia proposta por Goss..... | 59 |
| Quadro 11: Índice de Vulnerabilidade de Águas Subterrâneas – GUS..... | 61 |
| Quadro 12: Fragmentos de Mata Atlântica protegidos em Teresópolis..... | 72 |
| Quadro 13: Pontos de coleta no Parque Nacional dos Três Picos e PARNASO. | 74 |
| Quadro 14: Atributos químicos e físicos dos perfis do solo do Córrego Sujo..... | 75 |
| Quadro 15: Procedimentos da extração seqüencial segundo BCR-Otimizado.... | 90 |
| Quadro 16: Método de seleção segundo a US-EPA (<i>screening</i>)..... | 144 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1: Culturas registradas para utilização do Tiofanato-metílico..... | 44 |
| Tabela 2: Sistema de abastecimento de água, segundo as Regiões de Governo Municípios e localidades do Estado do Rio de Janeiro – 2001 | 67 |
| Tabela 3: Identificação dos pontos de amostragem..... | 78 |
| Tabela 4: Parâmetros físicos e químicos para o enquadramento das águas para Classe I, segundo CONAMA N°357/05..... | 80 |
| Tabela 5: Condições cromatográficas para a análise de POPs e OCs | 84 |
| Tabela 6: Condições cromatográficas para a análise de OPs..... | 85 |
| Tabela 7: Condições cromatográficas para a análise de OPs no Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos da EMBRAPA Agroindústria de Alimentos..... | 85 |
| Tabela 8: Condições cromatográficas para a análise de POPs e OCs, na coluna DB-17..... | 86 |
| Tabela 9: Temperaturas (°C) médias nas estações hidroerrosivas instaladas em dois pontos distintos da sub-bacia 7..... | 94 |
| Tabela 10: Classificação dos solos na cabeceira de drenagem do Córrego Sujo | 96 |
| Tabela 11: Estatística descritiva dos parâmetros usados para o monitoramento em campo dos pontos de amostragem (n=55)..... | 101 |
| Tabela 12: Parâmetros físico-químicos das águas no monitoramento de 2004... | 104 |
| Tabela 13: Médias dos valores dos parâmetros da qualidade dos mananciais, Penitentes e Beija-Flor (Pires, 2005)..... | 107 |
| Tabela 14: Padrões de referência de qualidade das águas. | 109 |
| Tabela 15: Valores médio, máximo, mínimo e desvio padrão dos parâmetros utilizados para a classificação das nascentes do Córrego Sujo..... | 109 |
| Tabela 16: Resultados da extração seqüencial das amostras de solos em diferentes tipos de manejo do solo (mg kg^{-1} de solo seco)..... | 111 |
| Tabela 17: Elementos-traço (mg kg^{-1}) nas amostras de solo do Córrego Sujo.... | 111 |
| Tabela 18: Parâmetros de qualidade das águas da sub-bacia 9 – FSL..... | 115 |
| Tabela 19: Características físico-químicas da água na sub-bacia 7 – RS..... | 120 |
| Tabela 20: Valores médios dos parâmetros monitorados nos anos de 2004 e 2005 no canal principal do Córrego Sujo..... | 121 |
| Tabela 21: Agrotóxicos em uso relatados pelos agricultores da bacia do | 124 |

| | |
|---|-----|
| Córrego Sujo | |
| Tabela 22: Compostos organoclorados selecionados e seus números de CAS, graus de pureza..... | 126 |
| Tabela 23: Tempos de retenção típico dos POPs | 128 |
| Tabela 24: Faixa de linear trabalho dos POPs..... | 128 |
| Tabela 25: Concentração (em $\mu\text{g L}^{-1}$) do Limite de detecção do método..... | 129 |
| Tabela 26: Valor Máximo Permitido segundo Resolução do CONAMA nº357/05 e Portaria nº 518/04..... | 130 |
| Tabela 27: Teste de recuperação em dois níveis de concentração para mistura dos poluentes organoclorados para validação do método de extração em fase sólida (Curva de Calibração de 27.09.04)..... | 131 |
| Tabela 28: Tempos de retenção (t_R) dos agrotóxicos OPs..... | 136 |
| Tabela 29: Limites de detecção e quantificação do equipamento Shimadzu e do método para cada padrão de referência..... | 138 |
| Tabela 30: Curvas de calibração dos agrotóxicos organofosforados..... | 139 |
| Tabela 31: Limites de detecção e quantificação determinados no Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos da Embrapa Agroindústria de Alimentos | 141 |
| Tabela 32: Resultados da determinação dos agrotóxicos organofosforados nas amostras de água do Córrego Sujo na campanha de novembro/05.... | 143 |
| Tabela 33: Propriedades físico-químicas de agrotóxico em uso no Córrego Sujo..... | 145 |
| Tabela 34: Índice de vulnerabilidade de águas superficiais – GUS..... | 147 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

| ABREVIATURA / SÍMBOLO | DESCRIÇÃO |
|------------------------------|---|
| ANVISA | Agência Nacional de Vigilância Sanitária. |
| AGROFIT | Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários |
| BH | Bacia Hidrográfica |
| CEIVAP | Comitê para a Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul |
| CETESB | Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. |
| CIDE | Centro de Informação de Dados do Rio de Janeiro |
| CONAMA | Conselho Nacional de Meio Ambiente. |
| CV | Coeficiente de Variação (desvio padrão relativo). |
| DDT/ DDE/ DDD | Dicloro-difenil-tricloroetano / Dicloro difenil-dicloro eteno / Dicloro-difenil-dicloroetano. |
| ECD (ou DCE) | Detector de captura de elétrons. |
| EMBRAPA | Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. |
| FEEMA | Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. |
| GC (ou CG) | Cromatografia a gás. |
| GC/ECD (CG/DCE) | Cromatografia a gás com detector de captura de elétrons. |
| GC/MS (CG/EM) | Cromatografia a gás acoplada com espectrômetro de massas. |
| FPD (ou DFC) | Detector Fotométrico de Chama |
| HCB | Hexaclorobenzeno. |
| HCH ou BHC | Hexaclorociclohexano. |
| HPAs (ou PAH) | Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. |
| IBAMA | Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. |
| IEF | Instituto Estadual de Florestas |
| INMETRO | Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e |

| | |
|------------------|---|
| | Qualidade Industrial. |
| INT / DIMA | Instituto Nacional de Tecnologia/ Divisão de Meio Ambiente. |
| K _{OC} | Coeficiente de adsorção à matéria orgânica no solo. |
| K _{OW} | Coeficiente de partição na água. |
| LD | Limite de Detecção. |
| LDI | Limite de Detecção do instrumental. |
| LDM | Limite de Detecção do Método. |
| LQ | Limite de Quantificação. |
| LQI | Limite de Quantificação instrumental. |
| LQM | Limite de Quantificação do Método. |
| MS | Ministério da Saúde |
| NPD (ou DNF) | Detector Nitrogênio - Fósforo |
| OCs | Organoclorados. |
| PARNASO | Parque Nacional da Serra dos Órgãos |
| PCBs | Bifelinas Policloradas. |
| PCDD/Fs | Dibenzo-p-dioxinas / Dibenzofuranos policlorados. |
| POPs | Poluentes Orgânicos Persistentes. |
| r | Coeficiente de correlação linear. |
| R _S | Resolução. |
| SB | Sub-bacia. |
| SPE (ou EFS) | Extração em Fase Sólida. |
| T _{1/2} | Tempo de meia-vida. |
| t _R | Tempo de retenção |
| UNT | Unidade Nefelométrica de Turbidez |
| US - EPA | Environmental Protection Agency, USA. |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| APRESENTAÇÃO | |
| 1 INTRODUÇÃO | 21 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 28 |
| 2. 1 INDICADORES AMBIENTAIS DE UMA BACIA HIDROGRÁFICA | 28 |
| 2.1.1 Solo | 29 |
| 2.1.1.1 Atributos Físicos e Químicos | 30 |
| 2.1.1.1.1 Textura | 30 |
| 2.1.1.1.2 Matéria orgânica | 30 |
| 2.1.1.1.3 Capacidade de Troca de Cátions | 31 |
| 2.1.1.1.4 pH | 33 |
| 2.1.2 Água | 34 |
| 2.2 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL EM UMA BACIA HIDROGRÁFICA | 36 |
| 2.2.1 Contaminação por poluentes inorgânicos | 37 |
| 2.2.2 Contaminação por poluentes orgânicos | 38 |
| 2.3 AGROTÓXICOS | 41 |
| 2.3.1 Determinação de agrotóxicos em matrizes ambientais | 45 |
| 2.4 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DE CORPOS HÍDRICOS POR AGROTÓXICOS | 54 |
| 2.4.1 Modelos de avaliação do potencial de contaminação por agrotóxicos | 56 |
| 2. 4.1.1 Métodos de seleção da US-EPA | 56 |
| 2.4.1.1.1 Índice Relativo ao Potencial de Drenagem superficial – RRPI | 57 |
| 2.4.1.1.2 Índice Relativo ao Potencial de Lixívia – RLPI | 58 |
| 2.4.1.2 Método de Goss | 58 |
| 2.4.1.3 Método de GUS – Índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas | 60 |
| 2.4.2 Modelos de simulação | 62 |
| 3 JUSTIFICATIVA, OBJETIVOS E HIPÓTESES DE TRABALHO | 66 |
| 3.1 JUSTIFICATIVA | 66 |
| 3.2 OBJETIVO GERAL | 68 |
| 3.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 68 |
| 3.4 HIPÓTESES DE TRABALHO | 69 |
| 4 ÁREA DE ESTUDO | 70 |

| | |
|---|------------|
| 4.1 CLIMA..... | 73 |
| 4.2 PAISAGEM E SOLO..... | 73 |
| 4.3 USO E OCUPAÇÃO DO SOLO..... | 73 |
| 4.4 DESCRIÇÃO DAS ÁREAS AMOSTRADAS..... | 74 |
| 4.4.1 Áreas de controle..... | 74 |
| 4.4.2 Fazenda Boa vista – David..... | 74 |
| 4.4.3 Bacia Hidrográfica do Córrego Sujo..... | 74 |
| 4.4.3.1 Sub-bacia 9 – Fazenda São Luís..... | 75 |
| 4.4.3.2 Sub-bacia 8 – Japonês..... | 76 |
| 4.4.3.3 Sub-bacia 7 – Roberto Selig..... | 76 |
| 4.4.3.4 Exudório da Bacia do Córrego Sujo..... | 77 |
| 5 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 79 |
| 5.1 CLASSIFICAÇÃO DO SOLO..... | 79 |
| 5.2 PARÂMETROS DE ENQUADRAMENTO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS..... | 79 |
| 5.3 PADRÕES E REAGENTES..... | 81 |
| 5.4 METODOLOGIA ANALÍTICA..... | 81 |
| 5.4.1 Determinação de cátions e ânions..... | 82 |
| 5.4.2 Determinação dos contaminantes orgânicos..... | 82 |
| 5.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS..... | 88 |
| 5.5.1 Análise de componentes principais..... | 88 |
| 5.5.2 Análise de agrupamento ou de conglomerado..... | 89 |
| 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 92 |
| 6.1 CARACTERÍSTICAS FISIAGRÁFICAS..... | 92 |
| 6.1.1 Clima..... | 92 |
| 6.1.2 Solo..... | 95 |
| 6.2 MONITORAMENTO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO CÓRREGO SUJO..... | 100 |
| 6.3 CONTAMINAÇÃO POR POLUENTES ORGÂNICOS..... | 124 |
| 6.3.1 Poluentes organoclorados persistentes..... | 125 |
| 6.4 AGROTÓXICOS ORGANOFOSFORADOS..... | 136 |
| 6.5 AVALIAÇÃO DO RISCO DE CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO CÓRREGO SUJO..... | 144 |
| 6.5.1 Método de seleção segundo US-EPA (screening):..... | 144 |

| | |
|--|------------|
| 6.5.2 Índice do potencial relativo de drenagem superficial e lixívia..... | 146 |
| 7 CONCLUSÕES..... | 149 |
| 8 REFERÊNCIAS..... | 152 |
| 9 ANEXOS..... | 170 |
| 9.1 Monografia ANVISA – Tiofanato Metílico..... | 171 |
| 9.2 Propriedade dos agrotóxicos organoclorados persistentes..... | 173 |
| 9.3 Propriedade dos agrotóxicos organofosforados..... | 176 |
| 9.4 Tabela dos Agrotóxicos em uso no Córrego Sujo..... | 178 |
| 10 APÊNDICE..... | 181 |
| 10.1 Parâmetros físico-químicas das amostras alisadas..... | 182 |

APRESENTAÇÃO

O presente trabalho foi proposto no contexto do subprojeto “Monitoramento e avaliação do impacto ambiental decorrente da atividade agrícola” do Programa Mata Atlântica, acordo bilateral Brasil - Alemanha, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq – BMBF, Ministério de Educação e Pesquisa da Alemanha, processo N^o: 690145/01-2, no âmbito dos Projetos BLUMEN – Biodiversity in Integrated Land-use Management for Economic and Natural System Stability in the Mata Atlântica of Rio de Janeiro, Brazil, coordenado pelo Instituto de Tecnologia Tropical (ITT) da Universidade de Ciências Aplicadas de Colônia, e Ecologia e Conservação da Biodiversidade em áreas agrícolas no domínio da Mata Atlântica coordenado pela Universidade Federal de São Carlos.

O Projeto Mata Atlântica foi elaborado como estratégia para a conservação, sustentabilidade ambiental e o não uso indiscriminado dos remanescentes da floresta atlântica brasileira. Um dos principais objetivos é a obtenção de dados e a aplicação dos resultados científicos para definir planos de ação e medidas eficientes para a proteção da biodiversidade da Mata Atlântica, e desse modo promover uma base ecológica para um planejamento paisagístico regional, a fim de regenerar a biodiversidade típica dentro da região. Estas estratégias estão baseadas em pesquisas interdisciplinares e de longo prazo.

Inicialmente as pesquisas foram realizadas através de grupos de trabalho com diferentes enfoques não só nos problemas relacionados à contaminação da água e do solo, mas também aos sistemas agrícolas, economia com visão multidisciplinar da sustentabilidade ambiental, biodiversidade da flora e da fauna e estrutura e manejo dos fragmentos florestais do corredor central de Mata Atlântica na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro.

Algumas informações mencionadas nesta dissertação fazem parte do conjunto de dados gerados em cooperação com o grupo de trabalho de economia e sistemas agrícolas do Projeto BLUMEN.

O projeto iniciou em 2003 e foi concluído em dezembro de 2005, porém devido à relevância e a urgência de se explicar a dinâmica dos processos geomorfológicos e geoquímicos em cabeceiras de drenagem do Rio Paraíba do Sul e a fragilidade dos remanescentes da Mata Atlântica este trabalho teve continuidade e no presente representa um importante exemplo de avaliação experimental no âmbito da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul.

1 INTRODUÇÃO

Documentos recentes sobre a disponibilidade de água doce para abastecimento das economias mundiais relatam o elevado risco de colapso devido à escassez e à poluição (ALLEY, 2007). Apesar deste fato, ainda hoje, 70% das reservas de água potável são usadas na agricultura, que é o principal fator de pressão sobre os mananciais em decorrência da sua expansão em direção às áreas de recarga dos aquíferos, além dos riscos de poluição associado à elevada aplicação de insumos agrícolas (FAO, 2007).

O Brasil é o primeiro país da América Latina a implementar as metas do Milênio e a instituir uma Política Nacional de Recursos Hídricos através da Lei das Águas (Lei N° 9433/97) e do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. O Plano Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) aprovado em 30 de janeiro de 2006 pelo Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) busca o uso racional da água no país até 2020 e contempla o compromisso internacional assumido com a Organização das Nações Unidas e com a Cúpula Mundial de Joanesburgo para o Desenvolvimento Sustentável e tem como objetivo orientar as políticas públicas de recursos hídricos com os planejamentos nacionais, regionais, estaduais e dos setores usuários (BRASIL, 1997 e 2006a).

O PNRH definiu através da Resolução do CNRH N° 32, 2003, a Divisão Hidrográfica Nacional em doze regiões (BRASIL, 2007a) como mostra a Figura 1.

A Região Hidrográfica Atlântico Sudeste tem área de 229.972 km², equivalente a 2,7% do território brasileiro. Os seus principais rios, em extensão, são os Rios Paraíba do Sul e Doce, com respectivamente 1.150 e 853 km.

A região Sudeste concentra a maior densidade demográfica e o maior pólo econômico e industrial do País

Em função destas características, a região apresenta elevada demanda de água (10% do total nacional). As principais demandas na região são a urbana e rural que somadas totalizam 18,8% da demanda nacional e a industrial com 12,5%. A relação entre a demanda e a disponibilidade evidencia o comprometimento dos recursos hídricos das unidades hidrográficas do Litoral de São Paulo e do Rio de Janeiro, onde a relação demanda/disponibilidade alcança 102% e 109%, respectivamente (BRASIL, 2006 b).



Figura 1: Divisão Hidrográfica Nacional.

As cabeceiras de drenagem do rio Paraíba do Sul estão situadas em fragmentos florestais predominantemente localizados nas áreas de maior altitude em trechos protegidos por Unidades de Conservação. Atualmente, menos de 17% da superfície do Estado está recoberto por floresta que se encontra em vários estágios de conservação, sob jurisdição e administração federal e estadual. Existem 19 unidades federais, entre parques nacionais, reservas biológicas e áreas de proteção ambiental administradas pelo IBAMA e 26 unidades estaduais administradas pelo Instituto Estadual de Florestas e FEEMA (IEF, 2007). A Figura 2 mostra o mapa dos remanescentes no corredor central de Mata Atlântica no Estado do Rio de Janeiro.

O processo de expansão das áreas de cultivo e pecuária em direção às encostas florestadas ocasionou a fragmentação dos remanescentes florestais e em

alguns trechos da bacia a destruição completa de remanescentes nas áreas de recarga de aquíferos compromete o abastecimento para diversas atividades.

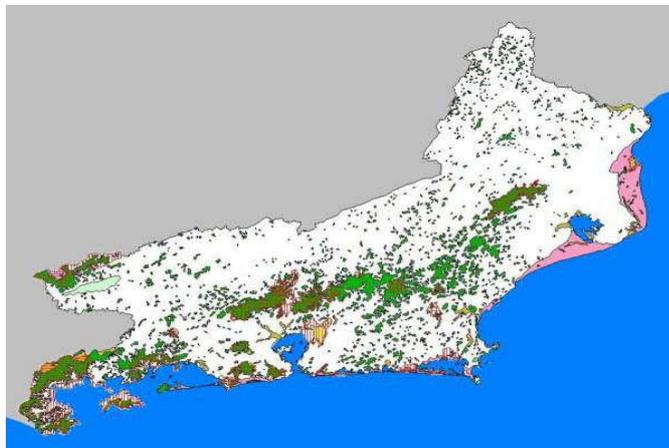


Figura 2: Mapa dos remanescentes florestais do Estado do Rio de Janeiro (CIDE, 2007)

A Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul apresenta uma grande vulnerabilidade ambiental devido às características climáticas e fisiográficas associada aos tipos de solo e às formas de ocupação. Estes fatores propiciaram condições favoráveis para o rápido avanço de processos intensos de erosão (como as ravinas e as voçorocas), favorecido principalmente, pela retirada da vegetação ciliar permitindo o transporte de partículas do solo para os leitos dos rios, contribuindo, assim para o assoreamento do canal, alteração das propriedades químicas, físicas e biológicas das águas naturais superficiais e subterrâneas (COELHO NETTO, 2003).

O Projeto Preparatório para o Gerenciamento dos Recursos Hídricos do Paraíba do Sul, executado pelo Laboratório de Hidrologia da Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ), em sua primeira fase, realizou o diagnóstico da qualidade ambiental da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. Dentre outros, este relatório apontou a contribuição da poluição por uso agrícola no Estado do Rio de Janeiro, nas regiões onde se concentram as lavouras de olerícolas, em especial na Região Serrana, onde o uso de fertilizantes e agrotóxicos é fonte de contaminação no ambiente, nos alimentos e nos trabalhadores rurais. Estas atividades são

desenvolvidas em pequenas bacias contribuintes onde são encontrados os remanescentes florestais e as cabeceiras de drenagem que alimentam o canal principal desta bacia (BRASIL, 2000).

O Noroeste do Estado do Rio de Janeiro apresenta déficit hídrico devido ao processo de desmatamento e utilização inadequada do solo para agricultura ao longo de séculos. A insuficiência da oferta hídrica pode ser explicada pela associação da remoção da vegetação arbórea original – Mata Atlântica – ao longo do tempo, com a baixa e mal distribuída precipitação pluviométrica, concentrada nos meses de verão. Isto faz com que rios, córregos e poços rasos da região sequem durante a maior parte do ano, tornando os poços rasos e profundos uma alternativa tanto para abastecimento doméstico como para agricultura (MENEZES, 2005).

Nestas áreas a olericultura (produção de verduras e legumes) é caracterizada pelo uso intenso de fertilizantes orgânicos (esterco) e químicos (geralmente NPK) nos solos, bem como a aplicação de pesticidas foliares, que tendem a causar a eutrofização dos rios e a dispersão de contaminantes para o solo, águas superficiais e subterrâneas. Uma das características mais importantes deste tipo de manejo do solo é que a partir do momento em que se implantam novas áreas de agricultura, tende a ocorrer erosão e o transporte de sedimentos para os canais, gerando assoreamentos em alguns trechos dos canais e elevando-se os valores de turbidez e contaminação química dos corpos de água (SOUZA, 2002).

Segundo Baird (2002) vários contaminantes são mais facilmente transportados quando adsorvidos às partículas de argila disponibilizadas pela erosão, podendo ainda aumentar sua concentração após encontrar condições de sedimentação. Deste modo, estes problemas estão diretamente relacionados às condições hidrológicas e erosivas presentes na bacia de drenagem, pois tanto o transporte do excedente de nutrientes deixados pela fertilização como a difusão de contaminantes ocorre tanto em solução quanto em suspensão no material erodido.

Os principais objetivos do uso de agroquímicos nas lavouras são o aumento do suprimento de nutrientes (fertilizantes), a correção do pH do solo (corretivos) e a proteção das lavouras pelo controle de doenças e pragas (agrotóxicos). Essas práticas podem, entretanto, causar degradação química do solo e contaminação da água, como resultado da acumulação de poluentes em níveis indesejáveis.

O impacto na qualidade da água e do solo devido ao uso de agroquímicos está associado a diversos fatores tais como os ingredientes ativos da formulação, aditivos que são misturados como adjuvantes da formulação final (agentes molhantes, diluentes ou solventes, adesivos, conservantes e emulsificantes) e contaminantes relacionados à impurezas da matéria prima e ao processo de fabricação.

Segundo Amaral Sobrinho et al. (1992), os teores totais de metais traços (Pb, Cd, Ni, Cu, Zn, e Cr) em alguns fertilizantes e corretivos, normalmente, empregados na agricultura convencional mostrou que de quatorze produtos testados, quatro apresentaram alto potencial de risco sob o ponto de vista ambiental. Estes autores demonstraram que o teor encontrado de Pb na formulação N-P-K+Zn (2-28-8 + 0,5% Zn) foi superior aos mais elevados já encontrados em fertilizantes fosfatados. Em corretivo-resíduo, concentrações de Pb e Zn extremamente elevadas (aproximadamente 1 %) também foram encontradas em produtos formulados como resíduo do processo de mineração. Este estudo estimou que, com relação aos teores de Pb, o corretivo-resíduo Paracatu apresentava perigo potencial, já que apenas 13 aplicações seriam necessárias para atingir o nível crítico de 100 µg/g de Pb no solo. Com relação ao Zn, o mesmo corretivo atingiria o nível crítico inferior de 70 µg de Zn/g de solo após a primeira aplicação enquanto a formulação N-P-K+Zn (2-28-8 + 0,5% Zn) após 0,5 aplicações.

Com o crescente interesse em mitigar o impacto ambiental da disposição dos resíduos sólidos como resíduos de mineração e de estações de tratamento de esgoto, assim como tornar o seu uso na agricultura seguro, foi regulamentada a Instrução Normativa Nº 27, de 05 de junho de 2006 que dispõe sobre a produção, importação ou comercialização de fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes. Esta Instrução Normativa se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas.

Os processos de acúmulo e transporte de contaminantes no solo dependem, em grande parte, das interações dos elementos e cada substância com a fase sólida do sistema. Esses contaminantes presentes nos colóides de solo podem ser transportados por drenagem superficial e por erosão, atingindo as águas superficiais, como também o lençol freático por processo de percolação.

No ambiente aquático esses contaminantes podem ser disponibilizados por mudanças das condições físico-químicas do meio, tais como: pH, potencial de oxidação e forças iônicas, levando a contaminação do corpo hídrico.

O efeito das variações da temperatura do solo no potencial de lixiviação de herbicidas utilizados nas grandes lavouras de exportação do Cerrado foi avaliado por um modelo de simulação desenvolvido por Paraíba et al. (2003) e mostra a relação entre as mudanças climáticas e o potencial de contaminação de reservas de águas subterrâneas.

Os agrotóxicos e os produtos resultantes da degradação química, microbiológica ou fotoquímica dos ingredientes ativos, constituem-se em motivos de grande apreensão, pois estes metabólitos possuem atividade ecotoxicológica muitas vezes mais intensa que a molécula original (HEMOND e FECHENER, 2000).

Além do uso na agricultura, freqüentemente as águas dos canais fluviais, nascentes e aquíferos são utilizadas para consumo humano.

A Organização Mundial da Saúde (WHO, 2006) revisou as diretrizes com o intuito de prevenir conflitos e doenças vinculadas à água. O foco deste documento é orientar os tomadores de decisão em políticas públicas de saúde na prevenção de contaminação microbiológica e química dos recursos hídricos a partir da revisão e estabelecimento de valores de tolerância para os diversos compostos químicos na água potável.

A necessidade de determinar um grande número de poluentes em níveis inferiores a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ em amostras ambientais levou ao desenvolvimento de diversas metodologias analíticas capazes de determinar, simultaneamente, em uma mesma amostra, diversas espécies químicas de diferentes classes que são introduzidas a partir das atividades antrópicas (BARCELÒ, 1993; SANTELLI, 2004).

As substâncias orgânicas, em geral, não podem ser determinadas sem algum tipo de pré-tratamento das amostras. Para isto, foram validados os métodos analíticos para a determinação de parâmetros químicos da qualidade das águas com o emprego de métodos multirresíduos de extração, concentração, eliminação de interferentes da matriz e a detecção através de técnicas instrumentais avançadas para a identificação e quantificação dos contaminantes químicos (BARCELÒ, 1997).

Apesar dos avanços analíticos, o monitoramento da contaminação por agrotóxico na escala de uma bacia hidrográfica é tarefa que depende de um grande esforço amostral em função da variabilidade espacial e temporal na escala de campo, infra-estrutura laboratorial (EINAX, 1997). Este fato é decorrente do elevado número de classes químicas autorizadas disponíveis e as que são constantemente avaliadas para fim de registro para as diversas culturas (BRASIL, 2006c).

A estratégia adotada por diversos organismos de controle ambiental com a finalidade de avaliar o potencial de risco ecológico e humano dos diversos ingredientes ativos empregados na agricultura contemporânea foi o de estabelecer critérios de classificar os pesticidas adotando modelos de simulação onde a especificidade da molécula de agrotóxico e da área de estudo, cenário, são considerados (US-EPA, 2006).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INDICADORES AMBIENTAIS DE UMA BACIA HIDROGRÁFICA

As características que descrevem uma bacia hidrográfica (BH) são clima, relevo, geologia, área de drenagem, cobertura vegetal, hidrologia, tipo, uso e ocupação solo. Segundo Pires et al. (1995) o conceito de bacia hidrográfica envolve explicitamente o conjunto de terras drenadas por um corpo de água principal e seus afluentes e representa a unidade mais apropriada para o estudo qualitativo e quantitativo do recurso água e dos fluxos de sedimentos e nutrientes.

Cada um dos elementos que descrevem uma BH possui atributos que representam em uma escala espacial e temporal a qualidade ambiental, através de processos dinâmicos de transferências de materiais e processos ao nível local e regional em função de como a bacia é ocupada e que irá refletir nas características limnológicas do rio que drena o seu solo.

Fatores agroclimáticos e fisiográficos determinam a intensidade do escoamento superficial e o aporte de nutrientes e poluentes em um canal fluvial. Os fatores agroclimáticos são as características da chuva, quantidade, intensidade e físicas da área ou fisiográficas são a duração da precipitação, sua distribuição temporal e espacial, capacidade de infiltração da água no solo, interceptação pela cobertura vegetal e a evapotranspiração. As características declividade e comprimento da rampa, forma do terreno, tipo e manejo do solo e a forma de ocupação da bacia (CHRISTOFOLETTI, 1981).

2.1.1 Solo

O Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999) define o solo como “uma coleção de corpos naturais, constituídos por fases sólidas, líquidas e gasosas, tridimensionais, dinâmicos, formados por frações minerais e orgânicas, que ocupa a maior parte do manto superficial das extensões continentais do nosso planeta, contém matéria viva e podem ser vegetados na natureza, onde ocorrem. Ocasionalmente, podem ser modificados por atividades humanas”.

O solo tem como componentes principais a fase sólida (matéria mineral e matéria orgânica), a fase líquida (solução) e a fase gasosa (ar) designadas como componente “não sólida”. A fração inorgânica do solo é o produto da fragmentação de rochas e minerais desagregados pela ação do intemperismo. A porção orgânica é resultado da deposição de resíduos vegetais e animais e da atividade das diversas formas de vida que habitam este compartimento.

Os solos, normalmente, estão arranjados em camadas relativamente paralelas à superfície, conhecidas como horizontes, que diferem entre si na morfologia, composição e consistência. A classificação de um solo é obtida a partir dos atributos morfológicos, físicos, químicos e mineralógicos dos horizontes que compõem o perfil que o representa (Figura 3). Parâmetros referentes à cor, textura, agregação das partículas, porosidade, pH e composição iônica irão determinar as características pedológicas do material coletado no perfil do solo.



Figura 3: Exemplos de perfis de solo na Bacia do Córrego Sujo: Perfil a: Sub-bacia 8 - JAP; Perfil b: Sub-bacia 7- RS, permacultura.

2.1.1.1 Atributos físicos e químicos

2.1.1.1.1 *Textura*

A fração mineral do solo apresenta uma variedade de tamanhos que influenciam o arranjo físico (estrutura), propriedades físicas, químicas e biológicas. Esta pode ser dividida por classes de textura em função da distribuição relativa de tamanho das partículas da fração terra fina (< 2 mm), em três grupos principais: areia (2,00 – 0,05 mm), limo ou silte (0,05 – 0,002 mm) e argila (< 0,002 mm). Os minerais são compostos inorgânicos em diferentes graus de intemperismo. Os minerais têm origem do manto de alteração produzido *in situ* a partir do rocha matriz (substrato rochoso) ou oriundo do transporte de uma área a montante por diversos mecanismos, como depósito de encosta e fluvial (COELHO NETTO, 1995).

A mineralogia e o arranjo físico (ou estrutura dos solos) tem um grande impacto sobre suas propriedades e comportamento, tais como: a capacidade de reter água, aeração, drenagem, teor de matéria orgânica (MO), capacidade de reter e fornecer nutrientes, lixívia de poluentes, propriedade de vedação/barragem, retração e expansão, compactação (NASCIMENTO, 2004).

O estado de oxidação, a presença de componentes inorgânicos tais como óxidos de ferro, óxidos de manganês e carbonatos, além da matéria orgânica, que cobrem os minerais do solo, influenciam expressivamente a coloração dos solos. Vários matizes de marrom, vermelho, laranja, amarelo, de cinzentos a azulados são indicativo de suas propriedades.

2. 1.1.1.2 *Matéria orgânica*

A matéria orgânica (MO) coloidal dos solos deriva de resíduos de vegetais e animais que ao se decomporem lhe fornecem nutrientes importantes. Uma expressiva parcela da fertilidade do solo depende do conteúdo de matéria orgânica. A decomposição da matéria orgânica forma grupo complexo de compostos de cor escura conhecido como húmus. Este material resiste à decomposição, sendo responsável por manter uma boa estrutura de poros, capacidade de retenção de água e nutrientes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Mn^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+}) através do fenômeno de

troca catiônica e a liberação de nitrogênio, fósforo, enxofre e elementos-traço através da mineralização.

Uma propriedade da matéria orgânica importante é a adsorção de compostos potencialmente tóxicos que são adicionados ao solo de maneira intencional, como os agroquímicos usados na agricultura convencional, rejeitos industriais, minerais e urbanos.

Tradicionalmente, as análises de solo são realizadas com o intuito de se determinar a sua capacidade de desenvolver um tipo de vegetal e prescrever o quantitativo de insumos necessários para uma maior produtividade (RAIJ, 2001). No entanto, com o reconhecimento do papel ecológico do solo, atualmente a classificação dos solos tem a função de conhecer a capacidade de um ecossistema em manter os seus ciclos vitais (ODUM, 1988).

Além das características físicas, as características químicas associadas ao conteúdo mineral que existe naturalmente no solo originários do substrato rochoso, são utilizadas para distinguir as classes de solo.

2. 1.1.1.3 Capacidade de Troca de Cátions

As partículas de solo possuem na fração argila uma superfície ativa. Em muitos solos esta superfície possui carga negativa como resultado da substituição isomórfica de cátions estruturais de maior valência por cátions de menor valência (Si^{4+} por Al^{3+}) e da dissociação dos grupos hidroxilas nas bordas dos cristais (STUMM, 1992).

As cargas oriundas da dissociação dos radicais orgânicos (grupos carboxílicos e fenólicos), e minerais, principalmente sesquióxidos de ferro e alumínio, são chamadas de cargas dependentes do pH. Em pH baixo os óxidos capturam os prótons resultando em carga líquida positiva. Por variar com o pH, estas cargas são chamadas de variáveis e a neutralidade do solo é mantida por forças eletrostáticas que atraem contra-íons para a proximidade da superfície dos colóides do solo, formando uma camada difusa onde acontecem trocas de espécies químicas carregadas (MC BRIDE, 1994).

A soma total de cátions que o solo pode reter na superfície coloidal e prontamente disponível para a assimilação das plantas é definida como Capacidade de Troca de Cátions – CTC expressa em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, ou em menor extensão, a capacidade de troca de ânions. As reações de troca de cátions são responsáveis pela retenção de novos cátions introduzidos no solo, Equação 1.

$$\text{CTC} = \sum \text{bases} + \text{H}^+ + \text{Al}^{3+} \quad \text{Eq. 1}$$

Extraível com $\text{Ca}(\text{OAc})_2$, 1N, pH 7

Este valor também é definido como a atividade da fração argila (valor T) e é obtido pela equação 2:

$$\text{Valor T} = \text{Valor S} + (\text{H}^+ + \text{Al}^{+3}) \quad \text{Eq 2}$$

O valor S é a soma dos cátions básicos trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+).

A taxa percentual dos cátions básicos trocáveis (Valor S) no complexo sortivo é definida como a Saturação por Bases (Valor V%) expresso pela equação 2.

$$\%V = (\text{Valor S} / \text{Valor T}) \times 100 \quad \text{Eq 3}$$

A partir deste valor infere-se o grau de lixiviação de um solo, ou seja, quando o valor V% está abaixo de $26 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (onde $1 \text{ meq}/100 \text{ g} = 1 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1} = 10 \text{ mmol}_c/\text{kg}$)¹, indica que o solo está muito lixiviado e define duas subclasses no sistema nacional de classificação de solos, Distrófico onde %V é menor que 50% e Eutrófico onde é maior ou igual a 50% (EMBRAPA, 1999).

¹ Centimol de carga (unidade de capacidade de troca) = cmol_c

Se CTC(argila) maior ou igual a $27 \text{ cmol}_c/\text{kg}$ de argila indica argila de atividade alta, ou seja, devem predominar minerais com alta CTC (como os argilominerais 2:1)

Se CTC(argila) menor que $27 \text{ cmol}_c/\text{kg}$ indica argila de atividade baixa, ou seja, devem predominar minerais com baixa CTC (como a caulinita e os oxihidróxidos de Fe e Al)

2. 1.1.1.4 pH

O pH do solo é afetado pelo teor de hidróxido de alumínio, CO₂, carbonatos e reações de troca catiônica, os quais produzem variações extensas de pH e são responsáveis pela capacidade tampão do sistema (RAIJ, 2001).

A acidez total do solo ou acidez potencial é devido à acidez trocável, dada pela soma (H⁺ e Al⁺³) trocável e adsorvido nas superfícies dos colóides minerais ou orgânicos por forças eletrostáticas, mais a acidez devido aos H⁺ em ligação covalente com as frações orgânicas e minerais do solo (acidez não trocável).

A acidez potencial é obtida pela extração com solução tamponada de acetato de cálcio 1N a pH 7,0 e é utilizada na determinação da CTC do solo.

Segundo a EMBRAPA (1999) o pH define classes de reação dos solos, como mostra a quadro 1.

Quadro 1: Classes de reação dos solos definidas a partir do pH

| Classes | pH (solo/água 1:2,5) |
|------------------------|-----------------------------|
| Extremamente ácido | < 4,3 |
| Fortemente ácido | 4,3 – 5,3 |
| Moderadamente ácido | 5,4 – 6,5 |
| Praticamente neutro | 6,6 – 7,3 |
| Moderadamente alcalino | 7,4 – 8,3 |
| Fortemente alcalino | > 8,3 |

A acidez não é diretamente nociva às plantas, entretanto, em pH abaixo de 5,5 há o aumento da solubilidade do alumínio no solo, que pode facilmente chegar a níveis tóxicos. A acidez real de um solo também irá determinar subclasses de solo em função do teor de alumínio no horizonte B de um perfil de solo.

2.1.2 Água

A bacia de drenagem é uma área da superfície terrestre que drena água, sedimentos e materiais dissolvidos para uma saída comum, em um determinado ponto do canal fluvial (COELHO NETO, 2001). A partir da precipitação, principal entrada de água em uma bacia hidrográfica, a água flui na superfície das encostas por meio de fluxos concentrados em pequenos canais superficiais interconectados que converge para o fundo dos vales. Uma porção infiltra no solo, percolando através dos poros pela força da gravidade atingindo um aquífero não confinado, lençol freático. O lençol freático eventualmente atinge a superfície do terreno, formando áreas alagadiças, nascentes ou alimentando o canal de um fundo de vale, através de movimento subsuperficial (CHRISTOFOLETTI, 1981).

Diversos parâmetros físicos e químicos irão refletir as condições de equilíbrio natural em um rio. Em ambientes prístinos a temperatura da água é determinada pela radiação solar, a cobertura vegetal e altitude. A temperatura por sua vez determina a concentração de gases dissolvidos e influi nas reações químicas na água.

Os principais gases dissolvidos em águas naturais de interesse ambiental são o oxigênio e o dióxido de carbono. O oxigênio dissolvido (OD) é um dos parâmetros mais importantes para exame da qualidade da água, pois revela a possibilidade de manutenção de vida dos organismos aeróbios, como peixes, moluscos e crustáceos. Resíduos de plantas e animais carregados para as águas resultam em um maior consumo de oxigênio que ocasionará a diminuição de oxigênio dissolvido. Concentrações de oxigênio dissolvido, não inferiores a 6 mg L^{-1} de O_2 são características de água em um ambiente natural (BRASIL, 2005)

O pH de uma água é a medida da atividade dos íons hidrogênio e determina a solubilidade e a concentração dos constituintes químicos, tais como os macro e micro nutrientes (Ca, K, Mg, S, P, N, Zn e Cu) e elementos-traço (Pb, Cd, dentre outros) dissolvidos.

A composição da água em pequenas bacias hidrográficas se altera como resultado do intemperismo químico das rochas, da matriz do solo e da vegetação que cobre o assoalho das florestas. As variações dos volumes de água distribuída

em função da sazonalidade do sistema e as alterações de ocupação do solo também serão refletidas nos parâmetros que descrevem a qualidade das águas (CERNÝ, 1994).

Em termos de composição química os constituintes das águas de um rio podem ser agrupados em maiores, menores e traços em função da concentração em que se apresentam. Os componentes maiores (ou principais) estão em concentração na ordem de grandeza de mg L^{-1} . Os componentes menores são detectados em concentrações na faixa de $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ a $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ e os elementos traços (ou microcomponentes) são determinados na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou abaixo. Tipicamente, as principais espécies iônicas presentes nas águas doces são os ânions bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}), hidróxido (OH^-), sulfato (SO_4^{2-}), cloreto (Cl^-) e nitrato (NO_3^-). Os cátions mais abundantes são o cálcio (Ca^{+2}), magnésio (Mg^{+2}), sódio (Na^+), potássio (K^+) e amônio (NH_4^+).

A presença de eletrólitos dissolvidos aumenta a condutividade elétrica e apresenta uma relação linear com o Total de Sólidos Dissolvidos (TDS), segundo a equação 3 (TCHOBANOGLOUS, 1987).

$$\text{TDS} = K \times \text{Condutividade } (\mu\text{S} \times \text{cm}^{-1}) \quad \text{Eq 4}$$

Onde a constante K varia de 0,55 a 0,7

Outras espécies estão presentes naturalmente em águas não poluídas como resultado da dissolução dos minerais da rocha e depósito minerais. O total de sólidos dissolvidos é a soma dos teores de todos os constituintes minerais presentes na água.

Panagoulas (2000) estudou a geoquímica das águas do Rio Soberdo nos domínios da Unidade de Conservação Ambiental do Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO) em Guapimirim (RJ) e determinou a composição dos íons principais. O fluxo de sólidos totais dissolvidos mostrou que a vegetação e a ausência de atividades humanas controlam a razão N/P (nitrogênio como nitrato e fósforo como fosfato), indicando que as águas dentro dos limites do parque podem ser consideradas como nível de base natural.

2.2 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL EM UMA BACIA HIDROGRÁFICA

Os contaminantes são substâncias orgânicas ou inorgânicas de origem natural ou antrópica que apresentam propriedades ecotoxicológicas capazes de causar prejuízos diretos ou indiretos ao homem e ao meio ambiente (BRASIL, 2005).

Os contaminantes atingem os compartimentos ambientais por diferentes rotas. Quando as fontes de emissão são identificadas, como no caso de depósito de resíduos de mineração, aterro sanitário, depósito de rejeitos de indústria, efluentes industriais e urbanos, além de acidentes com substâncias tóxicas, elas são denominadas Fontes Pontuais, permitindo o monitoramento, controle das emissões, o planejamento e ações corretivas (GUERRA, 2000). No caso de contaminação dispersa em uma área extensa e variável no tempo e no espaço caracteriza uma poluição com fonte difusa.

Em bacias hidrográficas urbanas a drenagem superficial, após eventos de chuva, há o transporte para os corpos de água os poluentes oriundos da deposição atmosférica, poluição do tráfego urbano, lixo, dejetos humanos e de animais (PRODANOFF, 2005).

Estudos sobre o impacto da contaminação ambiental difusa devido ao aporte atmosférico de poluentes transportados pelas correntes de ar indicaram que as atividades poluidoras das regiões metropolitanas exercem grande influência na qualidade dos meios abióticos mesmo em sistemas protegidos. RODRIGUES (2006) monitorou os fluxos de deposição atmosférica (úmida e seca) de enxofre como SO_4^{2-} e nitrogênio inorgânico (NO_3^- e NH_4^+) e estimou a deposição de 97 t de S e 117 t de N de por ano, nos 11000 ha do PARNASO. Mais de 90% do sulfato depositado foi atribuído à oxidação do dióxido de enxofre (SO_2) na atmosfera. Este estudo indicou que o Parque Nacional da Serra dos Órgãos, face à sua localização geográfica e à ação dos ventos do quadrante sul pode atuar como uma área receptora das emissões geradas, principalmente, por queima de combustíveis fósseis e mudanças do uso da terra na Região Metropolitana do Rio de Janeiro.

Em bacias agrícolas a poluição dos solos em consequência da adição de insumos agrícolas é a principal causa de poluição das águas superficiais e subterrâneas (REBOUÇAS, 2002).

2. 2.1 Contaminação por poluentes inorgânicos

A adição de fertilizante (adubação) e calcário (calagem) são técnicas, freqüentemente, utilizadas para compensar a acidificação constante causada pelo desenvolvimento vegetal sem o retorno da matéria orgânica para o solo. No caso dos solos tropicais brasileiros a correção e fertilização do solo são fundamentais para o desenvolvimento da agricultura, uma vez que no Brasil predomina solos intemperizados (Argissolos e Latossolos) naturalmente ácidos (ALVAREZ, 1996; IBGE, 2007).

Assim como a composição dos principais íons dissolvidos na água de um rio importante para a produtividade primária, o nitrogênio e o fósforo são elementos que podem ser limitantes para ecossistemas naturais. Porém em dosagens elevadas podem provocar sério desequilíbrio, como proliferação excessiva de algas, causando a eutrofização do manancial (TCHOBANOGLIOUS, 1987). Os fertilizantes são responsáveis por elevados teores de nitrogênio em corpos hídricos. A perda destes nutrientes para a água ocorre, predominantemente, pela drenagem superficial em sistemas de manejo de solo não conservacionista. Guadagnin (2005) determinou as concentrações de NH_4^+ e NO_3^- na solução de solo em eventos de enxurrada e constatou que as perdas de solo e conseqüentemente de nutrientes foi maior no preparo de solo convencional.

O potencial de contaminação de solo por fertilizantes e corretivos está relacionada à ocorrência natural de metais tóxicos associados ao minério usado na matéria prima da formulação e da reciclagem de resíduos industriais, um procedimento legal e estimulado devido ao impacto ambiental dos rejeitos de mineração e resíduos siderúrgicos (AMARAL SOBRINHO, et al., 1992) e mais recentemente, a disposição de lodo de esgoto oriundo de estação de tratamento e de lixo urbano como fonte de matéria orgânica para solos agricultáveis (biofertilizantes). Devido ao risco associado da utilização em larga escala destas fontes de nutrientes, de contaminação ambiental devido ao acúmulo e a migração de elementos traços (ETs) e outros poluentes para outros compartimentos ambientais (ARAÚJO, 2005; OLIVEIRA, 2003), foi editada a Instrução Normativa Nº 27, de 05 de junho de 2006 que dispõe sobre a produção, importação ou comercialização de fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes. Esta Instrução Normativa se

refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas.

Os ETs são assim denominados porque normalmente estão presentes em baixas concentrações na litosfera (< 0,1%). Mesmo com sua baixa concentração, os elementos-traço estão presentes em ambientes naturais em razão de processos naturais do intemperismo das rochas e ocorrência de minérios, porém devido a atividades antrópicas como mineração, industrialização e deposição de efluentes municipais, esses elementos são mobilizados para outros ambientes e compartimentos (ALLOWAY, 1990).

Os ETs são um dos contaminantes mais importantes do meio ambiente, pois uma vez na cadeia trófica podem se acumular nos organismos. Sua persistência é considerável, uma vez que não podem ser degradados biológica e quimicamente como os poluentes orgânicos. No solo, os metais-traço podem se apresentar na forma solúvel, trocável, fixada a minerais, precipitada, na biomassa, ou complexados pela matéria orgânica. A forma solúvel tem o maior potencial de dano, pois pode ser incorporada por vegetais ou lixiviada no perfil do solo atingindo um corpo de água.

Além dos fertilizantes e corretivos, muitos sais inorgânicos continuam a ser empregado como agrotóxicos. O cobre como sulfato é normalmente utilizado na agricultura como fungicida, o zinco e o manganês compõem a fórmula de um dos agrotóxicos mais utilizados na agricultura convencional (AGROFIT, 2006).

2.2.2 Contaminação por poluentes orgânicos

Os poluentes orgânicos são substâncias geradas por processos naturais e antrópicos e ocorrem em todos os compartimentos ambientais: solo, água, ar e biota. Alguns apresentam efeitos cancerígenos e causam distúrbios hormonais, ao sistema imunológico e reprodutivo, mesmo em níveis traços (GRISOLIA, 2005).

Resistentes a degradações químicas, biológicas e fotolítica, alguns destes poluentes orgânicos são classificados como Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Dentre as classes de POPs estão várias famílias de substâncias aromáticas e halogenadas como os PCBs, as dioxinas e furanos (PCDD/Fs-polychlorinated

dibenzo-p-dioxins/furans), além dos diferentes agrotóxicos organoclorados (OCs), como o DDT e seus metabólitos.

Dos inúmeros POPs existentes no ambiente, doze foram objeto de especial atenção devido a sua alta persistência e capacidade de bioacumulação. São eles, Aldrin, clordano, Mirex, Dieldrin, DDT (diclorodifenilcloroetano), dioxinas, furanos, PCBs (bifenilas policloradas), Endrin, heptacloro, HCH (hexaclorociclohexano) e toxafeno, também conhecidos como a "dúzia suja" (dirty dozen). Estes POPs estão controlados através da Convenção de Estocolmo que entrou em vigor em 17 de maio de 2004 e determina a proibição da produção e controle do uso indiscriminado destes poluentes. O Brasil ratificou este documento pelo Decreto Legislativo nº 204, de 7 de maio de 2004, cujo texto foi promulgado pelo Decreto Nº 5.472, de 20 de junho de 2005.

Os OCs como o DDT, HCH, aldrin, endrin, heptacloro e mirex foram os inseticidas mais comuns no controle de pragas na agricultura e vetores de doenças tropicais em áreas urbanas no Brasil. O DDT foi o composto mais utilizado na agricultura no passado sendo o seu uso proibido para esse fim em 1985, no entanto, o uso do DDT no controle de doenças endêmicas prolongou-se até os anos 90 (VIEIRA, 2001).

O Lindano (isômero γ do HCH), um inseticida freqüentemente utilizado por várias décadas, foi banido devido a sua persistência no meio ambiente e seus efeitos adversos na saúde humana. Este composto foi produzido em uma área rural na área metropolitana do Rio de Janeiro, no Município de Duque de Caxias, entre 1950 e 1955 para ser usado contra vetores de doenças de Chagas e malária. Durante a produção de lindano, outros isômeros de HCH, α -, β - e δ - HCH foram separados e descartados a céu aberto. Neste mesmo local, hoje o Município de Duque de Caxias, também eram manipulados outros organoclorados, como o DDT. Vários problemas, incluindo o banimento de HCH do Brasil, levaram ao fechamento da planta em 1955; neste processo, grandes quantidades de HCH foram abandonadas. Durante os anos seguintes, parte dos produtos foi derramada e entraram no meio ambiente quando os prédios foram demolidos (ÖSTERREICHER-CUNHA et al. 2003).

Os POPs são ligeiramente voláteis ou semi-voláteis e por isso, são transportados a longas distâncias através da circulação global atmosférica, sendo localizados nas mais remotas áreas, distantes milhares de quilômetros do ponto de emissão, condensados diretamente na superfície do solo ou nas partículas presentes em aerossóis, que serão depositadas posteriormente através da neve ou chuvas (JONES, 1999). Este fenômeno transformou as regiões polares em estoque destes poluentes e atualmente, grandes concentrações de pesticidas (α -HCH e toxafeno) são encontradas nas águas do mar no Oceano Ártico (WANIA, 1996). Pesquisas recentes alertam para as conseqüências do aquecimento causado pelo efeito estufa e o derretimento das calotas polares, leve a remobilização destas substâncias causando um impacto ainda não estimado no meio ambiente (MACDONALD, 2005).

2.3 AGROTÓXICOS

O Brasil é o quarto maior consumidor de agrotóxicos do mundo (BRASILb, 2007). A comercialização de agrotóxicos em 2005 atingiu valor superior a quatro milhões de dólares de acordo com o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos de Defesa Agrícola, sendo que cerca de 41% deste quantitativo pertence à classe de uso dos herbicidas (Quadro 2).

Quadro 2: Vendas de defensivos agrícolas - 2005 (US\$)

| Acaricidas | Inseticidas | Fungicidas | Herbicidas | Outros Defensivos | Total |
|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|------------------------------|--------------|
| 82.789 | 1.180.666 | 1.089.522 | 1.735.824 | 154.947 | 4.243.748 |

Fonte: SINDAG (www.sindag.org.br)

A legislação brasileira sobre agrotóxicos foi instituída através da Lei N° 7.802/89 e regulamentada pelo decreto 4074/2002, de 4 de janeiro de 2002 (BRASIL, 2002) e Resolução do CONAMA 334/2003 (BRASIL, 2003). Os órgãos do governo responsáveis pelo controle e registro de agrotóxicos são os Ministérios da Agricultura, da Saúde e do Meio Ambiente.

Os agrotóxicos são definidos em classe toxicológica e classe ambiental (Quadro 3) de acordo com a sua capacidade de oferecer o risco ao homem e ao ecossistema. A Portaria Normativa N° 84, de 15 de outubro de 1996, no seu Artigo 3°, do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais – IBAMA classifica os agrotóxicos quanto ao potencial de periculosidade ambiental (PPA) baseando-se nos parâmetros persistência, transporte, bioacumulação, toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico, carcinogênico.

A toxicidade expressa os efeitos deletérios da substância sobre um organismo e é indicada pela DL₅₀, que é a concentração da substância em que a população de uma espécie aquática em teste é reduzida à metade após um determinado período de tempo (24 – 96 horas).

Quadro 3: Classificação dos agrotóxicos segundo classes toxicológica e ambiental

| Classe Toxicológica | Classe Ambiental |
|---|---------------------------------------|
| Classe I - extremamente tóxico (faixa vermelha) | Classe I - Produto Altamente Perigoso |
| Classe II - altamente tóxica (faixa amarela) | Classe II - Produto Muito Perigoso |
| Classe III - medianamente tóxica (faixa azul) | Classe III - Produto Perigoso |
| Classe IV - pouco tóxica (faixa verde) | Classe IV - Produto Pouco Perigoso |

A persistência indica a resistência de uma molécula à degradação química e biológica. Ela é medida pelo seu residual nos compartimentos ambientais e pelo tempo que leva para ser degradada. A resistência à degradação em um compartimento ambiental, por um intervalo de tempo que permita o seu deslocamento para outros compartimentos não alvo da aplicação, irá determinar o destino final da substância. Esta característica aliada à mobilidade da substância no solo irá caracterizar o risco de contaminação de corpos hídricos em área agrícola (SCHNOOR, 1992).

Os agrotóxicos são comercializados em diferentes formulações dependendo da aplicação e indicação de uso. Um mesmo composto químico, ingrediente ativo ou princípio ativo pode ser apresentado em diversas formulações, na forma de concentrados emulsionáveis, soluções concentradas, aerossóis, pó molhável, pó seco, pó solúvel, granulado, microencapsulados (GALLO, 1988). Ao mesmo tempo, cada classe de agrotóxico tem função definida no ciclo de uma cultura desde o manejo do solo, geralmente os herbicidas; durante a frutificação e maturação, os inseticidas; e na pós-colheita os fungicidas são empregados em larga escala.

Como mostra a Quadro 2, os agrotóxicos mais consumidos são os herbicidas. Este fato é decorrente da agricultura extensiva de grãos voltada para a exportação e a sua utilização para na “capina química”, porém cada vez mais esta prática é adotada por pequenos agricultores em diferentes tipos de cultivo (PEREIRA, 2005).

Os herbicidas podem ser classificados segundo o seu mecanismo de ação e assim várias classes químicas são utilizadas para o controle de ervas invasoras (Quadro 4).

Quadro 4: Classificação de herbicidas segundo mecanismo de ação

| Mecanismo de ação | Exemplos |
|--------------------------------------|---|
| Reguladores de crescimento | 2,4-D, 2,4,5-T, DICAMBA, Picloram |
| Inibidores de fosforilação oxidativa | Arsenicais, dinitrofenóis |
| Inibidores de fotossíntese | Atrazina, Diuron, Bromacil |
| Inibidores de mitose | Trifluralina |
| Inibidores de crescimento | Tiocarbamatos, derivados de amidas |
| Formadores de radicais livres | Paraquat, Diquat |
| Inibidores da síntese de aminoácidos | Imidazolinonas, sulfoniluréias, glifosato |
| Inibidores da síntese de lipídeos | Fluazinfop butílico |

No caso do cultivo de produtos da cesta básica como as frutas e oleícolas, verifica-se o largo emprego de inseticidas e fungicidas. Como exemplo o organofosforado Tiofanato-metílico está registrado para diferentes culturas, para as quais são recomendados outros ingredientes ativos (Tabela 1). Esses dados estão disponíveis na Coordenação-Geral de Agrotóxicos e Afins do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (AGROFIT, 2007) e no Sistema de Informações sobre Agrotóxicos (BRASIL, 2006c).

Durante o processo de registro dos agrotóxicos são apresentados estudos de resíduos nas culturas a serem indicadas em bula, contendo, basicamente, dose utilizada, número de aplicações, intervalo de segurança, época e modalidade de aplicação que deverão constar na monografia do produto no sistema de informação sobre agrotóxicos (Anexo I). “As monografias são o resultado da avaliação e reavaliação toxicológica dos ingredientes ativos destinados ao uso agrícola,

domissanitário, não agrícola e preservante de madeira” e “trazem, entre outras informações, os nomes comum e químico, a classe de uso, a classificação toxicológica e as culturas para as quais os ingredientes ativos encontram-se autorizados, com seus respectivos limites máximos de resíduo” (BRASIL, 2006c).

Tabela 1: Culturas registradas para utilização do Tiofanato-metílico

| Cultura | Aplicação |
|----------------|------------------|
| Abacaxi | Foliar |
| Abóbora | Foliar |
| Algodão | Sementes |
| Alho | Bulbilhos |
| Alho | Foliar |
| Amendoim | Foliar |
| Antúrio | Foliar |
| Arroz | Foliar |
| Banana | Foliar |
| Begônia | Foliar |
| Berinjela | Foliar |
| Café | Foliar |
| Cebola | Foliar |
| Citros | Foliar |
| Cravo | Foliar |
| Crisântemo | Foliar |
| Ervilha | Foliar |
| Feijão | Foliar |
| Feijão | Sementes |
| Gladíolo | Foliar |
| Hortênsia | Foliar |
| Mamão | Foliar |
| Manga | Foliar |
| Maçã | Foliar |
| Melancia | Foliar |
| Melão | Foliar |
| Morango | Foliar |
| Orquídeas | Foliar |
| Pepino | Foliar |
| Quiabo | Foliar |
| Rosa | Foliar |
| Seringueira | Foliar |
| Soja | Foliar |
| Soja | Sementes |
| Tomate | Foliar |
| Trigo | Foliar |
| Uva | Foliar |

<http://www.anvisa.gov.br/AGROSIA>

As doses de agrotóxicos usadas hoje na agricultura convencional foram elaboradas a partir da avaliação dos impactos ambientais em função da sua persistência, bioacumulação, transferência (migração geoquímica) para outros compartimentos e avaliação toxicológica frente a diferentes organismos. Neste caso o conceito da ingestão diária aceitável – IDA define a quantidade diária que o organismo humano pode ingerir, inalar ou absorver de um determinado composto químico, sem que isso tenha consequência para sua saúde. O limite máximo aceitável para a ingestão pelos seres humanos deriva do conceito de LD50, ou seja, a dose de uma substância química que provoca a morte de 50% de um grupo de animais da mesma espécie, quando administrada pela mesma via (GRISÓLIA, 2005).

Os primeiros grupos químicos utilizados como agrotóxicos foram substâncias tóxicas de origem natural, os inorgânicos a base de arsênio, enxofre, cobre; e botânicos como a nicotina e permetrinas. Uma das classificações característica dos agrotóxicos é quanto ao seu desenvolvimento tecnológico. Na década de 30 as primeiras substâncias orgânicas sintéticas começaram a ser utilizadas como defensivos agrícolas. O quadro 5 sintetiza o desenvolvimento das moléculas de agrotóxicos.

Os estudos recentes indicam que o principal efeito toxicológico de várias classes de poluentes orgânicos é a de interferentes hormonais ou desreguladores do sistema endócrino (*endocrine disruptors*), dentre eles vários POPs como os OCs. Porém diversos produtos em uso atualmente são suspeitos de possuir o mesmo efeito tóxico sobre os vertebrados, dentre eles diversos agrotóxicos: amitrole, benomil, carbaril, carbofuran, fungicidas conazoles, diazinon, linuron, diuron, mancozeb, maneb, metiran, metribuzin, oxymetonmethyl, parathion, alguns pirethroides, thiran, tributyl estanho (TBT), vinclozolin, zineb, ziran e atrazina (LINTELMANN, 2003).

2. 3. 1 Determinação de agrotóxico em matrizes ambientais

Em geral, as determinações de constituintes traços em amostras ambientais não podem ser realizadas sem algum tipo de pré-tratamento que envolve a extração

dos compostos de interesse, a eliminação dos interferentes da matriz e principalmente a concentração dos extratos resultantes, levando em consideração os níveis de detecção dos compostos de interesse e as técnicas instrumentais analíticas capazes de identificar e quantificar esses compostos em matrizes complexas (BARCELÒ, 1993).

Quadro 5: Desenvolvimento das moléculas de agrotóxicos

| Desenvolvimento | Classe química | Insetidas | Fungicidas |
|-------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|--|
| 1ª geração: Naturais | Inorgânicos | Enxofre (S), Arsênio (As) | Cobre (Cu) |
| | Botânicos | Nicotina, piretrinas naturais | |
| | Organo-minerais | Óleo mineral | |
| 2ª geração: Organo-sintéticos | Organometálicos | PH ₃ , CH ₃ Br, | Trifenil acetato de estanho |
| | Organoclorado | BHC, DDT, Aldrin | |
| | Organofosforado | Paration metílico | |
| | Carbamatos | Carbari, Aldicarb, carbofuram | |
| | Ditiocarbamatos | | Maneb, Mancozeb |
| | Quinonas | | Cloranil |
| | Heterociclos nitrogenados | | Captan, folpet, captofol |
| | Nitrilas | | Clorotalonil |
| | Aromáticos | | Pentaclorofenol, DNOC, |
| | Piretróides sintéticos | Permetrina, Deltametrina | |
| | Nitrilas | Clorotalonil | |
| 3ª geração | Microbianos | Feromônios | Antibióticos, |
| | Benzimidazoles | | Benomil, carbendazin, tiofanato metílico |
| | Organofosforado | | Pirazofós, |
| | Triazóis | | |
| 4ª geração | Hormônios juvenis | | |
| | Inibidores de síntese de quitina | | |
| 5ª geração | Antihormonais, precoceno | | |

Adaptado de YOKOMIZO, 1985.

Duas abordagens são utilizadas para a determinação de resíduo de agrotóxico e seus produtos de degradação no meio ambiente, adotadas pelos laboratórios de pesquisa e controle, os métodos específicos (*Single Residue Methods* - SRMs) e os Métodos Multiresíduos (MRMs) (EPA, 2000).

Os métodos MRMs permitem determinar em uma única marcha analítica um grande número de compostos de diferentes classes químicas. O procedimento permite a extração destes compostos da matriz ambiental, purificação com a eliminação dos eventuais interferentes, concentração e determinação no extrato de um grande número de compostos com o emprego das técnicas cromatográficas.

Diferentes técnicas foram desenvolvidas para permitir a extração dos contaminantes das matrizes de solo e água. Os métodos recomendados pelos organismos de controle e monitoramento ambiental para a extração em solo é o Extrator Soxhlet. Outras técnicas foram desenvolvidas principalmente visando à automação e utilização de quantidades reduzidas de amostra e de solventes como as técnicas de extração por ultra-som, extração com fluido supercrítico, extração assistida por microndas, extração acelerada por solvente (DEAN, 1999).

No entanto, as marchas analíticas validadas foram realizadas com amostras de solos de clima temperado, cuja composição difere grandemente, tanto na mineralogia, quanto no conteúdo de matéria orgânica. Trabalhos visando à otimização do emprego dos novos extratores em matrizes ambientais de solos e sedimentos tropicais foram realizados por pesquisadores nacionais. Quinete (2005) comparou os métodos de extração convencional, Extrator Soxhlet, com as técnicas de extração por ultra-som (US-EPA, 1996) e de extração assistida por micro ondas (EPA, 2000) para a determinação de POPs em amostra de solos com altos teores de matéria orgânica de um fragmento de Mata Atlântica no Rio de Janeiro.

Devido à grande diferença entre as propriedades dos solos das regiões tropicais e os solos onde estes métodos foram testados e validados, Laabs (2002) desenvolveu o método de extração multiresíduos para solos representativos da região do Cerrado, um latossolo e uma areia quartzosa (Psamments) para a determinação de agrotóxicos empregados na produção de soja e algodão.

A determinação de agrotóxicos em amostras de águas é baseada na partição entre a água e um solvente orgânico (extrator) imiscível. O método

tradicional é a partição entre a água e um solvente orgânico volátil e imiscível em água, conhecido como extração Líquido-Líquido (EPA, 2000). Nesta técnica a amostra de água ou extrato do solo é seqüencialmente tratada com alíquotas de solvente orgânico, o produto desta extração é concentrado e, dependendo da amostra, deverá sofrer um processo de clarificação (“clean up”). Este procedimento envolve um número razoável de etapas, não permitindo a automação e comprometendo a precisão.

Esses procedimentos normalmente extraem, além dos compostos de interesse, diversos outros componentes da matriz ambiental. No caso dos extratos de solo e águas, as substâncias húmicas, são os principais interferentes das marchas analíticas, necessitando ser removidas para posterior identificação e quantificação dos analitos por técnicas cromatográficas (EPA, 1998).

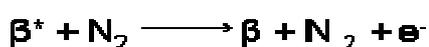
Devido ao emprego de grandes volumes de solventes orgânicos, especialmente os organoclorados e o desenvolvimento de moléculas de agrotóxicos cada vez mais polares, principalmente os herbicidas, bem como a preocupação com o destino dos produtos derivados das transformações químicas dos pesticidas no ambiente natural, houve um grande investimento no desenvolvimento das técnicas de extração sólido-líquido, especialmente com a utilização de fases poliméricas e sílica gel modificada com fases estacionárias com diferentes seletividades (HENNION, 1999).

O método de extração em fase sólida se tornou o mais empregado na determinação de agrotóxicos em água devido a sua capacidade de simultaneamente extrair e concentrar vários compostos, princípios ativos, em uma única marcha analítica (BARCELÒ e HENNION, 1997; EPA 1998, 2000).

O desenvolvimento dos métodos multirresíduos para a determinação de agrotóxicos ocorreu em virtude do emprego de técnicas cromatográficas para purificação, separação, identificação e quantificação de compostos de estrutura molecular similar em uma mesma classe química ou classes diferentes e o aperfeiçoamento dos detectores seletivos usados na determinação por cromatografia em fase gasosa, dos três grupos de agrotóxicos de uso mais representativo, como o detector de captura de elétrons para os organoclorados (OCs), detector fotométrico

de chama (FPD) para os organofosforados e o detector termiônico de nitrogênio-fósforo (NPD) (GROB, 1995).

O detector de captura de elétrons (*electron capture detector*) baseia-se na absorção, em fase gasosa, de elétrons livres por moléculas que possuem em sua estrutura grupos ou elementos elétron-atraentes. Basicamente, o detector consiste de uma câmara de ionização com dois eletrodos que registram a variação da corrente de elétrons gerados quando as partículas β^* provenientes de uma fonte radioativa, usualmente o Ni^{63} , colidem com o N_2 .



Sob uma diferença de potencial fixa os elétrons livres produzem uma corrente constante. Quando uma substância que possui afinidade por elétrons emerge da coluna cromatografia a corrente da célula é diminuída gerando a resposta do detector.

No caso das substâncias orgânicas, a afinidade eletrônica depende principalmente da presença de átomos e radicais eletronegativos na estrutura molecular, como halogênios, grupo nitro, compostos carboxílicos conjugados, organometálicos, etc.

O NPD é altamente seletivo para os compostos que possuem os elementos N e P em sua estrutura. O NPD é constituído de uma fonte de silicato de rubídio, impregnado em um filamento de platina que é aquecido eletricamente e polarizado negativamente (eletrodo polarizador). Quando a mistura de gases H_2 e ar é aquecida pela fonte termoiônica um plasma contendo átomos de hidrogênio reativos é formado próximo à superfície deste filamento. Ao atingir o detector as moléculas são decompostas neste ambiente reativo e os produtos da decomposição, íons negativos gerados no plasma de hidrogênio pela interação catalítica entre os metais alcalinos e compostos nitrogênio e fósforo são coletados por um coletor (eletrodo coletor) produzindo corrente elétrica.

O FPD se baseia no princípio da fotometria de chama, onde espécies químicas emitem luz em uma chama rica em hidrogênio. Este detector apresenta alta sensibilidade para compostos contendo enxofre e fósforo em sua estrutura. Os compostos contendo enxofre e fósforo em sua estrutura emitem radiação em um

comprimento de onda característico na faixa do espectro visível em um plasma formado pela queima em uma chama de hidrogênio e ar sintético. As linhas espectrais do enxofre (S, 394 nm) e do fósforo (P, 526 nm) são separadas por filtros de interferência e detectadas por um fotomultiplicador.

Com o desenvolvimento dos compostos polares, os métodos de determinação de algumas classes de agrotóxicos por cromatografia em fase gasosa foram gradativamente substituídos pela cromatografia em fase líquida, uma vez que em grande parte os compostos polares tendem a se decompor no processo de volatilização nos injetores dos CG, necessitando de mais uma etapa na marcha analítica, a derivatização para formar compostos voláteis. Esta técnica também possui detectores seletivos que utilizam uma propriedade físico-química das moléculas para a sua identificação e quantificação (SNYDER, 1997).

Atualmente a espectrometria de massa se tornou o sistema de detecção mais apropriado para a determinação de substâncias em nível traço devido a sua alta seletividade para a identificação e quantificação inequívoca de contaminantes orgânicos em matrizes complexas. Com o desenvolvimento de interfaces compatíveis com os diferentes sistemas cromatográficos, com fases líquida ou gasosa, este método de determinação analítica permite a determinação de uma ampla faixa de compostos, de todas as classes químicas em métodos multiparâmetros (PAVIA, 1996).

A espectrometria de massas é uma técnica altamente seletiva baseada em duas propriedades intrínsecas das moléculas, o peso molecular e o padrão de fragmentação que cada composto apresenta, quando submetido a uma força que desestabiliza a sua estrutura eletrônica, como o impacto de elétrons altamente acelerados. Esta técnica permite o monitoramento tanto dos produtos registrados quanto os não permitidos e não declarados nos levantamentos de campo. Geralmente esta técnica é utilizada em paralelo ao uso dos detectores seletivos acima mencionados, como técnica complementar para a confirmação da identidade da espécie química (MARTINEZ VIDAL, 2000) ou como técnica de varredura ("screening"), estabelecendo os compostos passíveis de monitoramento e fiscalização (AZEVEDO, 2000).

No entanto, devido ao elevado custo de aquisição, manutenção e operação destes equipamentos, a sua utilização no território nacional está limitada às universidades, centros de pesquisa avançados e em grande parte às empresas químicas privadas, sendo seu uso em sistemas públicos de controle e proteção ambiental restritos a exemplos de excelência como a CETESB (2006).

Os agrotóxicos alcançam os corpos hídricos conduzidos pelo vento, quando aplicados por pulverizadores e ao atingir o solo, pela lixiviação, contaminando as águas subterrâneas e também pela drenagem superficial alcançando rios e lagoas. O principal agente de transporte de substâncias tóxicas empregadas na agricultura são os sedimentos carregados em ocorrência da erosão hídrica.

Estudos sobre a contaminação ambiental em bacias hidrográficas no Brasil detectaram a presença de várias classes de agrotóxicos em alimento, no solo, sedimento e água (SCHLOGEL, 2007).

Moreira et al. (2002) avaliaram o impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola na microbacia do Córrego de São Lourenço em Nova Friburgo. A análise das amostras revelou níveis significativos de agrotóxicos anticolinesterásicos nas águas coletadas entre os anos de 1998 e 1999. Em três dos seis pontos de coleta foram encontradas concentrações de agrotóxicos acima de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (equivalentes de metil-paration). Os valores encontrados ($76,80 \pm 10,89 \mu\text{g L}^{-1}$, $37,16 \pm 6,39 \mu\text{g L}^{-1}$ e $31,37 \pm 1,60 \mu\text{g L}^{-1}$) são muito superiores àqueles recomendados pela legislação brasileira para águas de abastecimento doméstico e utilizadas para irrigação de hortaliças e de plantas frutíferas (organofosforados totais e carbamatos: $10 \mu\text{g L}^{-1}$) (BRASIL, 2005). Todos os valores foram observados em períodos de prolongada estiagem o que pode ter contribuído para os níveis de concentração encontrados. Levantamento do consumo de agrotóxico neste estudo foi estimado em 56 kg de agrotóxico/ trabalhador/ano.

As análises em vegetais (tomate, vagem e pimentão) adquiridos no mercado no mesmo período mostraram elevada contaminação por resíduos de agentes anticolinesterásicos (33% em tomate, 40% da vagem e 20% do pimentão). Valores equivalentes a $0,56 \text{ mg kg}^{-1}$ de metamidofos foram detectados nestes produtos.

Na avaliação da atividade de acetilcolinesterase na população desta microbacia, relacionada apenas à contaminação por agrotóxicos inibidores da acetilcolinesterase (organofosforados e carbamatos), mais utilizados nas culturas comercializadas nesta região, foi possível detectar 31 casos de intoxicação, sendo um de intoxicação aguda e trinta apresentando sinais e sintomas de intoxicação crônica. Mais de trinta formulações diferentes foram mencionadas como de utilização rotineira. Os princípios ativos mais utilizados eram o paraquat, herbicida altamente tóxico; o mancozeb, fungicida de baixa toxicidade aguda; e o metamidophos, inseticida organofosforado altamente tóxico conhecido por sua neurotoxicidade.

Veiga et al. (2006) verificou a contaminação das águas do Município de Paty do Alferes, RJ. Os autores pesquisaram agrotóxicos em 135 amostras, em 27 pontos de coleta, sendo vinte em sistemas hídricos superficiais e sete em sistemas hídricos subterrâneos. Foram realizadas coletas mensais durante cinco meses de baixa atividade pluviométrica, no período de março a setembro de 2004. Verificou-se a contaminação em 70% dos pontos de coleta.

Nestes dois estudos, a verificação da contaminação por agrotóxicos (organofosforados e carbamatos) foi realizada pelo método enzimático desenvolvido no âmbito do projeto “Avaliação de Resíduos de agrotóxicos em olericultura consumida pela população do Rio de Janeiro”, coordenado pela Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável do Estado do Rio de Janeiro (SEMADS) e o Laboratório de Tecnologia Enzimática (ENZITOX) do Departamento de Biologia Celular e Genética do Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes (IBRAG) da UERJ, em produtos agrícolas consumidos pela população da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, destacando os vegetais folhosos, tomate e as brassicáceas como o espinafre, couve e brócolis (FARIA, 2002). Esta metodologia é compatível com a legislação brasileira, onde o valor máximo permitido é de 20% de inibição da enzima colinesterase de mamíferos, que corresponde a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ equivalentes de Metil Paration, com limite de detecção de 10% ou $5 \mu\text{g L}^{-1}$.

A preocupação com agrotóxicos em áreas de plantio de olerícolas foi ressaltada por Oubiña et al. (1998), os quais monitoraram inseticidas e fungicidas em amostras de água e sedimentos de Paty de Alferes (RJ) utilizando o método

enzimático em campo e extração em fase sólida multirresíduos seguida de cromatográficas com detectores de captura de elétrons (ECD) para os OCs, fotométrico de chama (FPD) para os OPs e espectrometria de massa para a identificação das estruturas químicas e confirmação dos agrotóxicos detectados pelo método de varredura (“screening”).

A agricultura tradicional possui importante papel na economia do Estado do Rio de Janeiro devido à geração de empregos no campo e distribuição de renda. Entretanto, muitas vezes ela é conduzida por indivíduos que não possuem consciência da necessidade da conservação do meio onde vivem, principalmente quando a prática da cultura ocorre em áreas de grande sensibilidade como as próximas às nascentes de corpos hídricos, encostas com elevada declividade e nas bordas de fragmentos florestais (GEASER, 2005).

O processo de expansão das áreas de cultivo e pecuária em direção às encostas florestadas acarreta a fragmentação dos remanescentes florestais com a diminuição da biodiversidade, provocando aumento da erosão do solo, o assoreamento dos rios e a destruição do ecossistema aquático. A erosão do solo provocada pela rarefação ou falta de cobertura vegetal nas encostas, aliada principalmente pela retirada da vegetação ciliar, permite o transporte de partículas do solo para os leitos dos rios, contribuindo, assim para alteração das propriedades químicas, físicas e biológicas das águas naturais superficiais e subterrâneas.

A qualidade da água pode ser definida segundo suas características físicas, químicas e biológicas, além da sua adequação para um uso específico. A água de um manancial, em seu estado natural, possui composição característica de seu contato com a rocha de uma região, a partir da dissolução de seus componentes minerais. Ao longo do curso de um corpo hídrico, as águas vão alterando suas características iniciais pela incorporação de impurezas oriundas da matriz ambiental, diretamente relacionada à forma de ocupação de seu território.

2. 4 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DE CORPOS HÍDRICOS POR AGROTÓXICOS

O impacto na qualidade da água e do solo devido ao uso de agroquímicos está associado a diversos fatores tais como o ingrediente ativo da formulação, impurezas do processo de fabricação e aditivos (diluentes ou solventes, adesivos, conservantes e emulsificantes). Os produtos resultantes da degradação química, microbiológica ou fotoquímica dos ingredientes ativos, possuem atividade ecotoxicológica muitas vezes mais intensa que a molécula original (HEMOND e FECHENER, 2000).

O destino final dos agrotóxicos no ambiente é determinado pelas suas propriedades físico-químicas e as características do ambiente em que ele é aplicado, como os atributos físicos, químicos e biológicos do solo, destacando-se estrutura, classe textural, mineralogia, teor de matéria orgânica, pH, CTC, atividade microbiana, etc. As condições ambientais, temperatura, pluviosidade, intensidade de luz solar, ventos, cobertura vegetal e topografia da região em estudo também contribuem para dissipação, biodisponibilidade e transporte dos agrotóxicos no solo (GOMES et al.,2002).

A dinâmica do pesticida no solo é governada por processos de retenção, transformação e transporte, além da interação entre eles. As principais propriedades físico-químicas dos agrotóxicos relacionadas ao seu comportamento no ambiente são: o coeficiente de partição ou sorção (K_d), solubilidade em água (S_w), pressão de vapor (P), coeficiente de partição n-octanol/água (K_{ow}), constantes de ionização ácido (pK_a) ou base (pK_b), constante da lei de Henry (K_H), meia vida do pesticida no solo (DT_{50}), dose letal média (DL_{50}) (LAVORENTI et al, 2003).

O coeficiente de partição ou distribuição n-octanol/água (K_{ow}) mede o caráter hidrofóbico/hidrofílico de uma molécula. É a razão entre a concentração de uma substância em uma solução de n-octanol saturada em água e uma solução de água saturada com n-octanol.

No caso dos processos de retenção no solo, esta constante é normalizada pelo teor de carbono orgânico do solo e passa a ser descrita pelo coeficiente de sorção - K_{oc} que é usada para comparar a adsorção relativa dos agrotóxicos.

Para os agrotóxicos lipofílicos, o K_{oc} é maior que 4 e indica que a molécula está fortemente adsorvida e possui baixa mobilidade. No caso dos agrotóxicos hidrofílicos, o K_{oc} é menor que 1 (unidade). No caso dos compostos ionizáveis, os valores de K_{oc} dependem do pH e conseqüentemente das constantes de ionização ácido/base das moléculas que possuem caráter ácido ou básico fracos. Neste caso a análise da mobilidade de um agrotóxico depende do pH do solo.

A constante da Lei de Henry – K_H é o coeficiente de partição ar-líquido ou vapor líquido e determina a tendência de uma molécula volatilizar quando em solução. Em soluções diluídas ela é definida como a razão da pressão parcial e a concentração na interface ar-água. Quanto maior o K_H maior o potencial de volatilização da molécula a partir da solução do solo.

No solo o agrotóxico pode permanecer em sua forma original sofrer processos de transformação química ou biológica. A redução de sua concentração a 50% da massa inicial aplicada no solo é expressa como a meia vida - DT₅₀ do agrotóxico no solo.

Os agrotóxicos utilizados na agricultura quando aplicados por pulverizadores ou aplicação aérea são imediatamente transportados pelo vento atingindo organismos e áreas não alvos. No solo o agrotóxico pode ser absorvido pela planta, sofrer transformações químicas e biológicas, além de ser retido e transportado para outros compartimentos ambientais por dois diferentes mecanismos: pela infiltração, ou lixiviação, atingindo o lençol freático e pela drenagem superficial (“*runoff*”). Os processos de sorção desempenham papel preponderante no transporte de um composto orgânico e na determinação do risco ambiental associado a uma determinada classe química. O termo sorção descreve os processos físico-químicos de retenção das moléculas orgânicas que podem ser reversíveis ou irreversíveis, e irá determinar a mobilidade do agrotóxico (SCHNOOR, 1992).

O monitoramento da contaminação por agrotóxico na escala de uma bacia hidrográfica é tarefa que depende de um grande esforço amostral em função da variabilidade espacial e temporal na escala de campo, infra-estrutura laboratorial composta de equipamentos sofisticados e pessoal altamente qualificado (EINAX, 1997). Este fato é decorrente do elevado número de classes químicas autorizadas

disponíveis e as que são constantemente avaliadas para fim de registro para as diversas culturas (BRASIL, 2006c).

A estratégia adotada por diversos organismos de controle ambiental com a finalidade de avaliar o potencial de risco ecológico e humano dos diversos ingredientes ativos empregados na agricultura moderna foi o de estabelecer critérios de classificar os pesticidas de acordo com o seu impacto ambiental adotando modelos de simulação onde a especificidade de cada local é considerada.

2.4.1 Modelos de avaliação do potencial de contaminação de corpos hídricos por agrotóxicos

A avaliação do risco de contaminação por pesticidas em águas superficiais e subterrâneas, solo e vegetação pode ser inferida através de modelos matemáticos. Estes modelos têm o objetivo de estimar as concentrações de um determinado agrotóxico em águas naturais, levando em consideração os diversos processos de transporte para estes compartimentos como drenagem superficial, infiltração e deposição atmosférica.

Várias metodologias são propostas e em todos os casos são realizados estudos de campo e monitoramento com o objetivo de validar e atingir a precisão esperada dos resultados da simulação.

Os modelos de avaliação do potencial de contaminação ecológica e humana de corpos de água por agroquímicos consideram que não ocorram duas situações idênticas. Em cada local, cenário, é considerado o tipo de manejo agrícola, a cultura, diferentes tipos de solo, clima, geomorfologia, hidrologia e não só as propriedades físico-químicas dos agrotóxicos, mas também a sua toxicidade e o tempo de exposição.

2.4.1.1 Método de seleção da US-EPA.

A US-EPA utiliza diferentes modelos de seleção (*screening*) para avaliar o potencial de contaminação em água potável e exposição de organismos aquáticos utilizando dados disponíveis da literatura, experimentais ou de monitoramento (EPA,

2006). Em uma abordagem inicial, as propriedades físico-químicas fundamentais do agrotóxico em estudo são usadas como indicadores de risco ambiental, como mostra o Quadro 6 (COHEN et al., 1884).

Quadro 6 : Indicadores de varredura de risco ambiental

| |
|--|
| Solubilidade em água > 30 mg L ⁻¹ |
| Koc < 300 – 500 |
| DT50 no solo > 2-3 semanas |
| DT50 na água > 25 semanas |

Hornsby (1992) recomenda a utilização das características locais, cenário de estudo, como indicadores do mecanismo de dissipação de agrotóxicos no compartimento solo, que é classificado como potencial de drenagem e potencial de percolação. No primeiro caso a hidrofobicidade (grupo químico) do princípio ativo, a permeabilidade do solo e a declividade (> 12%) são os fatores determinantes na seleção do potencial de risco associado à contaminação de águas superficiais. No caso de águas subterrâneas, a permeabilidade, presença de camada argilosa ou turfosa nos primeiros 2 m de profundidade irão determinar se há risco de contaminação de águas subterrâneas.

2.4.1.1.1 Índice Relativo ao Potencial de Drenagem - RRPI

O Índice Relativo ao Potencial de Drenagem (RRPI) refere-se ao transporte do agrotóxico associado à fração dissolvida na água e associada ao sedimento por escoamento superficial, duas situações limites são consideradas (Quadro 7).

$$\text{RRPI} = \text{Koc} \times \text{DT50} \quad \text{Eq 5}$$

Quadro 7: Índice Relativo ao Potencial de drenagem - RRPI

| | |
|-----------------|---|
| A - Koc ≥ 1000, | Agrotóxico fortemente associado ao solo |
| B - Koc < 1000 | RRPI é menor que em <u>A</u> ou do RLPI |

2. 4.1.1.2 Índice Relativo ao Potencial de Lixívia - RLPI

O Índice Relativo ao Potencial de Lixívia (RLPI) expressa a atenuação, ou seja, a redução da massa aplicada através do perfil do solo e avalia o risco de contaminação das águas subterrâneas (Quadro 8).

Quadro 8: Índice Relativo ao Potencial de Lixívia (RLPI)

| | |
|-----------------------------------|------|
| RLPI = Koc x DT50 x 10 | Eq 6 |
| $1000 \leq \text{RLPI} \leq 2000$ | |
| Mobilidade Elevada | |
| Koc < 100 em solo arenoso | |
| Koc < 50 em solo argiloso | |

Os critérios propostos por Goss (1992) também estimam o potencial de transporte associado ao sedimento. Este modelo é baseado em dados empíricos e já incorpora a solubilidade como variável do sistema. Este modelo possui dois componentes e não só avalia o risco associado ao transporte no perfil do solo, mas também considera a drenagem superficial no transporte do agrotóxico para águas superficiais. O modelo classifica o potencial de contaminação em alto, médio e baixo em função do transporte do princípio ativo associado aos colóides do solo ou dissolvido na água de drenagem superficial.

2. 4.1.2 Método de Goss

Este modelo de avaliação preliminar, “screening” foi desenvolvido por Goss (1992) com o objetivo de auxiliar o Serviço de Conservação dos solos dos Estados Unidos na implantação de um plano de conservação da qualidade da água. Este modelo é o resultado de quarenta anos de uso de um modelo de controle da perda de pesticidas usados na agricultura, para o lençol freático utilizando uma combinação das propriedades do solo com as propriedades dos pesticidas. O modelo ordena o solo em diferentes classes hidrológicas segundo o seu potencial em transportar a molécula do agrotóxico. Para o potencial de lixívia, são

considerados o conteúdo de matéria orgânica, grupos hidrológicos (condutividade hidráulica) e profundidade. O potencial de transporte associado ao sedimento e em solução no escoamento superficial considera a declividade, a distância para o corpo de água (rampa), a meia vida do agrotóxico dentre outros. O resultado é expresso em uma matriz que combina os potenciais de dissipação dos agrotóxicos e pela capacidade do solo em reter o agrotóxico no ponto de aplicação. Para o potencial relativo ao escoamento superficial a metodologia proposta por Goss possui dois componentes e três classes cada, alto, baixo e intermediário, para os casos onde são necessárias outras variáveis para avaliação do sistema. Os quadros 9 e 10 resumem os potenciais relativos ao escoamento superficial

Quadro 9: Potencial relativo ao transporte dissolvido em água no escoamento superficial segundo metodologia proposta por Goss.

| Alto | Baixo |
|---|---|
| DT ₅₀ no solo > 35 dias Koc < 100.000 Solubilidade em água ≥ 1mg L ⁻¹ | Koc ≥ 100.000 Koc ≥ 100.000 e DT ₅₀ ≤ 1 Sw < 0,5mg L ⁻¹ e DT ₅₀ ≤ 35 |

Quadro 10 Potencial relativo ao transporte associado ao sedimento no escoamento superficial segundo metodologia proposta por Goss.

| Alto | Baixo |
|--|--|
| DT ₅₀ no solo ≥ 40 dias Koc ≥ 1000 | DT ₅₀ no solo ≤ 1 dia |
| | DT ₅₀ no solo ≤ 2 dias Koc ≤ 500 |
| DT ₅₀ no solo ≥ 40 dias Koc ≥ 500 Solubilidade em água ≤ 0,5 mg L ⁻¹ | DT ₅₀ no solo ≤ 4 dias Koc ≤ 900 Solubilidade em água ≥ 0,5 mg L ⁻¹ |
| | DT ₅₀ no solo ≤ 40 dias Koc ≤ 500 Solubilidade em água ≥ 0,5 mg L ⁻¹ |
| | DT ₅₀ no solo ≤ 40 dias Koc ≤ 900 Solubilidade em água ≥ 2 mg L ⁻¹ |

Todos estes critérios de seleção foram desenvolvidos a partir da observação de longo prazo de experimentos em diferentes bacias hidrográficas e, portanto, representam um único cenário, para cada caso estudado. No entanto, são tomados como métodos de seleção que permite a escolha entre os modelos de avaliação desenvolvidos em diferentes cenários, o que melhor descreve o sistema a simular.

As propriedades dos agrotóxicos aliadas às características do local são usadas em modelos matemáticos simples de avaliação de risco de contaminação em ambientes aquáticos (DORES, 2001).

Nos métodos de “screening” podem ser utilizados dados disponíveis na literatura ou de dados de monitoramento, séries históricas, estudos de campo e de laboratório. Não necessita de ferramentas computacionais complexas, pois os cálculos são simples e podem ser realizados em planilhas eletrônicas. Já os modelos matemáticos de simulação são classificados em função da complexidade das variáveis de entrada e dependendo da disponibilidade e qualidade dessas informações, sistemas computacionais sofisticados e em rede com as bases de dados de diversas origens são necessários para a resolução do algoritmo (mapa de solos, hidrologia, clima, etc...).

Gustafson (1989) propôs um modelo numérico simples baseado apenas em dois parâmetros característicos do agrotóxico: o coeficiente de partição solo/água (Koc) e a meia-vida no solo (DT₅₀). Este índice foi usado pelo Serviço de Conservação do Solo dos Estados Unidos como parte da sua estratégia para a regulação do uso de pesticidas (Quadro 11).

2.4.1.3 Método GUS (*Groundwater Ubiquity Score*) – Índice de Vulnerabilidade de Águas Subterrâneas (GUSTAFSON, 1989)

Este modelo permite realizar uma primeira avaliação do potencial de transporte no meio ambiente de cada pesticida baseado em parâmetros que expressam a mobilidade (Koc) e a persistência da molécula no solo (DT₅₀), segundo a equação 4.

$$GUS = \log (DT_{50}) \times (4,0 - \log K_{oc})$$

Eq. 7

Quadro 11: Índice de Vulnerabilidade de Águas Subterrâneas - *GUS*

| | |
|-------------------------------------|----------------------|
| <i>GUS</i> < 1,8 | Não sofre lixiviação |
| 1,8 < <i>GUS</i> < 2,8 | Faixa de transição |
| <i>GUS</i> > 2,8 | Provável lixiviação |

Os valores de DT_{50} e K_{oc} são dados experimentais para solos de região estudada e devem ser estimados a partir de experimentos para este fim. O uso de dados da literatura, em experimentos em solos e clima de regiões temperadas, constitui uma aproximação grosseira uma vez que a degradação de um pesticida é função das características locais de clima e do solo.

Estes modelos não requerem experimentos de campo de longo prazo e de elevado custo operacional, o que permite a sua aplicação em análises de áreas sob forte impacto em decorrência da expansão agrícola, como áreas do sertão do Brasil que estão sob forte pressão ambiental em decorrência da fruticultura irrigada voltada para o mercado externo. Ferracine et al. (2001) utilizaram este modelo para avaliar o risco de contaminação por pesticidas das águas subterrâneas e superficiais da Região do Sub-médio São Francisco. O resultado indicou que existe um alto risco de contaminação devido principalmente ao grande número de ingredientes ativos utilizado neste tipo de lavoura (BRASIL, 2006c).

As propriedades do solo, do fluxo de água, o escoamento superficial e a solubilidade da espécie química, são fatores que descrevem a interação do pesticida com solo. Os modelos acima descritos não levam em conta o movimento sub-superficial, a mobilidade no perfil do solo, o potencial de erosão e as características hidráulicas que determinam as características ambientais do sistema agrícola.

Então em um nível mais avançado, Rao et al (1985) propuseram um modelo para o potencial de lixiviação, onde um maior número de variáveis de entrada e que relaciona com maior precisão as condições experimentais da situação em análise. A equação que descreve este modelo de avaliação de risco calcula um índice

ambiental, o **fator de atenuação**, que contempla as características da área estudada.

2.4.2 Modelos de Simulação

Esta metodologia de diagnóstico de susceptibilidade de solos e vulnerabilidade de águas subterrâneas à contaminação por pesticidas incorpora as propriedades pedológicas, os fluxos na zona intermediária de vazão e na zona de saturação, logo o regime da água no solo. Neste caso, os dados climáticos, pluviométricos e o regime hidrológico da área estudada são variáveis que compõe o modelo.

O Fator de atenuação é dado pela equação 8

$$AF = \exp(-tr \times k) \quad \text{Eq. 8}$$

Onde: $k = 0,693 / t_{1/2}$
 $tr = \frac{L \times FC \times RF}{q}$

k é o coeficiente de degradação de primeira ordem de alguns agrotóxicos e é dado como aproximação do tempo necessário para que a concentração inicial se reduza a metade, por transformação química e biodegradação. Este período é denominado tempo de meia vida ($t_{1/2}$). tr é o tempo de percurso entre a superfície e uma profundidade L ou a distância da zona saturada e q a recarga líquida da água subterrânea (volume/tempo – $L \ t^{-1}$). RF representa o índice de retardamento da lixívia do pesticida no solo devido à adsorção e é função das características físicas e propriedades químicas do solo, além dos parâmetros físico-químicos do pesticida. Quanto maior o RF maior a retenção e menor a mobilidade do pesticida no solo. FC é a capacidade de campo que expressa a taxa de infiltração máxima de absorção da água.

$$RF = 1 + \left(\frac{(\rho_b f_{OC} K_{OC})}{\theta_{FC}} \right) + \left(\frac{(n_a K_H)}{\theta_{FC}} \right) \quad \text{Eq 9}$$

Em que $n_a = [1 - \rho_b / \rho_p] - \theta_{FC}$

Onde: ρ_b é a densidade específica ou global do solo (g L^{-3})

ρ_p a densidade de partícula do solo (g L^{-3})

θ_{FC} é o conteúdo de água no solo ou unidade volumétrica do solo ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$)

f_{oc} fração de carbono orgânico

O índice de retardo, RF, representa o efeito da matriz de sorção no processo de deslocamento do pesticida no perfil em função do tipo do solo, sua textura, estrutura, quantidade e tipo de argila, espessura da zona não saturada e percentual de carbono orgânico.

Este último caso representa um modelo de matemático de simulação em que a precisão e o volume de dados de entrada necessitam de ferramentas computacionais apropriadas. Porém quando são necessárias informações mais precisas sobre uma substância e o risco de transporte e a concentração final de resíduos em corpos de água, por exemplo, para estudos de registro de novos agrotóxicos por agências de regulação, o uso de modelos mais sofisticados é empregado (GUSTAFSON, 1995).

Atualmente, a US-EPA utiliza diversos modelos em função das características da bacia estudada. No caso de captação de água potável, propõe-se a combinação do FIRST (FQPA - Index Reservoir Screening Tool) que é norteado pelo limite máximo de resíduo de pesticida em alimento (FQPA - Food Quality Protection Act) e o SCIGROW (Screening Concentration In GROund Water) para águas superficiais e subterrâneas, respectivamente. O GENECC (GENeric Estimated Environmental Concentration) é o modelo que avalia a exposição em meio aquático e incorpora elementos toxicológicos e das características limnológicas do corpo receptor e estima o valor máximo (agudo) e a concentração de longo prazo (crônica). Em um nível mais avançado o modelo empregado é o PRZM (Pesticide Root Zone Model) em conjunto com o EXAMS (EXposure Analysis Modeling System). Neste caso aspectos climáticos e hidrológicos diários, de ocupação do solo, erosão e transporte químico, compõem as variáveis descritivas do sistema (WAUCHOPE, 2006).

Na Comunidade Européia, o registro de produtos com potencial para contaminação de águas subterrâneas é proibido. Com o intuito de prever o risco associado a novas substâncias, eles adotam quatro modelos de identificar as áreas

de alto risco de contaminação dos lençóis freáticos, que constitui a principal fonte de abastecimento de água. Este sistema de avaliação integra um único projeto ao nível regional chamado EuroPEARL baseado nos mapas de solo, dados climáticos, ocupação e principalmente no componente hidrológico do solo (TIKTAK et al., 2004). Esse procedimento avalia se a concentração final de um princípio ativo e seus produtos de transformação atende ao critério Europeu do Limite Máximo de Resíduo em água potável de $0,1\mu\text{g L}^{-1}$.

A adoção de modelos de avaliação no Brasil foi proposta por Spadotto (1996) e empregado para avaliar o potencial de lixiviação de 30 (trinta) pesticidas usados na Região de Ribeirão Preto, considerada área de grande risco de contaminação do Aquífero Guarani no Estado de São Paulo (SPADOTTO et al., 2002). Os estudos conduzidos aplicando um modelo por ele proposto, o LIX (Leaching IndeX) demonstraram que a vulnerabilidade natural do solo à movimentação de agroquímicos está relacionada com a condutividade hidráulica, declividade e profundidade do lençol freático. Neste caso particular, os solos da área estudada, Latossolo Vermelho Distrófico e Neossolos Quartzarênicos, são altamente vulneráveis ao deslocamento de agrotóxicos no perfil do solo (GOMES et al., 2002).

Mattos et. al (1999) utilizaram a equação do modelo de Rao et al. (1985) para o diagnóstico da suscetibilidade de solos e vulnerabilidade das águas subterrâneas à contaminação por pesticidas utilizados na lavoura de cana-de-açúcar em uma Bacia Hidrográfica no Município de Piracicaba, SP. Neste trabalho eles agruparam as variáveis de entrada do modelo em três categorias, denominadas como propriedades do solo (θ_{FC} , ρ_b , ρ_p , f_{oc}), propriedades físico-químicas do pesticida ($t_{1/2}$, K_{oc} , K_H) e características climáticas e hidrológicas (q e L) e compararam os seus resultados com dados da literatura para enquadrar os pesticidas em escala de mobilidade. Este modelo já apresenta um elevado grau de dificuldade experimental em função do número de variáveis de entrada e apesar de serem dados empíricos, a interpretação é qualitativa permitindo uma aproximação do comportamento das substâncias estudadas, no entanto, essa ferramenta pode ser adotada como instrumento de gestão de bacias agrícolas.

Lourencetti et al (2005) compararam o resultado de diferentes modelos de avaliação do potencial de lixívia e contaminação de águas subterrâneas por

herbicidas utilizados na lavoura de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo. O resultado do potencial de lixiviação fornecido pelos diferentes métodos avaliados classificou os compostos segundo o risco que apresentam ao meio ambiente.

Os trabalhos conduzidos no Brasil são todos voltados para o impacto das monoculturas, grandes lavouras extensivas do agronegócio para a exportação, apenas recentemente, estes modelos de avaliação de risco foram empregados como base para um programa de sustentabilidade e controle ambiental em uma bacia hidrográfica característica de agricultura de subsistência em área de fragilidade ambiental situada em um estuário na Baixada Maranhense (GASPAR et al., 2005).

3 JUSTIFICATIVA, OBJETIVOS E HIPÓTESES DE TRABALHO

3.1 JUSTIFICATIVA

A adoção de práticas produtivas não sustentáveis, o tipo de uso do solo, a escolha das técnicas de cultivo e o emprego de corretivos, fertilizantes e em destaque a diversidade de moléculas de agrotóxicos, a médio e longo prazo comprometem o equilíbrio ecológico dos compartimentos solo e água afetando os mananciais e a sustentabilidade da produção agrícola. Como consequência, as fontes de água doce sofrem forte impacto não só na quantidade de água produzida, mas, principalmente, na sua qualidade e capacidade de atender às necessidades do consumo humano e do equilíbrio ecológico.

As águas do Paraíba do Sul respondem diretamente pelo abastecimento de cerca de 14 milhões de pessoas. As suas cabeceiras de drenagem na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro estão localizadas nos fragmentos florestais que formam o corredor central da Mata Atlântica no Rio de Janeiro, de grande importância para a conservação e restauração deste bioma. As nascentes e os rios desta área possuem vários pontos de captação de água para abastecimento da população da zona rural e dos centros urbanos dos municípios desta região, como é mostrado na tabela 2.

Porém, a expansão agrícola em direção às encostas florestadas ameaça os remanescentes florestais e provoca aumento da erosão do solo. Esses fatores, aliada à retirada da mata ciliar permitem o transporte de sedimento para os rios contribuindo para alteração das propriedades químicas, físicas e biológicas das

águas superficiais, e principalmente a contaminação por agroquímicos intensamente utilizados nos sistema de cultivo dominante da região.

A produção agropecuária no Município de Teresópolis no ano de 2005 foi de cerca de 83 milhões de toneladas (CIDE, 2007). Na sua grande maioria a prática adotada é o sistema tradicional de cultivo, muitas vezes é conduzida por indivíduos que não possuem consciência da necessidade da conservação do meio onde vivem, principalmente quando a prática da cultura ocorre em áreas de grande sensibilidade como as próximas às nascentes de corpos hídricos, encostas com elevada declividade e nas bordas de fragmentos florestais (BLUMEN, 2005).

Tabela 2: Sistema de abastecimento de água, segundo as Regiões de Governo Municípios e localidades do Estado do Rio de Janeiro – 2001.

| Região Serrana | Manancial | Vazão mínima (L/s) | Vazão distribuída (L/s) | Capacidade¹ atendimento (habitantes) |
|-----------------------|---------------------|---------------------------|--------------------------------|--|
| REGIÃO SERRANA | | | 596,60 | 209 004 |
| Sumidouro | Rio Paquequer | 2.000 | 20,00 | 4 996 |
| Teresópolis | Rio Preto | 2.360 | 360,00 | 129 600 |
| Albuquerque | | | 13,50 | 4 860 |
| Vargem Grande | Rio Vargem Grande | 45 | 6,20 | 2 232 |
| Venda Nova | | | 6,20 | 2 232 |
| Bonsucesso | Córrego do Campinho | 9 | 2,80 | 1 008 |

1. Capacidade = Vazão x Segundos/dia (utilizado valor per capita de 300 litros/dia para a Região Metropolitana e 200 litros/dias para as demais regiões). <http://proderj.gov.br/cide/> Acesso em 18/10/06

A avaliação da contaminação por agrotóxicos dos vegetais cultivados nesta região mostrou que 37% dos produtos examinados apresentaram contaminação, sendo 14% acima do limite máximo de resíduo permitido, destacando-se o tomate e os vegetais folhosos como o espinafre, couve, brócolis (FARIA, 2002). Além dos

agrotóxicos, o sistema de agrícola local reproduz em sua totalidade o padrão convencional de cultivo com o uso intensivo de corretivos e fertilizantes.

3. 2 OBJETIVO GERAL

A proposta deste trabalho foi avaliar a contaminação de águas superficiais decorrente de atividades agrícolas e o risco de contaminação por agroquímicos na Bacia Hidrográfica do Córrego Sujo como espaço geoambiental de demonstração do uso do solo em área de fragilidade ambiental de no domínio da Mata Atlântica, com ênfase no aporte de agrotóxicos e metais associado ao uso do solo, fertilizantes e corretivos.

3. 3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar a variação da composição das águas de diferentes setores da Bacia Hidrográfica do Córrego Sujo;
2. Pesquisar a presença de poluentes organoclorados persistentes nas águas do Parque Nacional da Serra dos Órgãos.
3. Comparar a qualidade dos meios abióticos de remanescentes de Mata Atlântica na área de influência do corredor central da Mata Atlântica na Região Serrana do Rio de Janeiro com as águas do PARNASO.
4. Comparar os resultados obtidos com a legislação ambiental e de saúde tomando como base o CONAMA 357/05 e a Portaria 518/04 do Ministério da Saúde
5. Aplicar modelos de previsão de risco de contaminação por agrotóxicos de águas superficiais como metodologia de Avaliação de Impacto Ambiental Estratégica.
6. Fornecer dados analíticos que possam auxiliar em políticas de gestão ambiental visando à preservação dos ambientes naturais.

3. 4 HIPÓTESES DE TRABALHO

Em Bacias hidrográficas rurais as técnicas não conservacionistas de cultivo, o transporte de agroquímicos para o corpo hídrico ocorre por infiltração, atingindo o lençol freático e pela drenagem superficial, em suspensão ou em solução em decorrência da erosão hídrica.

Os modelos de simulação podem ser uma ferramenta de avaliação ambiental estratégica em áreas prioritárias para preservação ambiental e monitoramento em situação de risco;

Assim como servir de instrumento para tomada de decisões em programas de controle e fiscalização de agrotóxicos que deverão constar sistemas de prioridade a fim de monitoramento.

4 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está localizada entre as coordenadas 22°15' - 22°10' S de latitude e 42°55' – 42°45' W de longitude. (UTM: 07 20000/7534000 e 0720000/7546000), situada próximo à confluência dos Rios Bengala e Frade, formadores do Rio Preto, nas Localidades de Sebastiana e Córrego Sujo, zona rural do Município de Teresópolis (Figura 1).

A Bacia Hidrográfica do Córrego Sujo possui 15,6 km de extensão e área de 52,7 km². Está situada na área de gestão do Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Piabanha, aprovado pelo Conselho Estadual de Recursos Hídricos em 13/11/2003 e instalado em 14/09/2005 com sede em Petrópolis (CEIVAP, 2007).

O Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO) foi tomado como referência da qualidade dos meios abióticos. Para isto, no decorrer deste trabalho foram determinados os parâmetros de qualidade das águas do Rio Beija-Flor e Paquequer que nascem no seu interior.

O PARNASO insere-se entre as coordenadas 22° 25' - 22° 32' S e 42° 58' – 43° 58' W. Ele foi criado em 30 de novembro de 1939 através do Decreto Lei Nº 1822 com o objetivo de proteger esse trecho de floresta, com grande diversidade de espécies endêmicas e nascentes na Serra do Mar (ROCHA 2002). Porém, o valor econômico deste manancial já era motivo de preocupação uma vez que uma fábrica de tecidos em uma propriedade nas suas cercanias queria que o seu curso de água fosse protegido, o que teria contribuído para a sua criação (DEAN, 1996).

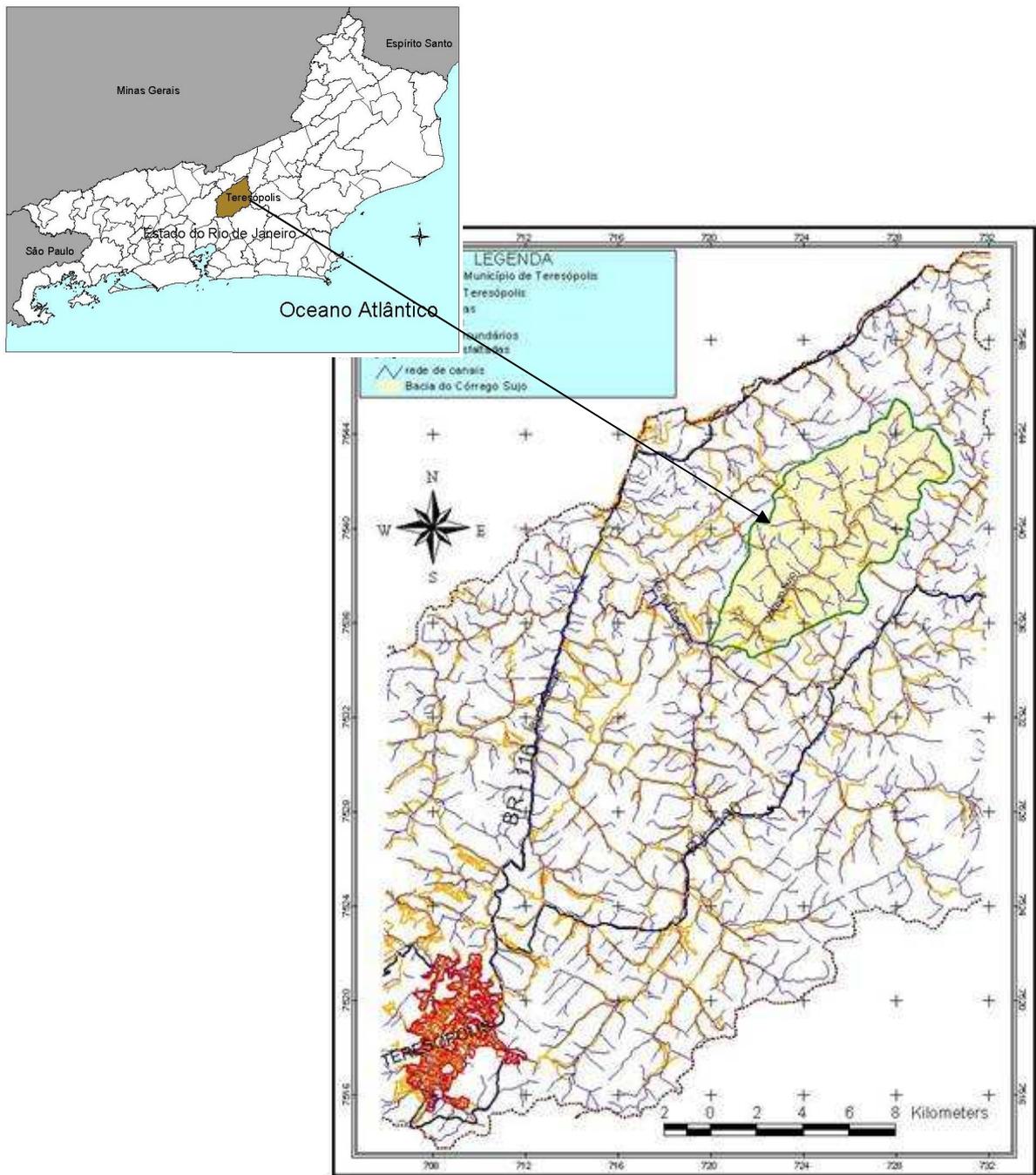


Figura 4: Localização da bacia do Córrego Sujo

O PARNASO, como é conhecido, preserva uma grande reserva do bioma Mata Atlântica, com 10.527 hectares de área e abrange quatro municípios: Teresópolis, Petrópolis, Magé e Guapimirim. Em sua sede em Teresópolis é possível encontrar um vasto acervo de trabalhos científicos sobre a sua rica diversidade biológica. Porém, estudos sistemáticos sobre a qualidade de seus meios abióticos

são poucos e principalmente sobre a qualidade de suas águas que foram tomadas como referência de estado natural que se deseja manter.

Originalmente 100% da área de Teresópolis era coberta de Floresta Atlântica hoje restam apenas 32%, preservada em unidade de conservação de administração pública que constitui o Mosaico da Mata Atlântica Central Fluminense que inclui 22 unidades de conservação. Sendo 5 UC federais, 7 estaduais, 6 municipais e 4 reservas particulares (Quadro 12).

Quadro 12: Fragmentos protegidos de Mata Atlântica no Município de Teresópolis

| Nome | Categoria | Área (ha) | Criação |
|---|---------------------------------|------------------|----------------------------------|
| Área de proteção ambiental da floresta do Jacarandá | Unidade de uso Sustentável | 2.700 | Decreto Lei nº 8.280 - 23/07/85 |
| Área de proteção ambiental da bacia do Rio dos Frades | Unidade de uso Sustentável | 7.500 | Decreto Lei nº 1.755 - 27/11/99 |
| Parque Nacional da Serra dos Órgãos | Unidade de conservação integral | 11.000 | Decreto Lei nº 1.822 - 30/11/39 |
| Parque Estadual dos Três Picos | Unidade de conservação integral | 46.350 | Decreto Lei nº 31.343 - 06/06/02 |

CIDE, 2007

A proposta de abrangência do Mosaico da Mata Atlântica Central Fluminense engloba as áreas das UC e uma faixa de 10 km no entorno de todas elas, protegendo áreas em bacias hidrográficas como a da Baía de Guanabara e a do Rio Paraíba do Sul, que drena áreas da parte superior do Mosaico (BRASIL, 2007b).

A Bacia do Córrego Sujo se insere na área de influência do corredor central da Mata Atlântica cujo objetivo é garantir a conectividade das áreas preservadas da Serra dos Órgãos, apontada pelo Ministério do Meio Ambiente como uma das cinco áreas de extrema relevância para conservação da Reserva da Biosfera da Mata Atlântica. No entanto, o tipo ocupação do solo e a urbanização desordenada em função da atividade agrícola, ameaçam os remanescentes florestais desta bacia.

4.1 CLIMA

Os dados históricos de precipitação e temperatura dos Municípios de Teresópolis e Nova Friburgo foram cedidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia, Sexto Distrito – RJ. A estação meteorológica de Teresópolis está a 874 m de altitude e 22° 25' S/ 42° 58' W e a de Nova Friburgo está localizada a 846 m e 22° 15' S/ 42° 31' W. A região está inserida no domínio morfoclimático Tropical Atlântico. O clima é tropical úmido, com média anual variando de 13° a 23° C (atingindo valores de 38 °C a 5 °C negativos nas partes mais altas). A variação pluviométrica é de 1.250 a 3.600 mm/ano, com concentração de chuvas no verão (dezembro a março) e período de seca no inverno (junho a agosto).

4.2 PAISAGEM E SOLO

A região apresenta relevo fortemente ondulado característico do domínio morfoclimático denominado “mares de morros” (ÁLVARES, 1996), com escarpas íngremes e solos aluviais, Cambissolos, Cambissolos húmicos, latossolos vermelhos, latossolos vermelho-amarelos e solos podizólicos, segundo classificação Projetos Radam Brasil (RADAMBRASIL, 1983) e Projeto Rio de Janeiro (CPRM, 2000).

4.3 USO E OCUPAÇÃO DO SOLO

O uso do solo é predominantemente agrícola caracterizado por pequenas propriedades rurais onde são cultivadas espécies de ciclo curto e citros com uso intenso de insumos agrícolas e mão-de-obra familiar. Os produtos são cultivados em fundos de vale, seguindo o curso dos córregos, de onde é retirada a água para a irrigação. Os pastos ocupam as encostas dos morros e em algumas áreas, o pasto abandonado apresenta vegetação secundária encravados na matriz agrícola. Os fragmentos florestais ocupam o alto dos divisores de bacias, alguns com cobertura vegetal em adiantado estágio de regeneração sendo possível identificar áreas naturais de Floresta Atlântica, do tipo Floresta Ombrófila Densa Montana. As nascentes situadas em vários destes remanescentes são usadas para a captação de água para abastecimento doméstico.

4. 4 DESCRIÇÃO DAS ÁREAS AMOSTRADAS

4. 4.1 Áreas de controle

Os pontos monitorados nas áreas de preservação ambiental considerados como referência do estado natural das águas dos fragmentos de Mata Atlântica estão descritos no quadro 13.

Quadro 13: Pontos de coleta no Parque Estadual dos Três Picos e PARNASO

| Local | Latitude | Longitude | Coleta (mês/ano) |
|----------------|---------------|-----------------|----------------------------|
| Rio Penitentes | 22° 27' 41" S | 42° 58' 02,9" W | 03/04 e 05/04 |
| Rio Beija-Flor | 22° 27' 03" S | 43° 00' 02,7" W | 03/04, 05/04, 10/05, 12/05 |
| Rio Paquequer | 22° 26' 52"S | 42° 59' 14,0" W | |

PIRES,2005

4. 4. 2 Fazenda David

Esta área está situada na localidade de Sebastiana, próxima a localidade do Córrego Sujo. Duas propriedades se destacam pelo tipo de uso do solo, um produz hortaliça e a outra, além da atividade agrícola, possui pequeno rebanho para a produção de leite. O monitoramento nesta área ocorreu em virtude da presença de dois fragmentos de tamanho intermediário, F2 com 8 ha, no sítio David (hortaliça) e F3 com 23 ha, no sítio Waldemar (hortaliças e gado), com distância de 150 m entre eles, cujas nascentes também são usadas para abastecimento doméstico e agrícola.

4. 4. 3 Bacia Hidrográfica do Córrego Sujo

A bacia hidrográfica do Córrego Sujo possui área de 52,73 km², nove sub-bacias, todas com intensa atividade agrícola ao redor de fragmentos florestais. Para este trabalho três sub-bacias foram selecionadas por apresentar características interessantes em relação à presença de fragmentos em bom estado de conservação e nascentes com fluxo de água permanente, pequeno número de ocupantes, representatividade do sistema produtivo local e aspectos favoráveis para a

modelagem de experimentos e monitoramento. Na Figura 5 é apresentado o mapa de uso do solo da Bacia do Córrego Sujo.

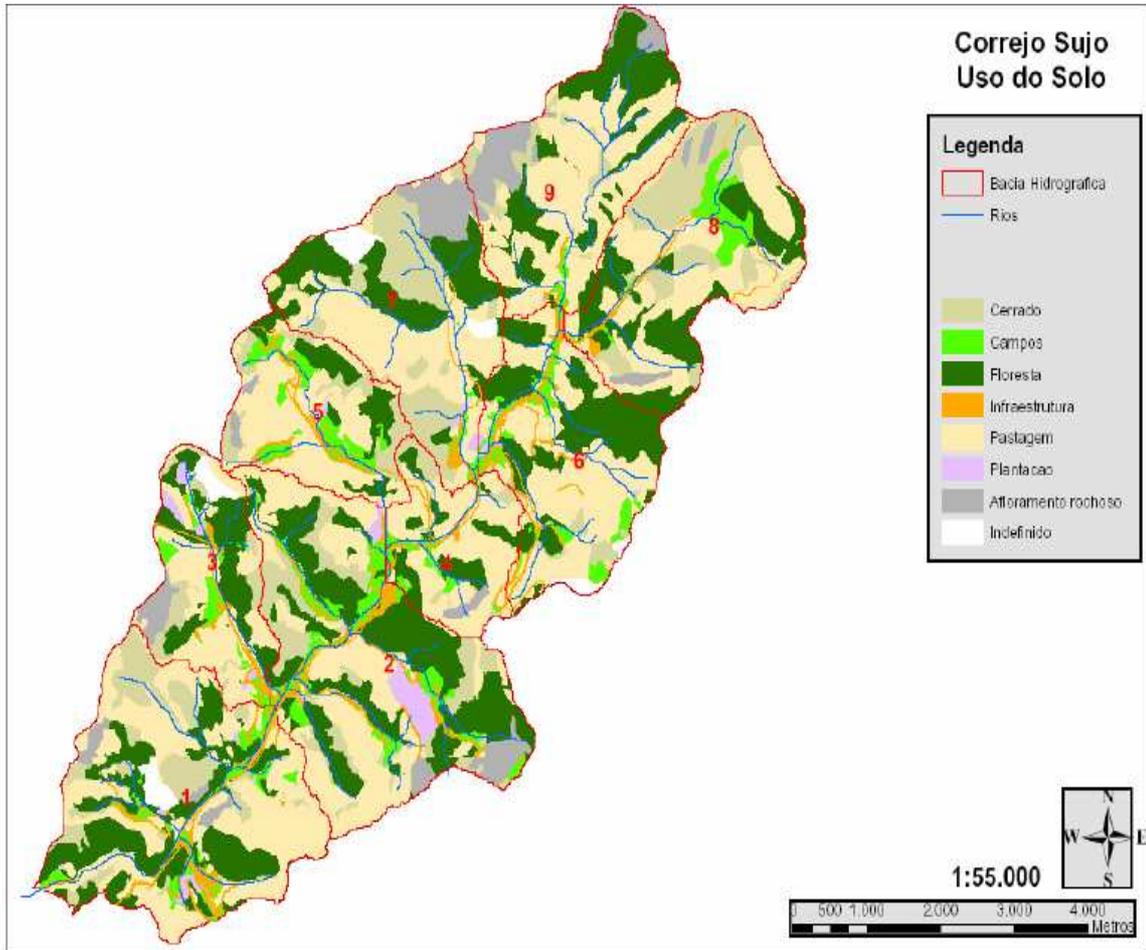


Figura 5: Mapa do uso do solo da Bacia Hidrográfica do Córrego Sujo (BLUMEN, 2005).

4. 4.3.1 Sub-Bacia 9 – “Fazenda São Luís”

Cabeceira do eixo central da bacia de drenagem. Apesar da transformação da área em pastagem, vários fragmentos são conservados e cercados para impedir a entrada do gado e a contaminação das nascentes, destacando-se a manutenção da mata ciliar ao longo do curso do rio no interior da propriedade.

4. 4.3.2 Sub-bacia 8 – “JAPONÊS”

A área está ocupada por famílias de meeiros em sistema de produção convencional. Pode-se facilmente verificar a existência de diferentes pontos onde a água aflora de forma difusa. Diversos córregos fluem pela encosta íngreme até o fundo do vale chegando ao um canal central que forma o “Eixo Leste” da bacia.

4. 4.3.3 Sub-Bacia 7 – “Roberto Selig”

Localizada no eixo adjacente oeste da bacia de drenagem a 870 m de altitude. Os pontos de amostragem estão situados basicamente em duas propriedades. A primeira apresenta histórico de preservação ambiental com um fragmento florestado em estágio sucessional avançado e sistema agroflorestal destacando-se a permacultura de cítricos. A outra área segue fielmente os sistemas de produção da grande parte das propriedades existentes na região: Olericultura convencional irrigada com bombas aspersoras na área de inundação do rio, em encostas com declividade superior a 12 grau e pastagem com interface com os fragmentos florestais.

Devido apresentação desta diversidade de situações de usos do solo em uma área medindo aproximadamente 3 (três) hectares (30.000 m²), esta bacia foi adotada como bacia experimental e passou a ser sistematicamente monitorada.

Nesta sub-bacia foram instalados termômetros de máximas e mínimas diárias e pluviômetro com objetivo de mensurar o regime de chuva da área. Estes instrumentos foram instalados junto às parcelas hidroerosivas do tipo Gerlack em quatro diferentes áreas: pastagem, floresta secundária (jovem), permacultura ou agro silvicultura de cítrus e a agricultura convencional de hortaliças, segundo metodologia utilizada pelo Laboratório de GeoHidroEcologia nos estudo de processo hidroerosivo em encostas (COELHO NETO, 2003).

As leituras de campo foram realizadas por moradores do local segundo orientação do Laboratório de GeoHidroEcologia.

4. 4.3.4 Exudório da Bacia do Córrego Sujo

É a primeira bacia contribuinte do Rio Preto, situado logo após a confluência dos Rios Bengala e Rio dos Frades a uma altitude de 780 m. Até 2006 esta área era ocupada por cultivo convencional de hortaliças e pastagens.

A figura 6 apresenta um mapa da hidrologia dos pontos de amostragem descritos na tabela 3, com as respectivas coordenadas geográficas e códigos de identificação.

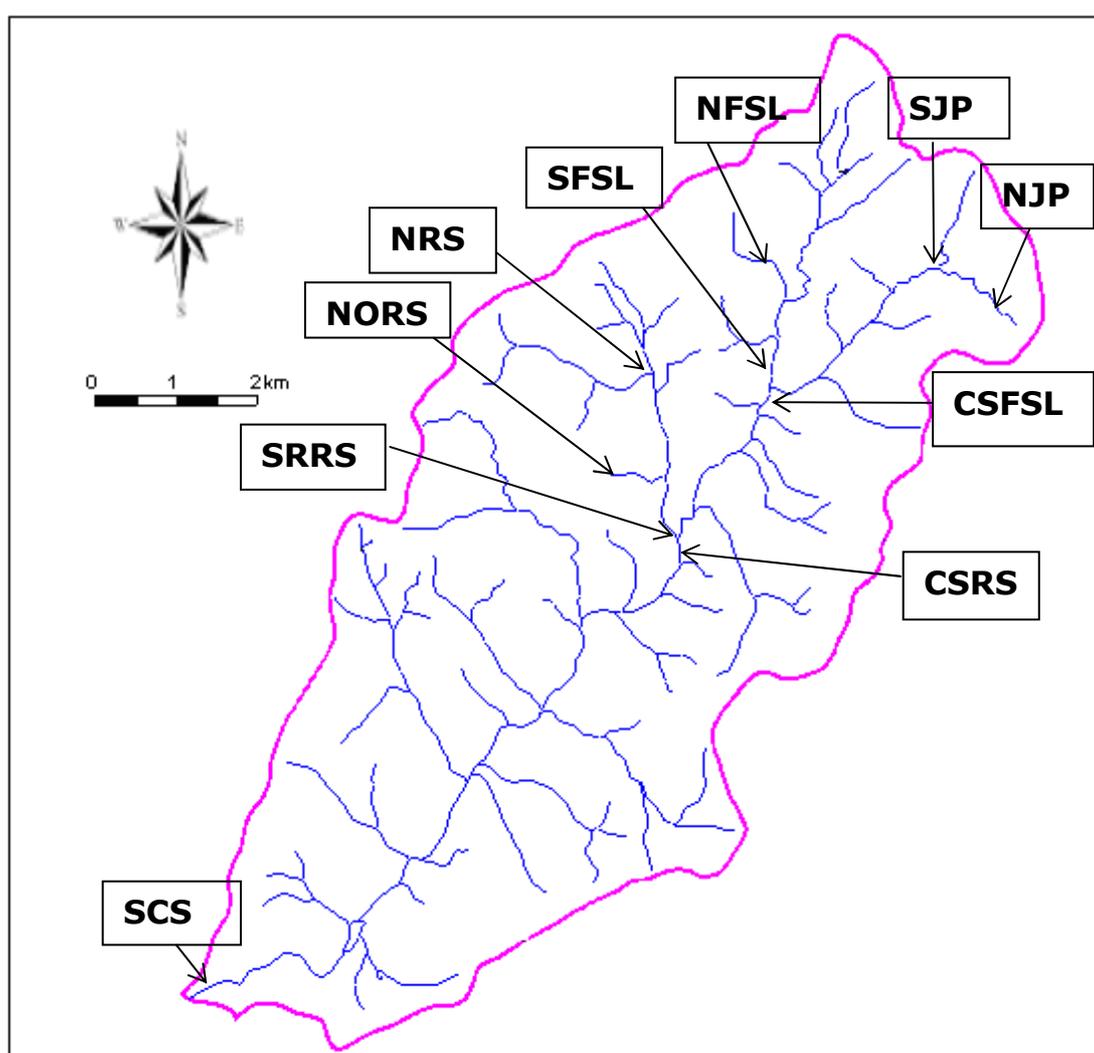


Figura 6: Mapa da Bacia Hidrográfica do Córrego Sujo com a indicação dos pontos de amostragem

Tabela 3: Identificação dos pontos de amostragem, georeferenciados por GPS (Global Position System) dos pontos de coleta, utilizando o Datum WGS84.

| COORDENADAS | IDENTIFICAÇÃO | CÓDIGO |
|--------------------|---|---------------|
| 0718938 / 7533774 | Nascente fragmento F2/ David | NDF2 |
| 0718867 / 7533545 | Lagoa de Irrigação David | IRD |
| 0718950 / 7533774 | Nascente fragmento F3/David | NDF3 |
| 0719600 / 7533124 | Saída microbacia Fazenda David | SD |
| 0729835 / 7542546 | Nascente sub-bacia 8 - Japonês | NJP |
| 0729181 / 7542964 | Saída sub-bacia 8 - Japonês | SJP |
| 0727224 / 7542980 | Nascente sub-bacia 9 - Fazenda São Luís | NFSL |
| 0727153 / 7541599 | Córrego Sujo jusante Sub-bacia 9 – F. S. Luís | CSFSL |
| 0725665 / 7541813 | Nascente sub-bacia 7 – Roberto Selig | NRS |
| 0725770 / 7540610 | Nascente Orgânica sub-bacia 7 - RS | NORS |
| 0725770 / 7540610 | Montante sistema agroflorestal - RS | Pt1RS |
| 0725847 / 7540019 | Saída sub-bacia 7 - RS | Pt2RS |
| 0725993 / 7539792 | Córrego Sujo jusante Saída sub-bacia 7 - RS | CSRS |
| 0720178 / 7535148 | Exudório Córrego Sujo | SCS |

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 CLASSIFICAÇÃO DO SOLO

As amostras de solo foram obtidas através de furo de trados e em cortes de estradas. As análises físicas foram realizadas no Laboratório de Geografia Física da UFRJ, descrita em Barreto 2005 e as análises químicas utilizadas para subsidiar a classificação das amostras de solo foram realizadas no Laboratório de Física do Solo, Gênese e Classificação do Solo da UFRRJ – Instituto de Agronomia, Departamento de Solos descritas em Souza (2002) segundo a metodologia recomendada pela EMBRAPA Solos (1999).

5.2 PARÂMETROS DE ENQUADRAMENTO E CLASSIFICAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS

Em seu Artigo 41 o CONAMA 357/05 preconiza que os métodos de coleta e de análises de águas são os especificados em normas técnicas cientificamente reconhecidas.

Neste trabalho, os procedimentos analíticos seguiram as metodologias analíticas segundo as especificações da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) e as que constam no Art. 17 e seu § 3º da Portaria Nº 518/MS de 25/3/2004, que estabelece a edição mais recente da publicação Standard Methods for Water and Wastewater, de autoria das instituições American Public Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) e Water

Environmental Federation (WEF) (CLESCERI, 1998), ou das normas publicadas pela ISSO (International Standardization Organization) como procedimentos reconhecidos para fins de avaliação da qualidade das águas. Com o objetivo de garantir a rastreabilidade dos resultados, os dados primários de cada coleta foram anotados em fichas de campo conforme procedimento padrão de qualidade adotado no LABMA/INT.

Os parâmetros adotados como indicadores da qualidade das águas do Córrego Sujo estão listados na tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros físicos e químicos para o enquadramento das águas para Classe I, segundo CONAMA N° 357/05.

| PARÂMETROS | VMP* | PARÂMETROS | VMP* |
|--|---------|---|---------|
| Temperatura ¹ (°C) | | Compostos Organoclorados Persistentes ($\mu\text{g.L}^{-1}$) | |
| pH | 6,0-9,0 | α -HCH + β -HCH | 0,0065 |
| Turbidez (UNT) | 40 | Lindano | 0,02 |
| Condutividade | | Alacloro | 20 |
| Oxigênio Dissolvido (mg L^{-1}) | 6,0 | Heptacloro | 0,01 |
| Sólidos Dissolvidos (mg L^{-1}) | 500 | Metalocloro | 10 |
| Cátions (mg L^{-1}): | | Aldrin + Dieldrin | 0,005 |
| Alumínio | 0,1 | 2,4-DDE | |
| Bário | 0,7 | (α - + β - + sulfato) Endossulfan | 0,056 |
| Cádmio | 0,001 | 2,4-DDD | |
| Cobre | 0,009 | Endrin | 0,004 |
| Ferro | 0,3 | 2,4 DDT | |
| Manganês | 0,1 | $\Sigma(4,4 \text{ DDT}, 4,4\text{-DDE}, 4,4 \text{ DDD})$ | 0,002 |
| Níquel | 0,025 | Agrotóxicos Organofosforados: | |
| Chumbo | 0,01 | Diclorvós | |
| Zinco | 0,18 | Diazinon | |
| Ânions (mg.L^{-1}): | | Metil-paration | 0,04 |
| Cloreto | 250 | Fenitroion | |
| Fluoreto | 1,4 | Malation | 0,1 |
| Fosfato (Fósforo total) | 0,1 | Clorpirifos | |
| Nitrato | 10 | Fentoato | |
| Nitrito | 1,0 | <i>Escherichia coli</i> ou coliformes Termotolerantes | ausente |
| Sulfato | 250 | | |

VMP – Valor Máximo Permitido

5.3 PADRÕES E REAGENTES

Foram utilizados padrões certificados do Laboratório Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Alemanha de α -HCH, β -HCH, lindano, alacloro, heptacloro, metolacloro, aldrin, dieldrin, endrin, α e β -endosulfan, 4,4' DDT, 4,4' DDD, 4,4' DDE, 2,4' DDT, 2,4' DDD e 2,4' DDE, e os organofosforados Diclorvós, Diazinon, Metil-paration, Fenitrotion, Malation, Clorpirifos e Fentoato (pureza > 96 %). A mistura Tetracloro-m-xileno e Decacloro-bifenil ($200 \mu\text{g mL}^{-1}$ de cada componente em acetona) foram utilizados como controle ou “surrogate” na etapa de recuperação e validação do método. Os solventes, grau resíduo de pesticida, hexano, acetona, diclorometano e metanol utilizados foram adquiridos da TEDIABrasil.

No Anexo II, estão a nomenclatura IUPAC, as propriedades físico-químicas e estruturas químicas dos poluentes orgânicos persistentes e agrotóxicos pesquisados neste trabalho.

5.4 METODOLOGIA ANALÍTICA

Foram utilizadas sondas de campo para as medidas de pH, (MEGA E, pH) equipado com *Eletrodo (DIGIMED)*, condutividade (*DIGIMED*), Oxigênio Dissolvido (*Oxímetro ALFAKIT Modelo AT110*) e turbidez (*Foto-colorímetro La Motte, Modelo Smart*).

Todo material, vidraria, frascos de polipropileno e garrafas de vidro para determinação de OCs usado neste estudo foram descontaminados com detergente neutro, EXTRAN® (Merck). As amostras para a determinação de OPs foram coletadas em sacos de polipropileno, NASCO®, com capacidade de 540 mL. Os frascos de polipropileno para determinação de cátions foram descontaminados com solução de ácido nítrico 10%.

As amostras para as análises químicas foram imediatamente refrigeradas, transportadas para o laboratório e mantidas a 4°C até o momento das análises.

5. 4. 1 Determinação de cátions e ânions

As amostras para a determinação dos constituintes iônicos foram coletadas em frascos de polipropileno e filtradas imediatamente com membrana 0,45 μm de diâmetro de poro. Para a dosagem de cátions, uma alíquota de cerca de 20 mL foi acidificada com ácido nítrico para a determinação de elementos traços por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry), JOBIN YVON MODEL ULTIMA-2 Departamento de Geoquímica do Instituto de Química da UFF. As determinações dos cátions foram realizadas segundo método que determina simultaneamente 13 elementos.

As determinações de ânions foram realizadas por Cromatografia de íons no Laboratório de Desenvolvimento Analítico do Departamento de Química Analítica do IQ/UFRJ. Foi utilizado o Cromatógrafo DIONEX Íon Analyzer Modelo DX-100, coluna AS-9 HC da Dionex; volume de injeção: 25 μL , fase móvel: de Carbonato de sódio 9 mM, fluxo de 1 mL min⁻¹.

Em todos os procedimentos foi utilizada água grau reagente 18,5 M Ω cm⁻¹. (ultra-pura) obtida por osmose reversa em purificador Ultra Pure Water USF Elga.

5. 4. 2 Determinação dos contaminantes orgânicos

A pesquisa dos poluentes orgânicos persistentes e agrotóxicos foi baseada nos métodos EPA 3535A que descreve a extração multirresíduos em fase sólida, utilizando discos de Octadecil (C₁₈), 500 mg, poros de 0,45 μm , 47 mm de diâmetro, J. T. Baker e SUPELCO, em conjunto de filtração a vácuo em vidro de borossilicato.

Para a extração em fase sólida (SPE) os discos de Octadecil (C₁₈), foram acondicionados no conjunto de filtração a vácuo e todo o conjunto foi descontaminado sucessivamente com diclorometano e acetona. Após total remoção dos solventes, a membrana foi condicionada com metanol e água, grau resíduo, para troca de seletividade da membrana. Então a amostra (1L) foi vertida e mantida, sob vácuo, percolando a membrana a uma vazão de cerca de 100 mL min⁻¹. Após

toda a amostra ser percolada, o conjunto foi deixado secar sob vácuo por pelo menos 30 minutos para a completa remoção da água e secagem do disco.

Para a eluição dos agrotóxicos, um tubo coletor foi adaptado ao conjunto de extração e novamente procedeu-se a troca de seletividade da fase estacionária uma vez que os solventes de eluição são de natureza apolar. O disco foi condicionado com acetona e a eluição dos agrotóxicos foi feita com acetato de etila para a extração multirresíduo dos compostos organoclorados e organofosforado ou hexano quando foi pesquisados apenas os poluentes organoclorados persistentes (OCs).

Após a eluição foi adicionado sulfato de sódio anidro, previamente descontaminado em mufla a 600°C por 4h, para absorção de vestígios de água, que caso permaneçam no extrato irá danificar a coluna cromatográfica. Em seguida o extrato foi concentrado até o volume final de aproximadamente 1 mL em evaporador rotativo a vácuo e banho-maria com temperatura máxima de 40°C. O concentrado foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 10 mL e completado o volume no momento das determinações cromatográficas.

No caso das amostras de alta turbidez foi empregado o método de extração Líquido-Líquido. Neste método, a amostra de água (1L) é extraída em um funil de separação de 2 L com diclorometano é baseado na partição entre dois líquidos imiscíveis. A extração com diclorometano foi realizada em três etapas sucessivas obtendo-se um extrato total de aproximadamente 180 mL. Após a adição de sulfato de sódio anidro ao extrato este foi concentrado a aproximadamente 3 mL. Em seguida foi adicionado acetato de etila e novamente o extrato concentrado a aproximadamente 3 mL, repetindo-se esta etapa por duas vezes para completa remoção do diclorometano, uma vez que será empregado o detetor de captura de elétrons altamente sensível a compostos halogenados. O concentrado foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 10 mL.

As determinações cromatográficas foram baseadas nos métodos 8141 B e 8081 B que descrevem os procedimentos para a determinação multiresíduos de OPs e OCs em água através de cromatografia em fase gasosa com detectores seletivos, fotométrico de chama (FPD) e nitrogênio fósforo (NPD) para os OPs e detector de captura de elétrons para os OCs (EPA, 2000 e 1998).

Foram preparadas soluções estoque de cada agrotóxico organoclorados: α -HCH, β -HCH, lindano, alacloro, heptacloro, metolacloro, aldrin, dieldrin, endrin, alfa e beta endosulfan, 4,4' DDT, 4,4' DDD, 4,4' DDE, 2,4' DDT, 2,4' DDD, 2,4' DDE e organofosforados: Diclorvós, Diazinon, Metil-paration, Fenitrothion, Malation, Clorpirifós, fentoato na concentração de 1 mg L^{-1} , em acetona grau ECD a partir dos padrões certificados. A partir desta solução foram preparadas soluções de trabalho para o preparo de soluções multicomponentes em diversas concentrações em hexano ou acetato de etila, para construção das curvas de calibração e para fortificar as amostras (testes de recuperação).

O padrão de controle ou “surrogate²” utilizado como padrão interno e traçador para os testes de recuperação do OCs foi a mistura Tetracloro-m xileno e Decaclorobifenil (200 mg L^{-1} de cada componente em acetona). Foi preparada uma solução estoque na concentração de 2 mg L^{-1} e a partir desta uma solução de trabalho de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, da mesma ordem de grandeza dos agrotóxicos determinados.

Foram utilizados os cromatógrafos a gás SHIMADZU GC-17A com os detectores de captura de elétrons, ECD-17 para a determinação dos compostos organoclorados (Tabela 5) e fotométrico de chama, FPD para a determinação dos agrotóxicos organofosforados (Tabela 6) segundo método da US-EPA e validado no Laboratório de Meio Ambiente do Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

Tabela 5: Condições cromatográficas para a análise de POPs e OCs.

| | |
|-------------------------|--|
| Coluna 1 | DB-5 (5% fenil - 95% dimetilpolisiloxano) 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm |
| Gás de arraste | Hidrogênio |
| Fluxo da coluna | 2,4 mL/ min. |
| Gás make up | Nitrogênio |
| Temperatura do injetor | 250 °C |
| Temperatura do DCE | 320 °C |
| Programa de temperatura | 75-210 °C (50 °C/min); 210-216 °C (0,7°C/min); 216-280 °C, (21 °C/min); 280-300 °C (°C/min) |
| Volume de injeção | 1 μL |
| Modo de injeção | Splitless |

² “Surrogate” ou padrão de controle: Da mesma forma que o padrão interno, é um composto orgânico incomum na natureza ou na amostra em análise, mas a química e fisicamente semelhante aos analitos. O “surrogate” não é usado como referência para os cálculos, ele é adicionado no início de procedimentos analíticos complexos (geralmente com extrações) e seu resultado serve como indicativo da eficiência (ou de perdas) destes processos.

Tabela 6: Condições cromatográficas para a análise de OPs.

| | |
|-------------------------|--|
| Analitos | Agrotóxicos organofosforados |
| Coluna | DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) |
| Gás de arraste | Hidrogênio |
| Fluxo da coluna | 1,86 mL/ min. |
| Gás make up | Nitrogênio |
| Fluxo total | 42 mL/ min. |
| Pressão na coluna | 77 KPa |
| Velocidade linear | 49,2 cm/ s |
| Temperatura do injetor | 250 °C |
| Detector | DFC |
| Temperatura do detector | 280 °C e 200 °C |
| Temperatura inicial | 65 °C (1min.) |
| Programa de temperatura | 65 – 150 °C (5 °C/min); 150-180 °C (30 °C/min); 180-250 °C (5 °C/min) |
| Temperatura final | 250 °C (2 min) |
| Tempo de corrida | 35 min. |
| Volume de injeção | 2 µL |
| Modo de injeção | Splitless |

As determinações cromatográficas de compostos organofosforados nas amostras coletadas em junho/05, dezembro/05 foram realizadas no Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos da EMBRAPA Agroindústria de Alimentos.

Os extratos obtidos no INT foram enviados para a determinação cromatográfica no cromatógrafo a gás TRACE Serie 200, fabricado pela Thermo, equipado com o detector Nitrogênio - Fósforo (NPD) e cujas condições cromatográficas estão listadas na Tabela 7.

Tabela 7: Condições cromatográficas para a análise de OPs no Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos da EMBRAPA Agroindústria de Alimentos.

| | |
|------------------------|---|
| Coluna | DB-1701 (14% cianopropil-fenil-86% dimetil polisiloxano) 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm |
| Gás de arraste | Hidrogênio |
| Fluxo da coluna | 1,1 mL/ min. |
| Fluxo total | 20 mL/ min. |
| Gás make up | Nitrogênio |
| Temperatura do injetor | 225 °C |
| Temperatura do NPD | 300 °C |

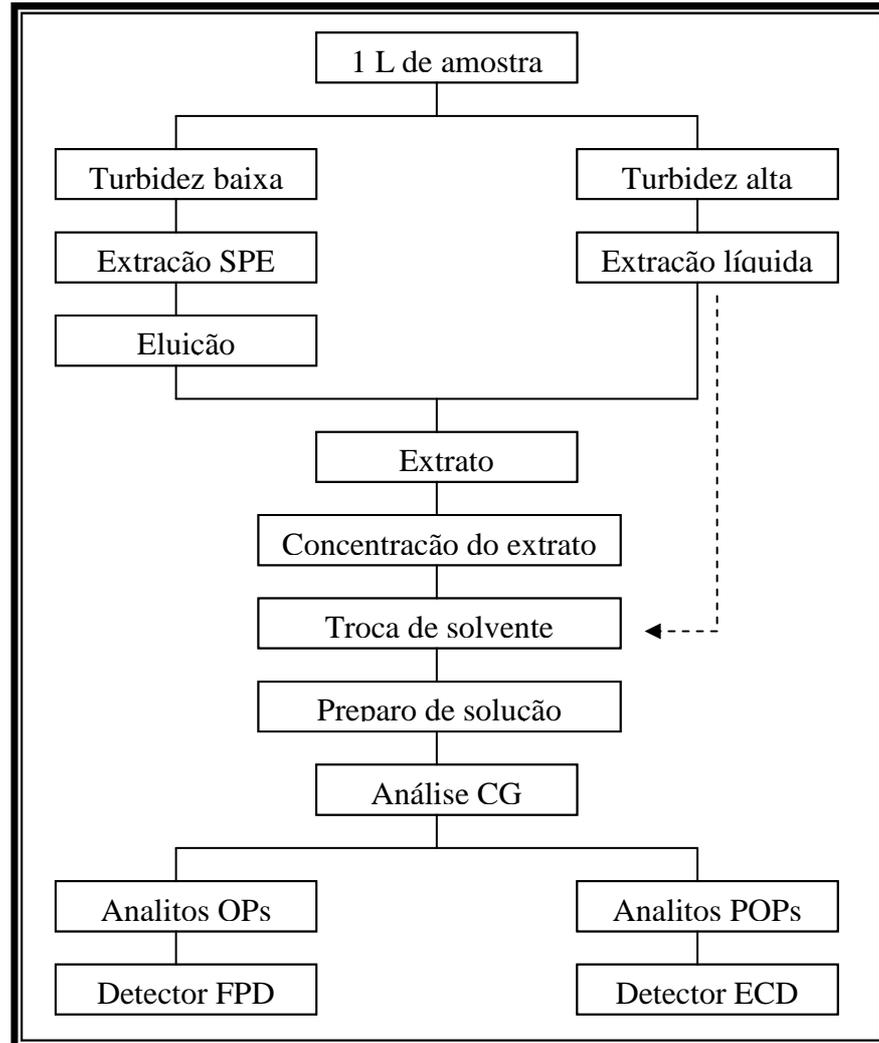
| | |
|-------------------------|---|
| Programa de temperatura | 50 – 130 °C (25 °C/min); 130 - 250 °C (5 °C/min); |
| Temperatura final | 250 °C (10 min) |
| Tempo de corrida | 30 min. |
| Volume de injeção | 2,6 µL |
| Modo de injeção | Splitless |

Foram utilizadas duas colunas na pesquisa dos agrotóxicos. A primeira, chamada coluna analítica foi usada para identificação, determinação dos limites de detecção e quantificação, cujas condições foram descritas na tabela 6. A segunda, com diferente seletividade utilizada para a confirmação dos compostos pesquisados pela comparação com a mistura dos padrões devidamente identificados nas mesmas condições cromatográficas (Tabela 8).

Tabela 8: Condições cromatográficas para a análise de POPs e OCs, coluna de “confirmação”.

| | |
|-------------------------|---|
| Coluna 2 | DB-17 (50% fenil - 50% dimetilpolisiloxano) 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm |
| Gás de arraste | Hidrogênio |
| Fluxo na coluna | 7 mL/min |
| Gás make up | Nitrogênio |
| Vazão total | 141 mL/min |
| Temperatura do injetor | 250 °C |
| Temperatura do DCE | 320 °C |
| Programa de temperatura | 75-150°C (30 °C/min); 150-210 °C (10 °C/min); 210-216 (0,7 °C/min); 216- 280°C (64°C/min). |
| Volume de injeção | 1 µL |
| Modo de injeção | Splitless |

O esquema da figura 7 resume o procedimento da pesquisa dos contaminantes orgânicos em amostras de água superficial adotado neste trabalho.



Adaptado de Fernandes, 2005

Figura 7: Fluxograma simplificado da determinação de agrotóxicos.

5. 5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

O estudo de impactos ambientais normalmente envolve um número elevado de dados devido à grande variabilidade espacial e temporal das amostras e compartimentos estudados, além disso, é necessário identificar e explicar as interações entre os diversos parâmetros físicos e químicos inerentes ao sistema estudado. Geralmente, grande parte da variância dos dados obtidos é explicada por uma fração das informações contidas na amostra, relevantes para a descrição dos processos observados.

A contaminação difusa é um exemplo de problema de natureza multivariada caracterizada pelo potencial mobilidade dos poluentes entre (e intra) compartimentos ambientais.

A análise multivariada aplicada na avaliação da qualidade das águas de uma BH permite uma abordagem integrada de um grande banco de dados, a partir do monitoramento do solo e dos corpos hídricos que drenam esta unidade geoambiental de estudo. Em se tratando de contaminação hídrica, o solo é o principal veículo para o transporte de poluentes, através da erosão causada tanto por escoamento superficial, quanto por subsuperficial (EINAX, 1997).

A análise de componentes principais e de agrupamento hierárquico são métodos matemáticos de análise multivariada, complementares à análise estatística de dados, e se tornaram ferramentas fundamentais para compreensão das relações de causa e efeito em estudos ambientais (VALENTIN, 2000).

5. 5.1 Análise de Componentes Principais – ACP

O objetivo desta técnica é identificar, interpretar relações complexas e determinar as suas causas entre um conjunto de amostras (objetos) descritas através de suas propriedades (variáveis).

Os dados originais são descritos por uma matriz (X) de dados dos objetos *versus* as variáveis (m,n), entendendo-se como variáveis os atributos, propriedades ou parâmetros físico-químicos relacionados a cada objeto.

Cada objeto possui uma coordenada no espaço, que na análise multivariada é representada pela condição n-dimensional, e é descrito pelas combinações e pelos relacionamentos entre as n-variáveis originais (matrizes de covariância e correlação). As n-variáveis originais geram, através de combinações lineares, n componentes principais (CP) que são novos eixos perpendiculares, ordenados a partir da máxima variância, ou seja, o vetor componente principal 1 detém as informações que explica a maior variância da matriz de dados, e assim por diante, definindo-se a importância relativa das variáveis originais. Através de operações matriciais \mathbf{X} (coordenadas originais das amostras) são reescritas em outro sistema de eixo (CP) onde as relações relevantes para análise de dados são destacadas (EINAX, 1997).

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_{11} \dots x_{1n} \\ \vdots \\ x_{m1} \dots x_{mn} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} \dots a_{1n} \\ \vdots \\ a_{m1} \dots a_{mn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_{11} \dots f_{1n} \\ \vdots \\ f_{m1} \dots f_{mn} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{X} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{F}$$

Onde a matriz A descreve a proporção, ou peso (“load”) da variância total explicada por cada variável em cada novo eixo fatorial, CP, e a matriz F é o coeficiente de cada variável x, descreve o eixo fatorial (coeficiente da curva de regressão linear). Assim F ordena quantitativamente a contribuição das variáveis originais em cada CP.

Graficamente, cada amostra é representada em um plano cujos eixos são os componentes e a posição é determinada pelos pesos “loading” de cada variável que descreve o vetor CP (Figura 8).

5. 5.2 Análise de agrupamento ou de conglomerado

Tem a finalidade de reunir, por algum critério de classificação, as unidades amostrais e as variáveis em grupos, de tal forma que exista uma hierarquia de similaridade. Esta técnica envolve basicamente duas etapas, a estimativa da similaridade e a formação de grupos.

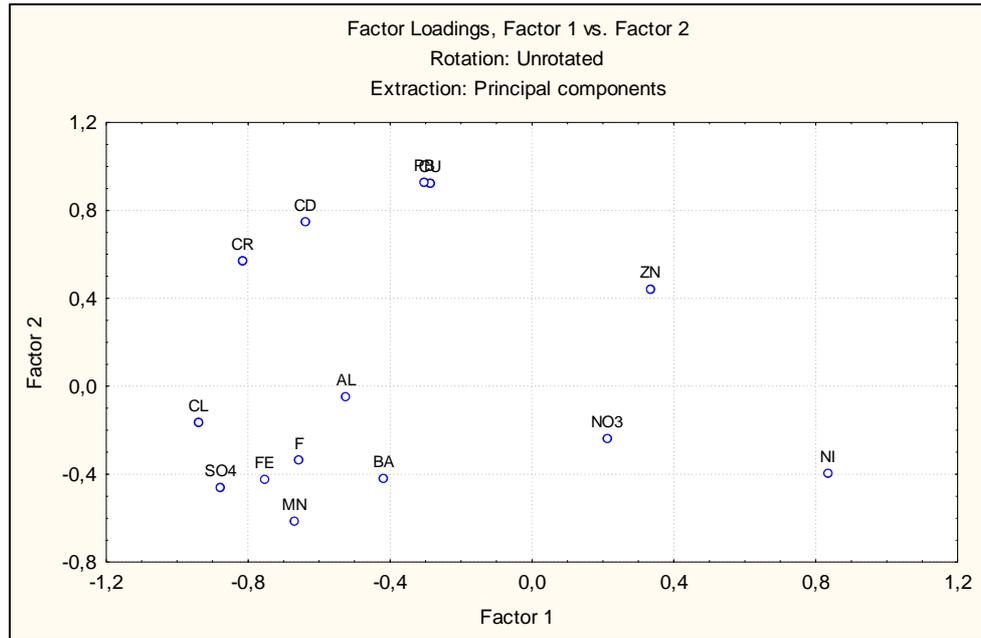


Figura 8: Exemplo da Análise de componentes principais para um conjunto de variáveis.

Os elementos amostrais da matriz X possuem similaridades, ou “dissimilaridades”, que podem ser quantificadas, quanto menor o seu valor, mais similares são os elementos comparados. A distância Euclidiana é a medida de similaridade mais simples, pois é baseada na distância geométrica entre os vetores que descrevem os objetos (Teorema de Pitágoras).

Diferentes métodos de agrupamento podem ser utilizados (VALENTIN, 2000). O mais empregado é o método de Ward ou da variação mínima, baseado na soma do quadrado da distância Euclidiana de cada elemento amostral. Em cada passo do algoritmo de agrupamento, os dois grupos que minimizam a distância são combinados (MINGOTI, 2005).

Com isto vários grupos são formados e a fusão entre eles seguirá a mesma regra de similaridade, em ordem decrescente, até o retorno da condição inicial de um só grupo. Este processo é mais bem visualizado por um gráfico de dendograma ou agrupamento, “cluster” (Figura 9).

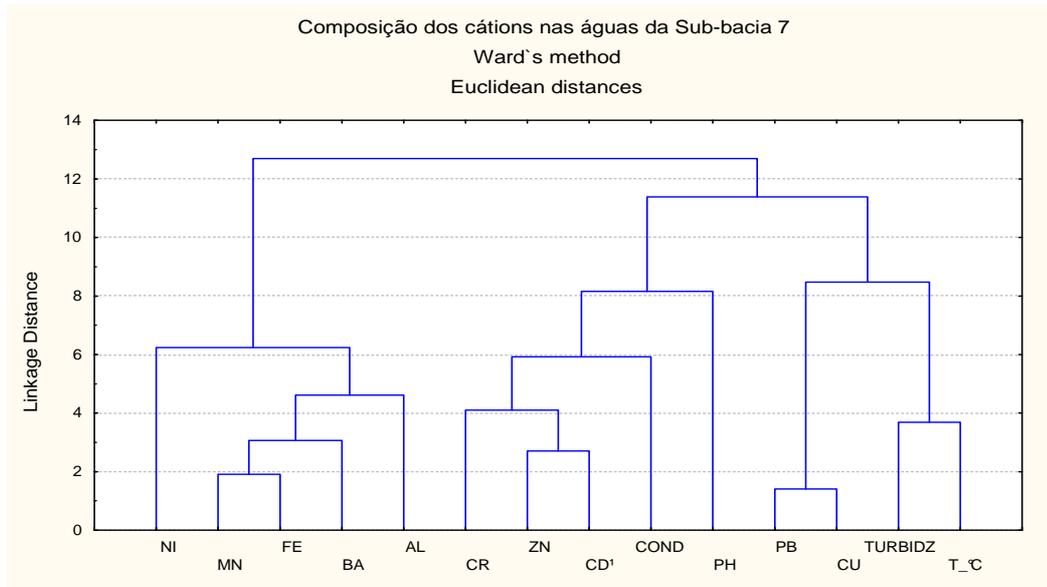


Figura 9: Exemplo da análise de agrupamento para um conjunto de amostras

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram identificadas as principais fontes de recarga do corpo hídrico e quatro áreas se destacaram pelo uso do solo, característica da cobertura vegetal e potencial de modelagem de experimentos. Os pontos de coleta para o monitoramento da qualidade das águas contemplaram nascentes nos fragmentos florestais, normalmente utilizados como pontos de captação para o abastecimento doméstico e irrigação; saída das sub-bacias em trechos do rio principal como somatório do impacto decorrente da drenagem nesses setores. Os mananciais nas áreas de proteção ambiental do Parque Nacional da Serra dos Órgãos e do Parque Estadual dos Três Picos foram monitoras e os parâmetros de qualidade destas águas tomados como referência para águas naturais.

Foram realizadas amostragens no período 2004-2005. Os aspectos de clima, hidrologia, solo, uso e ocupação do solo foram estudados considerados na abordagem deste trabalho como subsídio para avaliação do risco da contaminação do corpo hídrico e estão detalhados em Barreto (2005).

6. 1 CARACTERÍSTICAS FISIAGRÁFICAS

6. 1.1 Clima

Foram analisadas duas fontes de dados meteorológicos. Os dados históricos das estações dos Municípios de Nova Friburgo (latitude de 22°15' e longitude de 42°31', 845 m acima do nível do mar) e Teresópolis (latitude de 22°25' e 42°58' de longitude, 874 m de altitude), uma vez que a bacia hidrográfica do Córrego Sujo se encontra entre estas estações, e os dados do estudo de caracterização hidrológica

desenvolvido durante a realização deste trabalho que se consistiu da instalação de instrumentação meteorológica.

A precipitação anual em Teresópolis e Nova Friburgo é bastante elevada passando em ambos os casos de 1350 mm. Os dados históricos mostram dois períodos distintos, uma estação seca durante os meses de maio a setembro e uma estação chuvosa quando ocorrem 79% da precipitação anual (Figura 10).

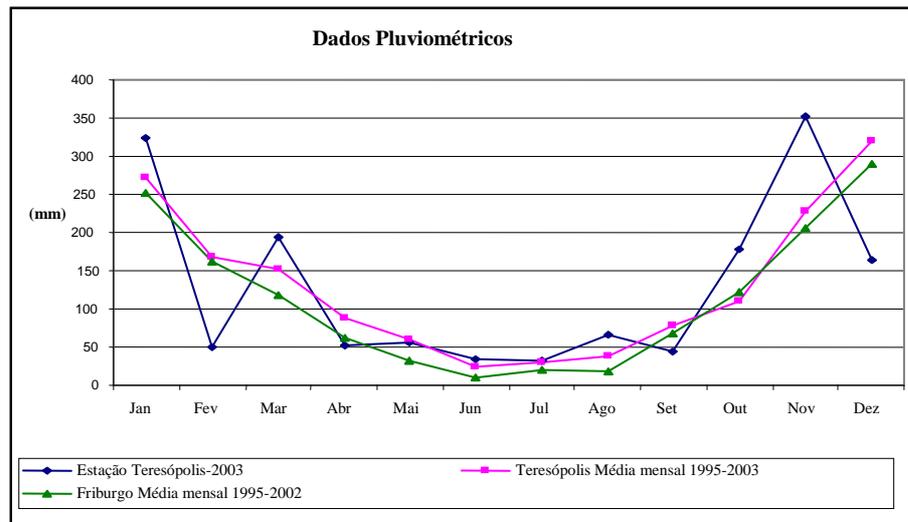


Figura 10: Gráfico da variação da precipitação anual, a partir da média diária mensal, do ano 2003 e série histórica do período 1995 - 2003.

A variação anual da temperatura com base nestes dados está mostrada na Figura 11.

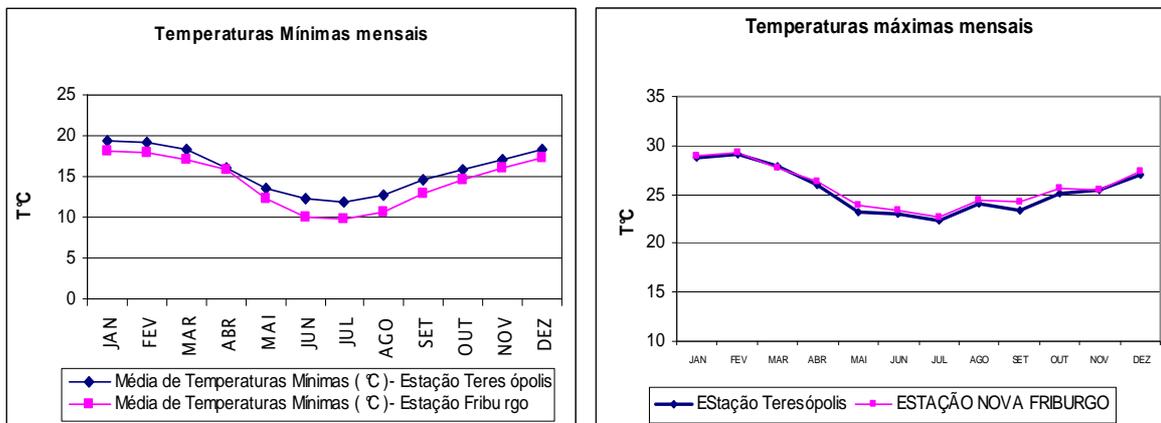


Figura 11: Gráficos da variação da temperatura anual, a partir da média diária mensal, do ano 2003 e série histórica do período 1995 - 2003.

A tabela 9 mostra a média das temperaturas médias das leituras diárias no período de Maio a Setembro de 2005, onde o efeito do tipo de cobertura do solo sobre a temperatura em uma escala de observação pontual pode ser observado.

Tabela 9: Temperaturas (°C) médias nas estações hidroerosivas instaladas em dois pontos distintos da sub-bacia 7

| Plantio Convencional | | Fragmento Florestal | |
|----------------------|--------|---------------------|--------|
| Máxima | Mínima | Máxima | Mínima |
| 23,3 | 11,1 | 19,8 | 10,6 |

Adaptado de BARRETO, 2005

As figuras 12 e 13 apresentam a amplitude da variação da temperatura em duas das estações hidroerosivas (BARRETO, 2005).

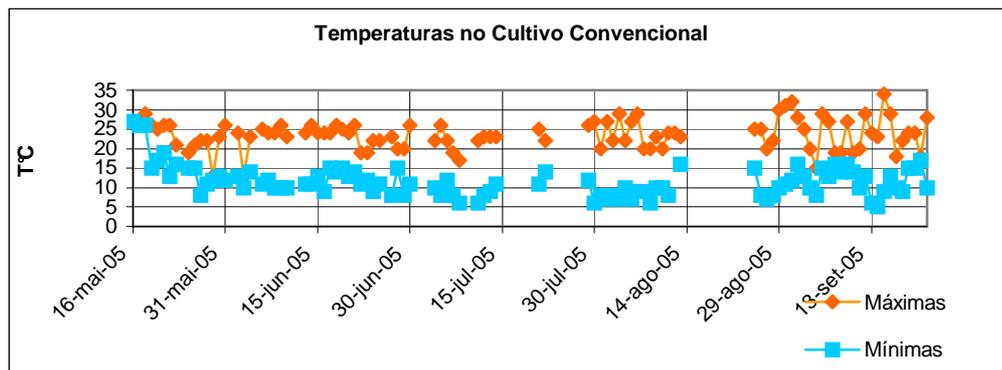


Figura 12: Variação das temperaturas máxima e mínima na estação experimental no plantio convencional.

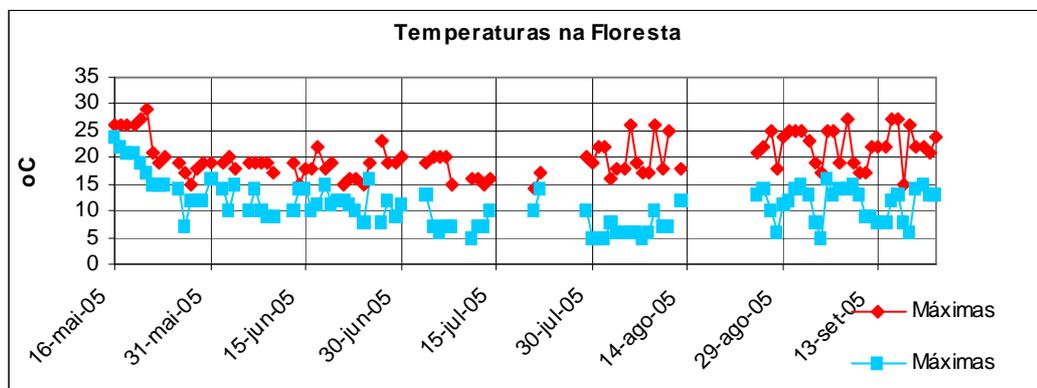


Figura 13: Variação diária das temperaturas máxima e mínima na estação experimental na floresta.

Os registros mostraram que no fragmento de floresta as temperaturas máximas e mínimas diárias são menores do que as encontradas na parcela da agricultura convencional. Também é nítida a maior amplitude térmica neste sistema de cultivo, fato este atribuído à exposição direta do solo à radiação solar em relação à área do fragmento florestado.

Gaeser et al. (2005) analisaram os dados históricos do Município de Teresópolis referentes ao período da década de 30 a 70 com o atual demonstrou que houve um relevante incremento na média das temperaturas mínimas em 2,3°C, com desvio padrão de 0,5 (r^2 de 0,66), porém nas temperaturas máximas, as diferenças não são tão marcantes.

6. 1. 2 Solo

Tradicionalmente, as análises de solo eram realizadas com o intuito de se determinar a sua capacidade de desenvolver um tipo de cultura e prescrever o quantitativo de insumos necessários para uma maior produtividade (RAIJ, 2001). No entanto, com o reconhecimento do papel ecológico do solo, a classificação dos solos tem a função de conhecer a capacidade de um ecossistema em manter os ciclos vitais de uma bacia hidrográfica (ODUM, 1993). Neste trabalho a identificação, classificação e a interpretação do levantamento pedológico da área de estudo tiveram como principal objetivo subsidiar o comportamento de agrotóxico em solos tropicais.

A caracterização pedológica e geológica dos solos das áreas de amostragem foi realizada usando duas metodologias. Uma preliminar com o auxílio de mapas geológicos e pedológicos dos Projetos Radam Brasil (BRASIL, 1983) e Projeto Rio de Janeiro (CPRM, 2000), em escala 1:500.000, e a determinação das características pedológicas nas três em diferentes pontos de setores da bacia hidrográfica. Foram amostrados sete (07) pontos (Figura 14). Os solos analisados foram obtidos através de furo de trados e principalmente em cortes de estradas. Amostras dos horizontes foram coletadas e enviadas para caracterização pedológica. A textura dos solos foi realizada, no Laboratório de Geografia Física da IGEO/UFRJ (BARRETO, 2005) e análises químicas no Departamento de Solos da UFRRJ.



Figura 14: Solos da bacia hidrográfica do Córrego Sujo: SB7, Perfil 1 - Latossolo Bruno Distrófico (LBd) e Perfil 2 - Cambissolo Háplico Distófico (CXbd); SB8, Perfil 3 - Neossolo Litólítico Eutrófico (Rle); SB9, Perfil 4 – Chernossolo Argilúvico Órtico (Mto).

Os perfis pedológicos mostram a presença de Cambissolo Háplico tb Distrófico, Neossolo Flúvico tb distrófico, Neossolo Litólítico Eutrófico, Chernossolo Argilúvico Órtico e Argissolo Acizentado Distrófico. O resultado da caracterização do solo nas áreas estudadas estão listadas na Tabela 10 abaixo.

Tabela 10: Classificação dos solos nas cabeceiras de drenagem do Córrego Sujo

| Localização (Identificação) | Classe de solo |
|--|--|
| Sub-bacia 7 - RS (permacultura) | Latossolo Bruno Distrófico - LBd |
| Sub-bacia 7 - RS (pastagem) | Cambissolo Háplico tb Distrófico – Cxbd |
| Sub-bacia 7 - RS (planície de inundação) | Neossolo Flúvico tb Distrófico - Rubd |
| Sub-bacia 7 - RS (Sistema convencional) | Cambissolo Háplico tb Distrófico – Cxbd |
| Sub-bacia 8 (Sítio do Japonês) | Neossolo Litólítico Eutrófico - Rle |
| Sub-bacia 9 (Fazenda São Luis) | Chernossolo Argilúvico Órtico - Mto |
| Sub-bacia 9 (Fazenda São Luis) | Argissolo Acizentado Distrófico - Pacd |

A região apresenta um caráter pedológico e geológico relativamente heterogêneo no que diz respeito à classificação do seu solo. Esta classificação é determinada segundo uma hierarquia onde a denominação de primeira ordem determina os grandes domínios morfológicos conforme EMBRAPA, 1999 e resumidos a seguir:

ARGISSOLOS: Esta classe de solos apresenta um evidente incremento no teor de argila do horizonte A para o B. A transição entre os horizontes A e Bt (textural) é usualmente clara, abrupta ou gradual. São forte a moderadamente ácidos, com saturação por bases baixa, predominantemente caulinítico.

CAMBISOLOS: Grupamento de solos com Horizonte B incipiente, pouco desenvolvido, com 4% ou mais de minerais primários alteráveis ou 6% ou mais de muscovita na fração areia total; capacidade de troca de cátions, sem correção para carbono $\geq 17 \text{ cmol}_c/\text{kg}$ de argila; relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ki) $> 2,2$. Teores elevados de silte, de modo que a relação silte/argila seja $> 0,7$ nos solos de textura média ou $> 0,6$ nos solos de textura argilosa e 5% ou mais de rocha semi-intemperizada do material que lhe deu origem. Apresenta coloração avermelhada, espessura de até 1,5 m, baixa fertilidade, alta concentração de alumínio e pH entre 3-5.

CHERNOSSOLOS: Compreende solos constituídos por material mineral que tem como características discriminantes, alta saturação por bases, argila de atividade alta e horizonte A chernozêmico sobrejacente ao HB. São solos normalmente pouco coloridos (escuras) bem a imperfeitamente drenados, tendo seqüência de horizontes A-Bt-C ou A-Bi-C. Podem variar de moderadamente ácidos a fortemente alcalinos, com relação molar Ki normalmente entre 3,0 e 5,0, argila de atividade alta (valor T), por vezes superior a $100 \text{ cmol}_c/\text{kg}$ de argila, saturação por bases alta, geralmente superior a 70%, e com predomínio de cálcio ou cálcio e magnésio entre os cátions trocáveis. O desenvolvimento destes solos depende de conjunção de condições que favoreçam a persistência de argilominerais 2:1, especialmente do grupo das esmectitas, e de um horizonte superficial rico em matéria orgânica e com alto teor de cálcio e magnésio.

LATOSSOLO: São típicos de regiões tropicais, são solos em estágio de evolução muito acentuada, expressivos processos de laterização (ferralitização ou laterização). São virtualmente destituídos de minerais primários ou secundários menos resistentes ao intemperismo, e tem capacidade de troca de cátions baixa,

inferior a 17cmol_c/kg de argila, sem correção para carbono comportando variações desde solos predominantemente caulíníticos, com valores de K_i mais elevados, em torno de 2,0 (admitindo um máximo de 2,2) até solos oxídicos de K_i extremamente baixo. São solos fortemente ácidos. Coloração de vermelho a amarelo clara, profundidade maior que 2 m, baixa fertilidade e alta concentração de alumínio, pH entre 3-5. Este tipo de solo apresenta-se nos morros e declives da região.

NEOSSOLO: Solos aluviais, pouco desenvolvidos e não apresentam o horizonte B diagnóstico.

Os Projetos Radam Brasil e Projeto Rio de Janeiro indicaram a presença de solos aluviais, Cambissolos, Cambissolos úmicos, latossolos vermelhos, latossolos vermelho-amarelos e solos podizólicos, segundo classificação EMBRAPA/Solos (1999). Na bacia do Córrego Sujo foi constatada a presença de Cambissolo Háplico em dois pontos amostrados. O quadro 14 resume os principais atributos dos solos das áreas estudadas.

Quadro 14: Atributos químicos e físicos dos perfis do solo do Córrego Sujo.

| Classificação | Principais Características |
|-----------------------------------|---|
| Latossolo Bruno Distrófico | Horizonte A > 30 cm Teores de MO > 1% Textura argilosa a muito argilosa no Horizonte B V < 50% Cor "marrom" |
| Cambissolo Háplico Tb Distrófico | Classe textural Argiloso com atividade <27 cmol _c /kg de argila V < 50% na maior parte de HB (inclusive BA) |
| Argissolo acizentado Distrófico | V < 50% na maior parte dos primeiros 100cm (inclusive BA) |
| Chernossolo Argilúvico Distrófico | HA 0-90 HB textural argilo-arenoso, imediatamente abaixo do HA chernozêmico V < 50% |
| Neossolo Flúvico | Solos aluviais; classe textural argiloso |
| Neossolo Litólico Eutrófico | Classe textural argilo-arenoso V ≥ 50% |

Em decorrência dos baixos valores de pH e do baixo teor de nutrientes dos solos da região, o sistema produtivo local é fortemente dependente do uso de corretivos e fertilizantes.

A produção agrícola predominante é a convencional desenvolvida ao longo das planícies de inundação dos canais, de onde foi suprimida a vegetação ciliar, e nas encostas, em alguns casos com declividade acentuada, superior a 12 graus, com isso o principal mecanismo de poluição dos cursos de água é da erosão hídrica.

A poluição hídrica é caracterizada por qualquer alteração nas condições naturais de um recurso hídrico tornando inadequado um determinado fim. A turbidez é uma poluição física que tem grande impacto em sistemas de abastecimento de água e sobre os ecossistemas aquáticos.

A erosão laminar em eventos de precipitação ou devido à irrigação por aspersão, especialmente em locais de declividade pronunciada altera as características das águas dos rios. Arcova (1999) comparou a qualidade das águas de pequenas bacias hidrográficas na Região de Cunha, Estado de São Paulo, e demonstrou que os valores de turbidez e cor aparente das águas da microbacia florestada foram consideravelmente inferiores quando comparados com um microbacia com atividade agropecuária. A presença de matéria em suspensão (silte, argila, sílica) ou substâncias coloidais, como matéria orgânica e inorgânica finamente dividida, organismos microscópicos e algas provocam o espalhamento da luz incidente. Os valores são expressos, normalmente, em Unidades Nefelométricas de Turbidez - UNT, ou em $\mu\text{g L}^{-1}$ de SiO_2 . Valores superiores a 40 UNT podem causar danos à respiração dos peixes. Segundo a Organização Mundial da Saúde - OMS, o limite máximo de turbidez para a água potável é de cinco (5) UNT.

O impacto do tipo de manejo do solo nas perdas por erosão em latossolo foi estudada por Souza (2002) em um campo experimental no Município de Paty do Alferes. Eles quantificaram a produção de sedimento em diferentes situações de técnicas de preparo de solo, sistema convencional (SC), plantio em nível (PN) e o cultivo mínimo (CM). Na média, as perdas de solo em cultivo mínimo foram de 4,4 t a 4,8 t hectare por ano. Este volume de sedimento gerado é até de 44% e 182% menores que os sistemas PN e PC.

O efeito do intenso processo de intemperismo e erosão puderam ser observados pelos altos valores de Al, Fe e Mn que caracterizou a composição das águas nos pontos de monitoramento da bacia do Córrego Sujo.

Em relação às nascentes no período avaliado, o valor de Al dissolvido foi de $56,4 \mu\text{g L}^{-1}$ para a amostra do Rio Beija-flor no PARNASO. Já no Córrego Sujo foram observadas concentrações de $26,0 \mu\text{g L}^{-1}$ na nascente NRS e $18,5 \mu\text{g L}^{-1}$ na nascente do fragmento F2 na Fazenda Boa Vista (NDF2). Porém, quando analisamos a amostra em pontos das saídas das sub-bacias encontramos teores de Al de $312 \mu\text{g L}^{-1}$ para as águas na saída da Fazenda David, superior ao estabelecido para as águas da Classe 1 do CONAMA 357/05, que é de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. O estado da saúde ambiental desta microbacia também pode ser observado pelos teores de Fe ($418 \mu\text{g L}^{-1}$) e Mn ($111 \mu\text{g L}^{-1}$) do ponto SD, enquanto os valores de referência para a Classe 1 é de $300 \mu\text{g L}^{-1}$ para o Fe e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para o Mn, que explicam alta turbidez decorrente da erosão causada pelo tipo de cultivo e neste caso, somado a pecuária extensiva.

6.2 MONITORAMENTO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DO CÓRREGO SUJO

O monitoramento da qualidade das águas utiliza variáveis físicas, químicas e microbiológicas para a caracterização das águas doces e estabelecer índices de qualidade e enquadramento de uso. Deve-se levar em consideração a sazonalidade e a variabilidade em função de fatores meteorológicos e das vazões, além de eventuais lançamentos de agentes poluidores.

Segundo a definição do CONAMA 357/05 as águas de classe especial são destinadas ao abastecimento para consumo humano, com simples desinfecção; à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral. Já as águas da Classe I podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho (Resolução CONAMA N° 274, de 2000); à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e

de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e à proteção das comunidades aquáticas em terras indígenas.

No período de 2004-2005 foram realizadas análises em 55 amostras, cujos resultados se encontram no Anexo III. A Tabela 11 é o resumo da estatística descritiva dos parâmetros usados para o monitoramento em campo dos pontos de amostragem. Os elevados valores de turbidez indicam o impacto do tipo de ocupação do solo, com a supressão da mata ciliar, intenso processo hidroerosivo e plantio nas margens e encosta da bacia, que favorece o transporte de sedimento para o canal.

Tabela 11: Estatística descritiva dos parâmetros usados para o monitoramento em campo dos pontos de amostragem na bacia do Córrego Sujo (n = 55).

| Parâmetros | Média | Mínimo | Máximo | Variância |
|---|--------------|---------------|---------------|------------------|
| T°C | 20,1 | 14,5 | 28 | 8,12 |
| pH | 6,8 | 6,0 | 7,9 | 0,18 |
| Turbidez (UNT) | 36,8 | 2,0 | 319 | 3477 |
| Condutividade ($\mu\text{S. cm}^{-1}$) | 38,4 | 8,1 | 85,5 | 253 |

A turbidez e a condutividade explicaram a grande variabilidade espacial e temporal da qualidade das águas nos diferentes setores da bacia do Córrego Sujo e da microbacia, contribuinte do Rio Bengala/Preto, Fazenda David.

Com uma menor amplitude, a condutividade dos diferentes pontos de amostragem indicou a contribuição de sais provenientes do uso excessivo de fertilizantes e corretivo nas áreas de cultivo. A figura 15 mostra o gráfico de Box & Whisker da variação dos parâmetros de diagnóstico da bacia no período monitorada.

O fluxo de sedimentos em bacias de drenagem com diferentes usos do solo foi estimado por Figueiredo (1995). Ele constatou que em áreas desmatadas, destinadas às atividades agropecuárias, a perda de solo e, conseqüentemente, material dissolvido, é fator determinante para a alteração da qualidade das águas.

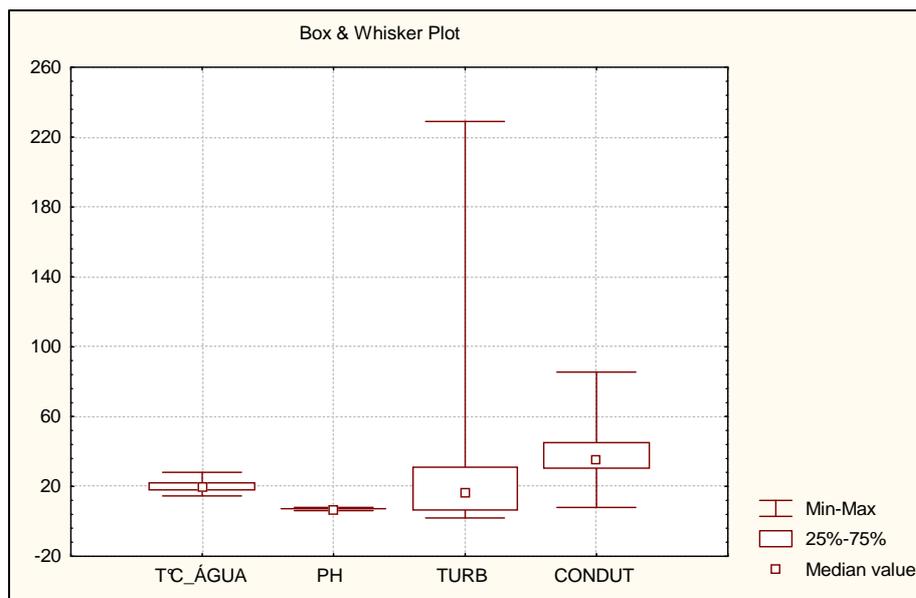


Figura 15: Análise estatística através do gráfico de Box & Whisker dos parâmetros diagnóstico das amostras da bacia hidrográfica do Córrego Sujo (2004-2005).

A alteração de estado do padrão das águas naturais foi descrita por diversos trabalhos desenvolvidos pelo Programa de Geoquímica Ambiental da Universidade Federal Fluminense e aponta para o impacto de fontes estacionárias e difusas sobre a qualidade das águas naturais. Panagoulas (2000) estudou a variação temporal e espacial da composição das águas do Rio Soberbo no PARNASO. Ele dividiu o rio em três setores, alto curso em área de proteção permanente no interior do parque; médio curso, processo de ocupação do solo por habitação após o rio sair dos domínios do parque; e baixo curso com intensa atividade antrópica (esgoto urbano e indústria). Ele observou que enquanto o rio drenava o solo da área florestada, este manteve as suas características naturais, alterando este estado com o aumento da variação e concentração dos seus componentes principais quando o rio atravessava o médio curso, com aumento da concentração dos principais íons. Porém ao atravessar o terceiro setor todos os elementos sofreram forte incremento das concentrações iônicas, refletida na condutividade que variou de $16,5 \mu\text{S cm}^{-1}$, média do setor um, a $121,9 \mu\text{S cm}^{-1}$ no setor três. Esta variação foi atribuída principalmente ao despejo de efluentes de uma indústria de papel neste setor.

Estudos sobre a geoquímica das águas superficiais nos fragmentos de Mata Atlântica indicaram que a composição dos íons principais é resultante do intemperismo químico e é característica de seu contato com a matriz ambiental.

Pode-se observar que a composição inicial foi alterada em função da entrada de poluentes alterando a qualidade das águas pela incorporação de impurezas diretamente relacionada à forma de ocupação de seu território.

O monitoramento do ano de 2004 nos forneceu um diagnóstico preliminar para a caracterização dos quatro setores estudados (Tabela 12). As amostras contemplaram nascentes e saídas de sub-bacias, em pontos localizados após regiões de plantio e criação de gado.

Na totalidade dos casos houve violação do padrão microbiológico, mesmo nas nascentes devido à presença constante de gado sem a devida proteção dos mananciais.

Os parâmetros turbidez, condutividade, temperatura e pH foram determinados em campo e como mostra a figura 16 as quatro bacias monitoradas apresentam respostas distintas em relação a ocupação do solo.

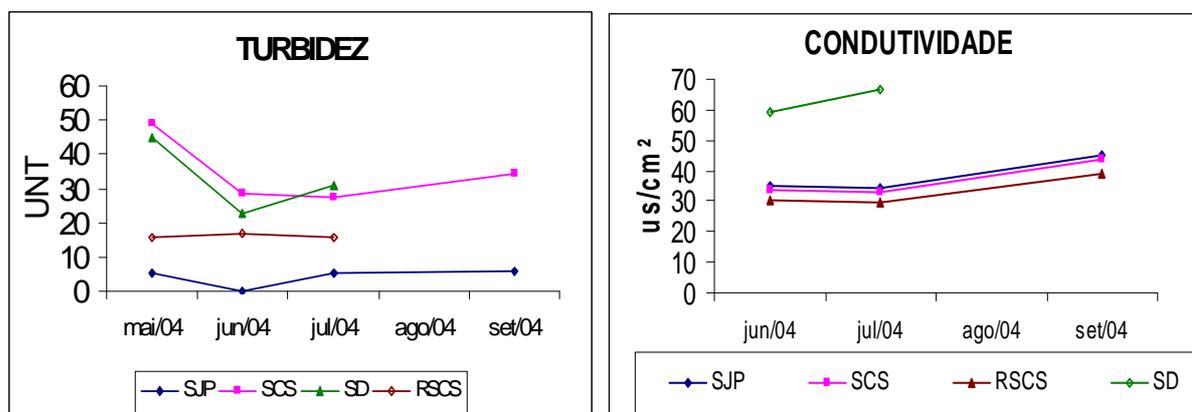


Figura 16: Parâmetros físicos de varredura da qualidade das águas das nos exúdios sub-bacias monitoradas. JP, sub-bacia 8-Japonês; SD, Fazenda David; RSCS, jusante sub-bacia 7 e SCS, saída do Córrego Sujo.

As amostras de agosto do ponto SD (bacia Fazenda David) não foram coletadas, pois devido à escassez de chuvas só foi possível observar o afloramento do lençol freático próximo à sua saída, mesmo assim com volume demasiado reduzido e a presença de gado no leito, o que inviabilizou a amostragem.

Além das características físicas, durante o monitoramento do ano de 2004 foram coletadas amostras com objetivo de determinar os cátions presentes nas águas superficiais e a pesquisa de poluentes organoclorados persistentes de acordo com os parâmetros de enquadramento de qualidade proposto pela resolução CONAMA 357/05. As amostras contemplaram nascentes e saídas de sub-bacias, em pontos localizados após regiões de plantio e pasto.

Tabela 12: Parâmetros físico-químicos das águas no monitoramento de 2004

| | NRS (06/04) | CSRS (06/04) | SCS (05/04) | SCS (06/04) | SJ (06/04) | ND (05/04) | IRD (05/04) | SD (05/04) |
|-------------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| T°C | 16,0 | 16,6 | 15,5 | 18,4 | 18,8 | 19,0 | 19,0 | 17,5 |
| pH | 6,4 | 6,7 | 6,9 | 6,6 | 6,4 | 6,9 | 6,1 | 6,7 |
| Turb UNT | 12,0 | 17,0 | 27,1 | 28,6 | 5,0 | 5,8 | 8,5 | 44,6 |
| Cond $\mu\text{S cm}^{-1}$ | 35,4 | 29,5 | 33,3 | 33,5 | 35,3 | 42,8 | nd | 77,4 |
| F mg L^{-1} | 0,04 | 0,03 | 0,03 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,07 | 0,04 |
| Cl mg L^{-1} | 0,24 | 0,83 | 1,70 | 0,97 | 0,85 | 1,36 | 3,49 | 4,66 |
| NO_3 mg L^{-1} | 0,07 | 2,42 | 3,07 | 2,68 | 3,41 | 0,15 | 0,13 | 3,21 |
| SO_4 mg L^{-1} | 0,09 | 0,44 | 0,72 | 0,59 | 0,57 | 0,15 | 2,35 | 2,05 |
| Al $\mu\text{g L}^{-1}$ | 26,0 | 41,5 | 40,5 | 36,3 | 23,0 | 18,5 | 15,2 | 312 |
| Ba $\mu\text{g L}^{-1}$ | 24,2 | 45,1 | 39,0 | 47,4 | 49,2 | 39,7 | 56,2 | 43,8 |
| Cu $\mu\text{g L}^{-1}$ | <0,4 | <0,4 | <0,4 | <0,4 | <0,4 | 1,95 | <0,4 | 0,48 |
| Fe $\mu\text{g L}^{-1}$ | 292 | 213 | 161 | 270 | 88 | 176 | 488 | 418 |
| Mn $\mu\text{g L}^{-1}$ | 45 | 64 | 53 | 78 | 78 | 17 | 309 | 111 |
| Ni ($\mu\text{g/L}$) | 4,9 | 4,9 | <0,05 | 4,72 | 4,95 | 0,86 | 0,93 | 0,18 |
| Pb $\mu\text{g L}^{-1}$ | <0,006 | <0,006 | 1,23 | <0,006 | <0,006 | 1,94 | <0,006 | 0,62 |
| Zn $\mu\text{g L}^{-1}$ | 1,81 | 1,64 | 0,15 | 3,85 | 3,81 | 5,03 | 1,24 | 0,09 |
| OCs | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD |

LD: Limite de Detecção determinado para o método.

A pesquisa de compostos organoclorados nas águas das áreas controle, áreas de preservação, e do Córrego Sujo não revelou violação deste parâmetro. No entanto, como será discutido no item VI.3, a presença dos POPs em amostras de solo foi constatada em trabalho desenvolvido por Quinete (2005). Também foi detectada a contaminação das águas da bacia agrícola por agrotóxicos organofosforados acima do valor máximo permitido pela Resolução CONAMA 357/05 nas amostras de água do Córrego Sujo.

Para diversos parâmetros os valores mais elevados foram observados nas amostras da saída da Fazenda David. Este fato está de acordo com o gráfico de condutividade da figura 16 que mostra uma grande diferença de condutividade da água. A determinação de sais dissolvidos nas amostras de julho de 2004 mostrou que a concentração de 69 mg L^{-1} obtida na amostra da saída da Fazenda David contra 22 mg L^{-1} no ponto CSRS e 40 mg L^{-1} na saída da sub-bacia 8 (Japonês) .

Se considerarmos os valores de nitrato nas nascentes (NRS: $0,07 \text{ mg L}^{-1}$ e ND: $0,15 \text{ mg L}^{-1}$) como referência local da concentração deste íon, podemos verificar que houve um incremento significativo dos valores nas saídas das bacias da Fazenda David ($3,22 \text{ mg L}^{-1}$) e Japonês ($3,41 \text{ mg L}^{-1}$) correspondentes às amostras de abril/04. No caso em estudo a alteração da qualidade das águas pode ser reflexo da utilização de fertilizantes e ao despejo de efluentes domésticos direto no canal. No entanto, os valores encontrados não violam o padrão de 10 mg L^{-1} para águas de Classe 1.

No caso do nitrato, o valor máximo registrado para o Rio Soberbo foi de $2,6 \text{ mg L}^{-1}$ no setor onde o rio drena a área com atividades industriais. Para os mananciais do PARNASO os valores de nitrato no Rio Beija-Flor ficaram abaixo do limite de detecção do método, enquanto para a barragem dos Penitentes no Parque Estadual dos Três Picos, os valores médios para os períodos de verão e inverno foram de $1,22 \text{ mg L}^{-1}$ e $2,85 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente. No entanto, em julho de 2003 foi detectado o valor de $4,76 \text{ mg L}^{-1}$. Este valor pode ser atribuído ao baixo fluxo das águas em função da estação seca e a grande quantidade de matéria orgânica, já que esta represa está inserida em uma área de vegetação densa.

As nascentes das áreas de proteção ambiental abastecem Cidade de Teresópolis. Pires (2005) realizou um diagnóstico de seis pontos de captação de

água em um convênio entre o PARNASO e a CEDAE (Companhia Estadual de Águas e Esgoto). Foram verificados os principais parâmetros da Portaria nº 518-GM/04 do Ministério da Saúde que estabelece dois grandes grupos de substâncias químicas: as que representam risco à saúde e as que são padrão de aceitação para consumo humano. O monitoramento concluiu que 100% das substâncias químicas que apresentam risco à saúde como o Bário, Cádmio, Cianeto, Cádmi, Cianeto, Chumbo, Cobre, Cromo, Fluoreto, Mercúrio, Nitrato, Nitrito, Alaclor, Aldrin, Dieldrin, DDT (isômeros), Endossulfan, Endrin, Heptacloro, Lidano, Metolacloro, Permetrina e Bromato encontravam-se abaixo dos limites estabelecidos. Em relação aos padrões de aceitação para consumo humano verificou-se que os parâmetros: Alumínio, Amônia, Cloreto, Dureza, Ferro, Manganês, Sódio, Sólidos dissolvidos totais, Sulfato, Surfactantes, Turbidez e Zinco, em 100% das amostras, foram encontrados valores inferiores aos Valores Máximos Permitidos. Também foi realizado o monitoramento do estado sanitário das águas, que sofrem simples desinfecção por cloro para distribuição e consumo humano. A Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelece como parâmetro para controle sanitário o estudo do grupo coliforme, também conhecido como colimetria, onde o microorganismo representante é o *Escherichia Coli*, habitante natural do trato intestinal dos animais superiores. Em todas as amostras foram encontrados valores positivos para coliformes totais e fecais. Os autores atribuíram a presença de microorganismos nas águas do PARNASO à presença de animais e visitantes que percorrem as diversas trilhas abertas à visitação pública.

As nascentes da Bacia do Córrego Sujo monitoradas neste trabalho foram enquadradas segundo os padrões estabelecidos pelo CONAMA 357/05 e as normas de qualidade da água para o consumo humano estabelecidos pela Portaria Nº 518/2004 (MS), uma vez que a água é captada diretamente das nascentes para o abastecimento da população, sem desinfecção.

Porém, o CONAMA 357/05 trata as águas superficiais como receptores de efluentes e em níveis muito acima dos considerados como níveis de base natural, com o qual se deseja comparar (e manter) em se tratando de nascentes em áreas florestadas. Então, como a principal motivação deste trabalho foi a relevância da preservação dos fragmentos de Mata Atlântica localizados em matrizes agrícolas, como produtores de água nas cabeceiras de drenagem do Rio Paraíba do Sul e

condição para a manutenção e restabelecimento da biodiversidade deste bioma, para fins de enquadramento e padrões de qualidade ambiental requerido para águas naturais, os valores obtidos a partir do monitoramento das nascentes localizadas nos fragmentos de Mata Atlântica, PARNASO e PETP, foram considerados como referência para avaliação da qualidade das nascentes do Córrego Sujo, uma vez que esta área se encontra na zona de abrangência do Corredor de Mata Atlântica na Serra do Mar no Rio de Janeiro.

Na Tabela 13 os parâmetros da qualidade dos mananciais do Parque dos Três Picos e PARNASO determinado nos anos de 2003 e 2004 (PIRES, 2005).

Tabela 13: Médias dos valores dos parâmetros da qualidade dos mananciais, Penitentes e Beija-Flor (Pires, 2005).

| Penitentes | Verão | Inverno | Beija-Flor | Verão | Inverno |
|-----------------------------|--------------|----------------|-----------------------------|--------------|----------------|
| T (°C) | 18,8 | 14,6 | T (°C) | 17,8 | 12,6 |
| pH | 6,72 | 6,78 | pH | 7,03 | 6,98 |
| STD (mg. kg ⁻¹) | 10,0 | 8,0 | STD (mg. kg ⁻¹) | 10,0 | 10,0 |
| Turbidez (UNT) | 0,67 | 0,68 | Turbidez (UNT) | 0,26 | 0,30 |
| Sódio | 0,81 | 1,25 | Sódio | 0,57 | 1,422 |
| Potássio | 0,75 | 0,92 | Potássio | 0,48 | 0,67 |
| Cálcio | 0,42 | 0,29 | Cálcio | 0,72 | 0,65 |
| Magnésio | 0,65 | 0,76 | Magnésio | 0,80 | 0,76 |
| Ferro | <0,1 | 0,23 | Ferro | <0,1 | 0,2 |
| Zinco | <0,002 | 0,002 | Zinco | <0,002 | 0,003 |
| Alumínio | 0,06 | 0,05 | Alumínio | 0,16 | 0,05 |
| Manganês | <0,02 | <0,02 | Manganês | <0,02 | <0,02 |
| Cobre | <0,01 | <0,01 | Cobre | <0,01 | <0,01 |
| Cromo | <0,01 | <0,01 | Cromo | <0,01 | <0,01 |
| Cádmio | <0,001 | <0,001 | Cádmio | <0,01 | <0,01 |
| Chumbo | <0,01 | <0,01 | Chumbo | <0,01 | <0,01 |
| Bário | <0,05 | <0,05 | Bário | <0,5 | <0,5 |
| Fluoreto | <0,01 | 0,05 | Fluoreto | <0,05 | <0,05 |
| Cloreto | 0,55 | 1,10 | Cloreto | <0,05 | 0,53 |
| Nitrato | 1,22 | 2,85 | Nitrato | <0,05 | 0,55 |
| Sulfato | 0,85 | 0,49 | Sulfato | <0,05 | 0,88 |
| OCs | ND | ND | OCPs | ND | ND |

Concentração dos íons em mg L⁻¹

ND: Não detectado

OCs: Compostos organocloados persistentes, descritos no item

Verão: Média das amostragens semanais de janeiro e fevereiro de 2004

Inverno: Média das amostragens semanais de julho de 2003

Para fins de enquadramento das águas do Córrego Sujo foram considerados os parâmetros de referência listados na tabela 14.

Como pode ser observado na tabela 15, a turbidez de amostras das nascentes do Córrego Sujo, em alguns casos ficou acima do padrão de aceitação para o consumo humano, segundo a Portaria 518/04 do Ministério da Saúde que é de 5 UNT, com exceção das amostras das nascentes NJ0304, NORS1105 e NFSL0904 (Anexo IV).

O CONAMA 357/05 determina o valor de 500 mg L^{-1} de sólidos totais dissolvidos para as águas de Classe 1, porém neste trabalho foi considerado o valor de referência relatado por PIRES (2005) para as amostras das áreas de proteção, igual a 10 mg L^{-1} . Aplicando a equação 3, este valor corresponde a condutividade de $16 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$. As amostras NORS04/04 ($9,0 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$), NORS08/04 ($8,1 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$), NDF301/05 ($14 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$) e NDF302/05 ($11 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$) apresentaram valores inferiores.

Analisando o resultado da amostragem desta nascente em um período seco, a amostra NORS06/05 apresentou valor de Pb de $2,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, superior quando comparamos com o resultado deste elemento na Barragem do Rio Beija-flor no PARNASO por ICP (tabela 12) $0,31 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para o chumbo, porém abaixo do valor máximo permitido no CONAMA 357/05 DE $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, no caso do chumbo.

Em áreas agrícolas a contaminação de cursos de água por elementos-traço está diretamente associada à poluição do solo em decorrência do uso intensivo de fertilizantes, corretivos e agrotóxicos que apresentam estes metais como contaminantes da matéria-prima. Estes elementos podem se acumular ao longo dos anos e posteriormente serem transportados para o corpo de água associado ao sedimento por erosão hídrica (SANTOS, 2003; PIERANGELI, 2004).

Tabela 14: Padrões de referência de qualidade das águas.

| Referências | T °C | pH | Turb ³ | Cond | Al | Ba | Cd | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
|-------------------------------|------|-----|-------------------|-----------------------|-----|-----|------|------|------|----------------------|------|------|--------|--------|
| | | | UNT | $\mu\text{S cm}^{-1}$ | | | | | | $\mu\text{g L}^{-1}$ | | | | |
| CONAMA 357/05 | | | < 40,0 | - | 100 | 700 | 1,0 | 50 | 9,0 | 300 | 100 | 25 | 10 | 180 |
| PARNASO¹ | 17 | 6,8 | 0,7 | nd | 56 | 12 | 0,18 | <LOD | 0,85 | 26 | 2,65 | 0,57 | 0,3088 | 1,2635 |
| Beija-Flor² | 16 | 7,1 | 0,3 | 16 | 94 | <LD | <LD | <LD | <LD | 137 | <LD | <LD | <LD | 3,0 |
| Penitentes² | 16 | 7,1 | 0,3 | 16 | 137 | <LD | <LD | <LD | <LD | 137 | <LD | <LD | <LD | 3,0 |

1. BARRAGEM BEIJA-FLOR, Março 2004

2. Média Pires, 2005

3. 5 UNT segundo Organização Mundial da Saúde e Portaria MS 518/04

4. LD: Limite de Detecção do método

Tabela 15: Valores médios, máximos, mínimos e desvio padrão dos parâmetros utilizados para a classificação das águas das nascentes da Bacia Hidrográfica do Córrego Sujo.

| Nascentes Córrego Sujo | T °C | pH | Turb | Cond | Al | Ba | Cd | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
|---------------------------|-------------|-------------|------------|-----------------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|----------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | UNT | $\mu\text{S cm}^{-1}$ | | | | | | $\mu\text{g L}^{-1}$ | | | | |
| Máximo | 24,0 | 7,9 | 12,0 | 42,8 | 26,8 | 11,1 | 0,6 | 1,1 | 2,2 | 292,39 | 45,40 | 4,9 | 2,2 | 6,4 |
| Mínimo | 16 | 6,4 | 2,0 | 8,05 | 9,60 | 39,69 | 0,068 | 0,005 | 0,004 | 11,40 | 3,20 | 0,051 | 0,006 | 0,21 |
| Média | 19,2 | 6,97 | 6,9 | 28,61 | 18,64 | 26,79 | 0,30 | 0,52 | 1,05 | 97,01 | 13,64 | 0,87 | 0,95 | 3,20 |
| Desvio Padrão | 2,4 | 0,41 | 3,5 | 13,25 | 7,06 | 9,05 | 0,21 | 0,43 | 0,82 | 98,44 | 14,89 | 1,63 | 1,02 | 1,94 |

A qualidade das águas em bacias agrícolas está diretamente relacionada a composição dos elementos do solo que é drenado pelas águas pluviais. Assim, no escopo deste trabalho, o estudo da contaminação por metais-traço dos solos das sub-bacias monitoradas do Córrego Sujo foi realizado através do método de extração seqüencial com o objetivo de identificar a distribuição e as formas químicas de metais no solo com o objetivo de avaliar biodisponibilidade e mobilidade de cada elemento em diferentes usos de solo desta bacia (BARROS, 2005). O trabalho comparou o resultado em três situações distintas: plantio convencional (PC), plantio orgânico (PO) e o fragmento florestal (FF) da sub-bacia 7 (Roberto Selig).

Diferentes metodologias são utilizadas no fracionamento das diversas formas químicas de elementos-traço, no caso dos solos tropicais. A literatura nacional propõe várias modificações de extratores e ordem de extração (SILVEIRA, 2002; AMARAL SOBRINHO, 2004). Neste caso foi adotado o método do Community Bureau of Reference (BCR) otimizado, para especiação de metais com extração seqüencial em 3 (três) etapas e identificar a sua biodisponibilidade. O quadro 15 mostra resumidamente o procedimento adotado para a extração seqüencial.

Quadro 15: Procedimentos da extração seqüencial segundo BCR-Otimizado

| Extrato | Etapa | Descrição | Reagentes BCR Otimizado |
|----------------|----------------------------|---|--|
| 1 | Trocável, solúvel em ácido | Metais ligados a carbonatos | Acido acético 0,11 M |
| 2 | Redutora | Metais ligados a óxidos de ferro e manganês | Cloridrato de hidroxilamina 0,5M à pH 1,5 |
| 3 | Oxidante | Metais complexados pela matéria orgânica | Peróxido de hidrogênio seguido de Acetato de amônio 1,0M à pH2 |

Adaptado de BARROS, 2005

Os dados da extração seqüencial dos solos coletados, com trado, nos primeiros 20 cm do perfil das áreas selecionadas na sub-bacia 7 são apresentados na tabela 16. Os elementos Co, Pb, Cr, Cu e V apresentaram maior concentração na fração ligado à matéria orgânica, nos três diferentes usos de solos.

Tabela 16: Resultados da extração seqüencial das amostras de solos em diferentes tipos de manejo do solo (mg kg^{-1} de solo seco).

| E1 | Al | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | V | Zn |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| SB-7 PC | 39 | <0,4 | 0,16 | <0,05 | <0,4 | 3,7 | 83 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 3,4 |
| SB-7 PO | 16 | <0,4 | 0,12 | <0,05 | <0,4 | 4,8 | 39 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 3,3 |
| SB-7 FF | 186 | <0,4 | 0,30 | <0,05 | <0,4 | 4,1 | 4,8 | <0,1 | 0,11 | <0,1 | 1,7 |
| E2 | Al | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | V | Zn |
| SB-7 PC | 241 | <0,4 | 2,26 | <0,05 | <0,4 | 282 | 625 | <0,1 | <0,1 | 0,63 | 19,4 |
| SB-7 PO | 47 | <0,4 | 2,73 | <0,05 | <0,4 | 119 | 233 | <0,1 | <0,1 | 0,24 | 12,9 |
| SB-7 FF | 328 | <0,4 | 0,26 | <0,05 | <0,4 | 250 | 3,6 | <0,1 | 0,43 | <0,1 | 0,76 |
| E3 | Al | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | V | Zn |
| SB-7 PC | 2738 | <0,4 | 5,75 | 4,95 | 14,01 | 239 | 324 | 1,1 | 1,2 | 2,26 | 7,5 |
| SB-7 PO | 2153 | <0,4 | 2,10 | 2,82 | 17,88 | 141 | 122 | 0,54 | 3,2 | 1,39 | 6,8 |
| SB-7 FF | 4621 | <0,4 | 0,86 | 1,75 | 1,05 | 551 | 1,9 | <0,1 | 10,1 | 0,42 | 1,8 |

Adaptado de BARROS, 2005

A Tabela 17 apresenta o somatório das frações (E1, E2, E3) da extração seqüencial dos solos dos três sistemas manejo do solo, observando que a nascente orgânica está localizada no fragmento florestal da sub-bacia 7.

Tabela 17: Teor de elementos-traço (mg kg^{-1}) nas amostras de solo do Córrego Sujo.

| Total* | Cd | Co | Cr | Cu | Mn | Ni | Pb | V | Zn |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| SB-7 PC | 0,09 | 8,18 | 4,96 | 14,3 | 1033 | 1,27 | 1,28 | 2,89 | 30,3 |
| SB-7 PO | 0,09 | 4,96 | 2,83 | 17,9 | 394 | 0,67 | 3,24 | 1,64 | 22,9 |
| SB-7 FF | < 0,07 | 1,42 | 1,73 | 1,06 | 10,3 | 0,15 | 10,6 | 0,45 | 4,34 |

*Somatório do resultado das extrações seqüenciais (E1+E2+E3)

Os elementos Cd, Co, Cr, Mn, Ni, V e Zn foram encontrados em maior concentração nas áreas de cultivo. Os valores de metais encontrados no cultivo orgânico podem ser atribuídos a usos passados do local com agricultura convencional. No entanto, os dados revelaram que o teor de Pb no fragmento florestal apresentou concentração superior ao das áreas de cultivo.

Em termos de legislação ambiental, a CTESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo estabeleceu valores orientadores como critério de qualidade para solos e águas subterrâneas (CETESB, 2005). Segundo a Decisão de Diretoria Nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005, os valores de referência de qualidade (VRQ) “é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea, e é determinado com base em interpretações estatísticas de análise físico-químicas de amostras de diversos tipos de solo e amostras de águas subterrâneas do Estado de São Paulo”. No caso do chumbo o valor de referência de qualidade do solo é de 17 mg Kg^{-1} , o que concorda com os valores reportados pelo outros autores.

Fadigas et al. (2006) propôs valores de referência e limites de tolerância para a concentração natural de elementos-traço para os mais representativos solos brasileiros a partir de um modelo para a obtenção dos teores naturais com base nos atributos: teores de silte, argila, CTC, Mn e Fe associados aos processos geoquímicos e estudos pedológicos (OLIVEIRA, 1992). Este trabalho agrupou os solos brasileiros e sete grupos. O grupo 1 (G1) é composto, predominantemente, por amostras de Latossolo Vermelho Distroférrico, Latossolo Bruno e Argissolo Vermelho Eutroférrico, Luvisolo que apresentam os maiores teores totais para os metais Cd ($1,0 \text{ mg Kg}^{-1}$), Co (20 mg Kg^{-1}), Cr (55 mg Kg^{-1}), Cu (119 mg Kg^{-1}), Ni (35 mg Kg^{-1}) e Pb (19 mg Kg^{-1}). Considerando que os solos identificados na sub-bacia 7 (FF e PO – Latossolo Bruno) se enquadram neste grupo verificamos que a concentração de Pb nas frações disponíveis e ligadas aos óxidos de ferro e manganês determinados no fragmento florestal encontra-se abaixo deste valor para fim de comparação.

Campos et al. (2003) comparou dois métodos de extração de elementos-traço para 19 diferentes amostras de Latossolos provenientes de várias regiões do Brasil com o objetivo de determinar os níveis de base para os solos brasileiros. Os valores encontrados ($0,66 \pm 0,19 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd, $65 \pm 74 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cu, $18 \pm 12 \text{ mg kg}^{-1}$ de Ni, $22 \pm 9 \text{ mg kg}^{-1}$ de Pb e $39 \pm 24 \text{ mg kg}^{-1}$ de Zn) revelam uma grande variabilidade atribuída principalmente à origem da rocha matriz do solo. Porém os resultados concordam com os obtidos por Fadigas et al. (2003).

Comparado os dois sistemas de manejo do solo, o somatório dos resultados da extração seqüencial revelou que há um incremento considerável dos teores dos elementos Co, Cu, Mn e Zn determinados nas áreas de cultivos. A ocorrência destes elementos em áreas agrícolas esta associada ao uso de fertilizantes fosfatados (AMARAL SOBRINHO, 1992; CAMPOS, 2005).

Por outro lado para o chumbo os valores são expressivamente menores, este fato pode ser explicado pela adição de fertilizantes fosfatados nestas áreas. Vários estudos demonstram que a adição de fosfato nos sistemas de plantio convencional favorece a precipitação de elementos-traço. Pierangeli et al. (2004) estudaram o comportamento dos metais Cd, Cu e Pb em dois latossolos: Latossolo Vermelho-Amarelo ácrico (LVAw) e Latossolo Vermelho ácrico (LVw) quando são adicionadas doses de rocha fosfatada, levando a formação de formas menos disponíveis deste elemento. Eles observaram que houve um significativo aumento da adsorção dos elementos na seguinte ordem: $Pb \geq Cu \gg Cd$, o que explica a os valores nas área de plantio, sendo que no sistema de plantio convencional o valor observado foi menor que no plantio orgânico.

A complexação pela matéria orgânica resulta na adsorção de metais formando complexos de coordenação com as carboxilas, hidroxilas e grupos fenol e tiós das substâncias húmicas. Ligantes orgânicos de baixo peso molecular formam complexos solúveis com metais servindo como suporte no transporte para outros compartimentos (MCBRIDE, 1994). Este fato explicaria a presença deste elemento na água da nascente no fragmento de floresta (FF) de sub-bacia 7, uma vez que o pH do solo nesta área especificamente e extremamente ácido (pH 4,1) que favorece a solubilização dos cátions e seu transporte associado à ácidos orgânicos de baixo peso molecular, que também devido ao pH baixo são solubilizados e transportariam os metais como complexos solúveis da matéria orgânica do solo no sistema orgânico de manejo e da floresta.

Em geoquímica, indicadores de suporte e transporte de metais pesados em relação a um elemento ao qual ele está associado, por exemplo, Al para argilominerais, Fe para óxidos hidróxidos, % carbono orgânico para matéria orgânica é empregado para demonstrar a mobilização de elementos químicos para outros

compartimentos. Bidone e Silva Filho (1999) demonstraram alta correlação entre o cobre e o óxido-hidróxido de ferro como indicador geoquímico natural.

Não foi determinado o teor de matéria orgânica dissolvida nas amostras de água, no entanto podemos observar a alta correlação entre o Pb e o Cu, que possui o mesmo comportamento frente à MO, a formação de complexos de elevada estabilidade (GUILHERME, 2005). Como pode ser observado no gráfico da análise de componentes principais dos parâmetros físico-químicos de qualidade das águas das nascentes do Córrego Sujo (Figura 17), além da forte correlação entre o chumbo e o cobre. Estes elementos estão fortemente correlacionados a turbidez da água e aos teores de alumínio, ferro e manganês que indicam processo de erosão do solo.

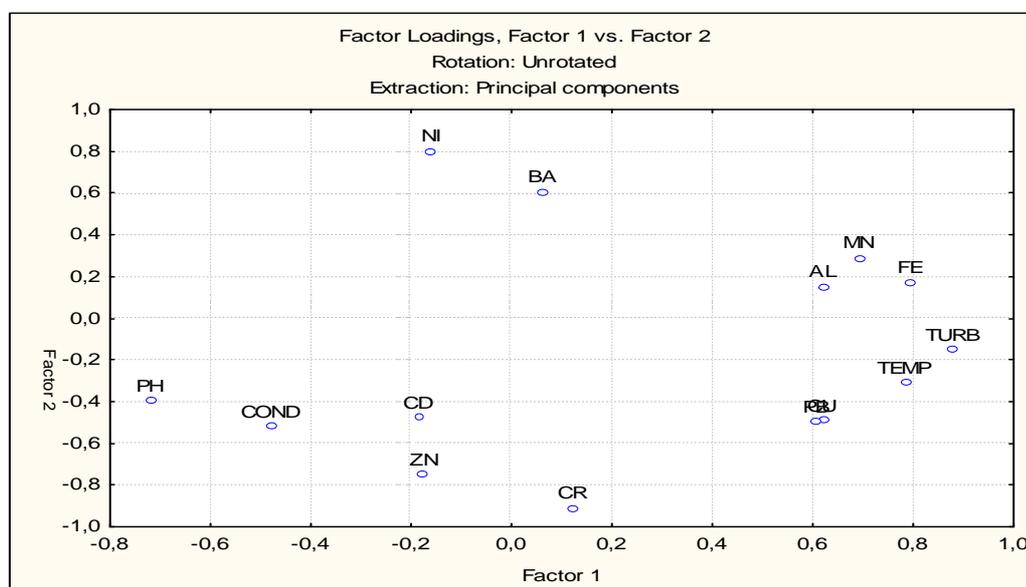


Figura 17: Análise de componente principal dos parâmetros de qualidade das águas das nascentes do Córrego Sujo.

As alterações da qualidade das águas em pequenas bacias hidrográficas demonstram que a composição química das águas dos rios pode variar substancialmente (SEMKIN et al., 1994). A variação espacial e temporal da composição das águas de um rio indica a distribuição típica da concentração iônica dos elementos na bacia. Em ambientes naturais é comum o declínio na alcalinidade, pH, SiO_2 , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , com o aumento da vazão (OVALLE, 1985) e acréscimo da concentração de carbono orgânico e nitrogênio orgânico dissolvidos, K^+ , Fe^{2+} e

Al³⁺. Essas mudanças não alteram o padrão de aceitação para o consumo ou à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas em unidades de conservação e de proteção integral, porém quando o canal atravessa uma área alterada por atividades antrópicas, a alteração da composição química implica em uma perda do padrão de qualidade em e algumas situações esta água não mais atende aos múltiplos usos a que estava destinada.

Ainda citando o Rio Soberbo, Panagoulas (2000) constatou que as suas águas passam de uma condição inicial do “tipo prístino (em sua condição original) no alto curso”, na área de influência do PARNASO, “até o tipo impactado (área densamente povoada e/ou industrializada)”.

Em se tratando de bacias agrícolas dois fatores alteram o padrão de qualidade das águas são os agroquímicos e a erosão hídrica. Com o intuito de avaliar a qualidade das águas da Bacia do Córrego Sujo, três sub-bacias e o exudório foram selecionados para fim de monitoramento no segundo ano do estudo.

A sub-bacia 9, Fazenda São Luís, apresenta característica de ocupação do solo diferente das demais. Neste setor da Bacia do Córrego Sujo, a pecuária predomina a paisagem, porém as nascentes e o canal são protegidos por mata ciliar e há o manejo do pasto, garantindo que o gado não acesse o interior dos fragmentos e o leito do rio. Esta sub-bacia não foi contemplada no monitoramento, porém foram realizadas amostragens em dois períodos característicos de baixa e alta pluviosidade com o objetivo de avaliar da sua contribuição para a qualidade das águas do canal principal do Córrego Sujo (Tabela 18).

Tabela 18: Parâmetros de qualidade da água da sub-bacia 9 – Fazenda São Luís

| Amostra | T °C | pH | Turbz | Condut | OD | Al | Ba | Cu | Fe | Mn | Pb | Zn |
|-------------------|-------------|-----------|--------------|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| NFSL09/04 | 20 | 7,1 | 4 | 22,6 | 6,5 | 9,86 | 7,00 | <0,4 | 19,9 | 1,8 | <0,1 | 0,74 |
| CSFSL09/04 | 20 | 7,2 | 10 | nd | 6,2 | 5,67 | 32,3 | <0,4 | 232,4 | 112,9 | <0,1 | 0,39 |
| SRFSL02/05 | 24 | 6,9 | 27 | 24,9 | 5,5 | 7,77 | 7,00 | <0,4 | 126,2 | 57,4 | 1,64 | 0,56 |
| SRFSL11/05 | 22 | 6,0 | 24 | 26,7 | nd | 53,9 | 17,8 | nd | 141,0 | 23,9 | nd | 2,50 |
| CSFSL11/05 | 22 | 6,0 | 24 | 29,2 | nd | 43,5 | 23,8 | nd | 164,9 | 41,6 | nd | 2,55 |

Os resultados mostram para o período chuvoso houve um aumento da turbidez, diminuição do pH, além da detecção de chumbo acima do limite de

detecção do método nas amostras na saída da sub-bacia. Vale destacar a qualidade da água da nascente desta sub-bacia, quando comparada às águas de áreas protegidas.

Na sub-bacia 8 (Japonês) foram realizadas dez amostragens, sendo que apenas para oito amostras foram determinados os teores de cátions. O resumo estatístico dos dados obtidos está representado pela figura 18 que mostra o gráfico de Box & Whisker das variáveis de diagnóstico deste setor.

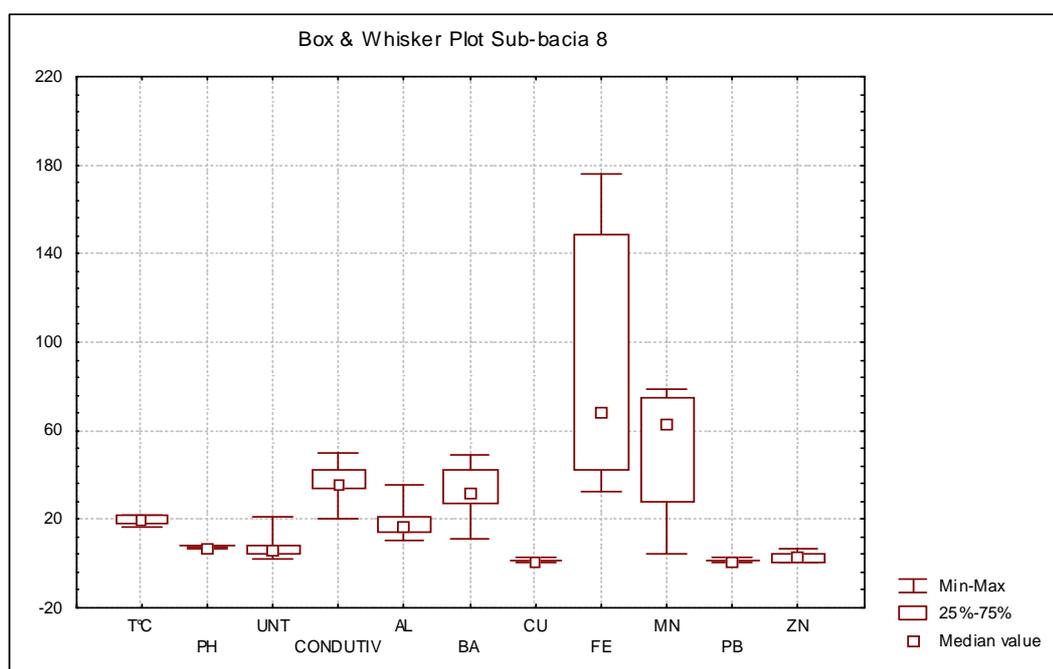


Figura 18: Gráfico de Box & Whisker dos parâmetros de qualidade das águas de sub-bacia 8 (Japonês)

Nesta bacia os efeitos da perda do solo tomando como indicador de qualidade a turbidez foi menor em relação às outras áreas, com exceção da amostra de fevereiro/05 que atingiu o valor máximo de 21 UNT. No entanto, esta bacia foi a que apresentou o maior valor de condutividade, $50 \mu\text{S cm}^{-1}$.

A determinação de cátions revelou um aumento expressivo do valor de manganês em relação à nascente, o que sugere a contribuição de um agrotóxico intensivamente utilizado nesta área, o fungicida Mancozeb pertencente ao grupo dos ditiocarbamatos, que possui Zn e Mn em sua estrutura $(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_4\text{Mn})_x (\text{Zn})_y$.

Ao analisar os dados da especiação de elementos-traço em solos com cultivo de brócolis pelo sistema de plantio convencional, Barros (2005) constatou que as concentrações de Mn e Zn foram maiores no solo do plantio convencional (PC), onde se utiliza o fungicida Manzat com freqüência, quando comparados às áreas do fragmento florestal (FF) e plantio conservacionista (PC) da sub-bacia 7 (Figura 19).

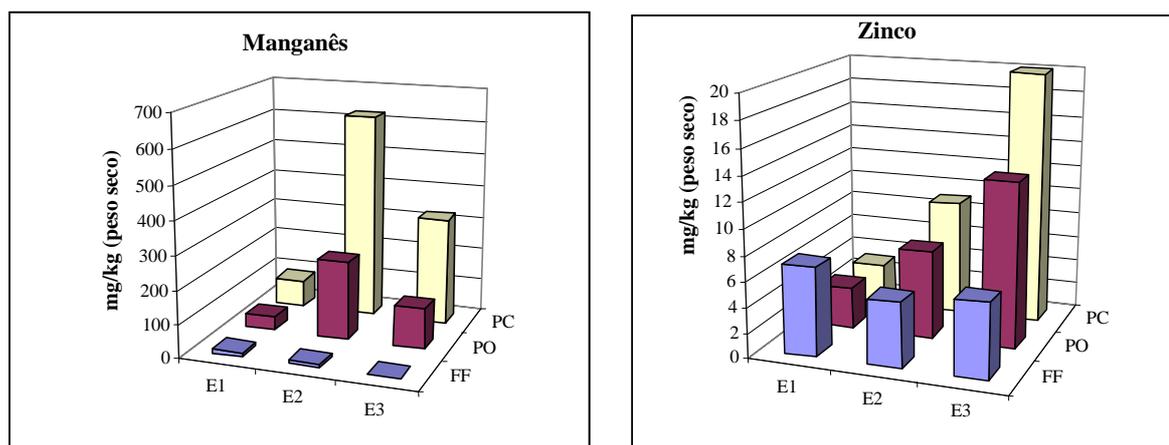


Figura 19: Resultado da extração seqüencial (E1, E2, E3) nos solo de plantio convencional (PC) da sub-bacia 8 (Sítio Japonês) do Córrego Sujo.

O Ni foi detectado acima do limite de detecção ($0,05 \mu\text{g L}^{-1}$) em várias amostras de água do Córrego Sujo, inclusive nascente, sempre em amostras correspondentes aos meses de junho e julho, sendo o valor mais freqüente encontrado corresponde a $5 \mu\text{g L}^{-1}$. Este valor está abaixo do estabelecido pelo CONAMA 357/05 ($25 \mu\text{g L}^{-1}$), porém comparando com as águas do PARNASO, nosso controle, verificamos que há contaminação das águas do Córrego Sujo. A presença deste elemento não é prevista na Portaria MS 518/04.

Ao examinarmos os dados referentes aos teores de ETs nas amostras de solo verificamos que na amostra proveniente do PC na sub-bacia 7 - RS, a concentração de Ni encontrada foi de $1,3 \text{ mg kg}^{-1}$ e no solo da plantação de brócolis da sub-bacia 8 foi de $1,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (BARROS, 2005). Embora este valor se encontre abaixo da referência de qualidade para solos de 13 mg kg^{-1} , segundo CETESB 2003, já é possível detectar este elemento nas águas superficiais do Córrego Sujo.

Além dos fertilizantes, outros insumos agrícolas possuem elementos-traço como contaminantes de processo e matéria-prima. Santos et al. (2003) determinou o

teor de metais em amostras de vários produtos utilizados no cultivo de feijão. As análises mostraram que um dos fungicidas mais utilizados nas culturas de ciclo curto o Ditane (nome comercial de um produto formulado a base do mancozeb) possui em sua formulação além do Mn (36 g kg^{-1}) e do Zn (22 mg kg^{-1}), outros metais como Ni (113 mg kg^{-1}). No caso do agrotóxico Preposan, um fungicida a base de oxicloreto de cobre, o teor de Ni é o dobro, 213 mg kg^{-1} , sendo que este mesmo agrotóxico apresentou em sua formulação uma concentração de 366 mg kg^{-1} de chumbo como contaminante.

Então, considerando que esse princípio ativo, em diferentes formulações, é responsável por 35% do total de agrotóxicos consumidos na região em estudo podemos supor que há uma grande contribuição deste agrotóxico para a presença disseminada de elementos-traço nesta bacia agrícola uma vez que não existe atividade industrial ou depósitos de lixo urbano na área em questão, podendo estar contribuindo também para a presença destes elementos em áreas de floresta, como observado no fragmento da sub-bacia 7.

Estudo sobre a distribuição de metais em solo de florestas da França mostrou contaminação por Cr, Zn, Pb, Ni, Cu, Co e Cd atribuída à deposição atmosférica. Este estudo revelou que as concentrações totais de Pb, Cu, e Ni excederam aos níveis de base dos solos não contaminados da Europa. Em relação à distribuição dos elementos no perfil do solo, os dados indicaram que a mobilidade dos elementos estava diretamente associada a classe dos solos. Assim foi observado que nos solos ácidos, as concentrações dos elementos Cu e Zn diminuíram com a profundidade, em oposição do Cr e Ni cujas concentrações aumentaram no mesmo perfil. Em relação ao Pb e ao Cd foi observado que estes elementos se acumularam nos horizontes superiores do solo e que 83% do chumbo encontrado no horizonte superficial da floresta era proveniente de contribuição antrópica (HERNANDEZ, et al., 2003).

A sub-bacia 7 (Roberto Selig) esta bacia foi escolhida para a instalação das parcelas hidroerosivas e instrumentos de monitoramento visando uso de modelos de avaliação de risco de contaminação por agrotóxico. O resumo estatístico dos dados obtidos está representado pela figura 20 que mostra o gráfico de Box & Whisker dos parâmetros determinados neste setor. Para fim de análise estatística, o valor de 229

UNT correspondente à amostra CSRS de 24 de novembro no canal principal do Córrego Sujo não foi considerada para o gráfico de Box & Whiskers. Este elevado valor foi observado em decorrência da exploração de uma “saibreira” nas margens do rio no ponto convencionado para amostragem.

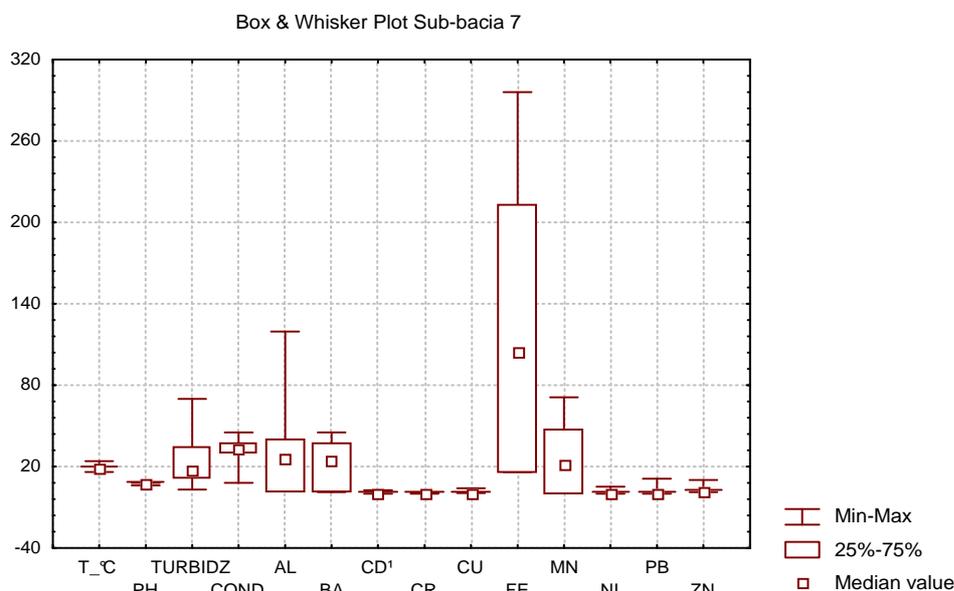


Figura 20: Gráfico de Box & Whisker dos parâmetros de qualidade das águas da sub-bacia 7 -RS.

As amostras de novembro de 2005 foram coletadas após um evento de alta pluviosidade, o que refletiu nos valores de diversos parâmetros relacionados à erosão hídrica, como a turbidez, Fe, Al, principalmente no exudório (SRRS).

Os valores de Pb nos pontos de coleta NORS, Pt1RRS, SRRS também não foram considerados para fim desta análise, pois foram considerados valores aberrantes (56, 79, 185 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente).

No entanto, as amostras do período de baixa pluviosidade revelaram que presença de chumbo no limite do valor máximo permitido para as águas de Classe 1 segundo o CONAMA 357/05, que é de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Considerando que o rio é alimentado pelo lençol freático nesta época do ano e pela drenagem da água de irrigação, os valores encontrados indicam que já há comprometimento da qualidade desta água para fins de consumo humano e irrigação, como mostra a tabela 19.

Tabela 19: Características físico-químicas da água na sub-bacia 7 - RS

| | Junho 2005 | | | | Novembro 2005 | | | |
|-------------|------------|--------|-------|------|---------------|--------|------|-------|
| | NORS | Pt1RRS | SRRS | CSRS | NORS | Pt1RRS | SRRS | CSRS |
| T °C | 18 | 18,0 | 19 | 19,0 | 18,0 | 21,0 | 24,0 | 24 |
| pH | 7,2 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,2 | 7,0 | 6,2 | 6,3 |
| UNT | 6,0 | 15 | 22 | 24 | 6,0 | 16 | 57 | 221 |
| Cond | 34 | 40 | 43 | 45 | 34,3 | 30 | 30,7 | 33 |
| Al | 26 | 26 | 30 | 46 | 23 | 26 | 52 | 172 |
| Ba | 24 | 28 | 28 | 37 | 22,2 | 26 | 27 | 32 |
| Cd | <0,4 | <0,4 | <0,4 | 2,55 | <0,4 | <0,4 | <0,4 | <0,4 |
| Cr | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 0,45 | < 0,4 | < 0,4 | 0,50 | < 0,4 |
| Cu | 2,2 | 3,9 | 2,8 | 2,3 | 15,3 | 6,9 | 63 | 3,1 |
| Fe | 51 | 157 | 203 | 221 | 56 | 261 | 364 | 422 |
| Mn | 5,3 | 38 | 44 | 51 | 4,5 | 80 | 78 | 63 |
| Ni | 1,7 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Pb | 2,2 | 11 | 9,8 | 3,1 | - | - | - | - |
| Zn | 3,6 | 4,5 | 4,7 | 10,2 | 4,2 | 2,7 | 4,3 | 3,0 |

Nota 1: Concentração dos cátions em $\mu\text{g L}^{-1}$

Segundo relato dos moradores locais, a forte chuva causou transbordamento do canal em diversos pontos. Porém, os dados meteorológicos referentes à estação agro-meteorológica de Teresópolis (CPTEC - 31954), situada nas coordenadas 22°41' Sul / 42°79' Oeste e a 871 metros acima do nível do mar, para o período de 12 horas anterior à coleta das amostras, no dia 24 de novembro, não forneceu um dado confiável. Segundo informação do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos – CPTEC, os dados registrados e observados na página da Plataforma de dados numéricos não podem ser utilizados como valores absolutos, já que houve um erro na leitura do equipamento (CPTEC, 2007).

A saída do Córrego Sujo apresentou variação dos parâmetros em função da sazonalidade das estações, mostrando o marcante efeito dos processos hidroerosivos nos períodos de alta pluviosidade, como pode ser observado pelos elevados valores de turbidez, 27 UNT em julho de 2004, período de seca e o valor de 319 UNT em janeiro de 2005.

O monitoramento de pontos ao longo do canal principal do Córrego Sujo, a jusante das sub-bacias avaliadas, foi utilizada para avaliar a variação espacial da

composição da água na bacia. A tabela 20 lista os valores médios de cada parâmetro avaliado (2004-2005) a partir da nascente do sítio do Japonês, sendo que o número de casos analisados em cada ponto está indicado.

Tabela 20: Valores médios e desvio padrão dos parâmetros monitorados nos anos de 2004 e 2005 no canal principal do Córrego Sujo.

| | T | pH | Turbid | Cond. | Al | Ba | Cu | Fe | Mn | Pb | Zn |
|------------------------|-----------|------------|-------------|---------------------|--------------------|-------------|------------|------------|-------------|-----------------|------------|
| | °C | | UNT | µS cm ⁻¹ | µg L ⁻¹ | | | | | | |
| NJ/1 | 18 | 7,0 | 2,0 | 20,0 | 12 | 11 | < 0,4 | 33 | 4,2 | < 0,1 | < 0,2 |
| SJ/7 - Média | 20 | 6,7 | 8,0 | 39,1 | 19,4 | 36,0 | 7,2 | 100 | 59 | 0,78 | 3,1 |
| Máximo | 22 | 7,1 | 21,0 | 50,0 | 35,4 | 49,2 | 30,1 | 176,2 | 78,7 | 2,9 | 6,8 |
| Mínimo | 16 | 6,2 | 4,0 | 34,1 | 10,0 | 24,7 | < 0,4 | 41,6 | 14,6 | < 0,1 | 0,37 |
| CSFSL/2 - Média | 21 | 6,6 | 17,0 | 29,2 | 24,6 | 28,1 | 8,3 | 199 | 77,3 | < 0,1 | 1,5 |
| Máximo | 21 | 7,2 | 10 | 29,2 | 43,6 | 32,3 | 16,6 | 232 | 113 | <0,1 | 2,5 |
| Mínimo | 20 | 6,0 | 24 | - | 5,7 | 23,8 | < 0,4 | 165 | 41,6 | < 0,1 | 0,39 |
| CSRS/6 - Média | 20 | 6,7 | 59,2 | 35,0 | 77 | 38 | 1,1 | 255 | 55,9 | 0,52 | 3,3 |
| Máximo | 24 | 7,0 | 229 | 54,1 | 172 | 44,4 | 3,1 | 422 | 67,6 | 3,1 | 10,0 |
| Mínimo | 17 | 6,3 | 16 | 29,5 | 27 | 30,9 | < 0,4 | 162 | 42,1 | < 0,1 | < 0,4 |
| SCS/5 - Média | 20 | 6,9 | 128 | 37,0 | 107 | 380 | 24 | 274 | 62 | < 0,1 | 2,0 |
| Máximo | 24 | 7,9 | 319 | 43,7 | 307 | 48,5 | 92,9 | 336 | 126 | 1,2 | 3,85 |
| Mínimo | 15 | 6,3 | 27 | 33,3 | 23,4 | 23,9 | < 0,4 | 206 | 20,1 | <0,1 | 0,288 |

A tabela acima reflete a grande diferença na composição da água entre os períodos de alta e baixa pluviosidade. Em grande parte dos casos a diferença é devido à presença e ausência (abaixo do limite de detecção do método) de um determinado parâmetro.

No exudório da bacia do Córrego Sujo, no período de chuvas, as águas atingiram valores turbidez e concentração dos elementos Al, Cu, Fe e Mn que levaram ao seu enquadramento na Classe III segundo classificação do CONAMA 357/05. Todos parâmetros acima são indicativos da perda de solo por erosão hídrica.

No caso dos elementos-traço, podemos observar a presença de Pb em todos os pontos monitorados, com exceção do ponto à jusante da Fazenda São Luís. Podemos destacar também a presença do elemento Ni nas amostras nos meses de baixa pluviosidade (SCS 06/04 e SCS 07/04) que apresentaram os valores de $4,72 \mu\text{g L}^{-1}$ e $4,56 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Em função da grande variabilidade e amplitude dos valores encontrados para os parâmetros estudados, o monitoramento desta bacia rural, demonstrou que a qualidade das águas está comprometida quando comparamos com as águas de uma área de preservação.

No entanto, quando verificamos as nascentes do Córrego Sujo, que se encontram em fragmentos de floresta, podemos observar que em vários aspectos elas preservam características de águas especiais.

O bário é pouco citado em trabalhos de contaminação de águas superficiais. Este metal pertence à família do cálcio e do magnésio e é raro nas águas naturais, com teores de 0,7 a $900 \mu\text{g L}^{-1}$ (KLEIN, 2007). As principais fontes são o intemperismo e erosão de depósitos naturais, normalmente veios, onde ocorre na forma de barita (BaSO_4) ou feldspatos ricos em Ba. Todos os compostos de bário que são solúveis em água ou em ácidos são tóxicos. Entre as atividades humanas que introduzem bário no meio ambiente estão a perfuração de poços, onde é empregado em lamas de perfuração de poços de petróleo; produção de pigmentos, fogos de artifício, vidros e defensivos agrícolas, como inseticida a base de barita. Pela resolução CONAMA 35/05, o limite permitido de Ba em águas de abastecimento, é de $700 \mu\text{g L}^{-1}$ para a Classe I. Este elemento foi observado disseminado nas amostras de água durante o período monitorado atingindo o valor máximo de $49 \mu\text{g L}^{-1}$ para amostra na saída da sub-bacia 8, Japonês. A nascente desta sub-bacia apresentou concentração de $11 \mu\text{g L}^{-1}$ de bário que concorda com o valor de referência para o método, de $12 \mu\text{g L}^{-1}$, para a amostra da Barragem Beija-flor no PARNASO. Os valores encontrados durante o monitoramento sugerem a presença deste elemento de forma difusa na bacia do Córrego Sujo. No entanto, a sua origem nas amostras não pode ser determinada conclusivamente.

O efeito do intenso processo de intemperismo e erosão podem ser observados pelos altos valores de turbidez e dos elementos Al, Fe e Mn que caracterizou a bacia estudada (Figura 22).

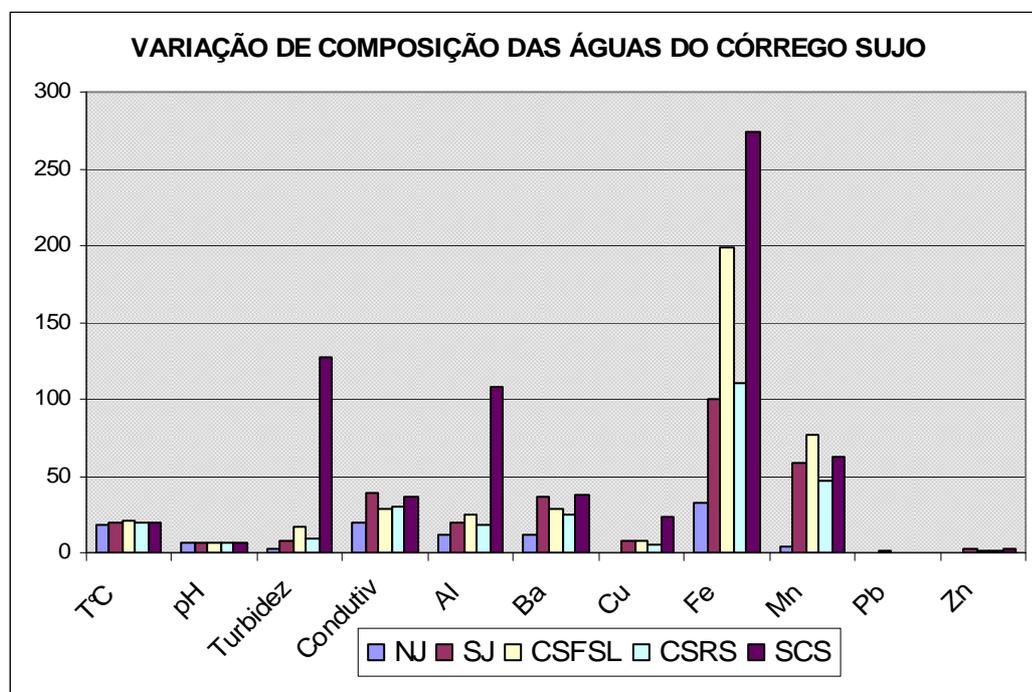


Figura 22: Variação da qualidade da água ao longo do canal principal da Bacia do Córrego Sujo, durante o monitoramento, 2004 – 2005.

6. 3 CONTAMINAÇÃO POR POLUENTES ORGÂNICOS.

Uma grande variedade de agrotóxicos é usada pelos agricultores da região. A Tabela 21 lista os agrotóxicos mais citados pelos agricultores locais e em levantamento de campo.

Tabela 21: Agrotóxicos em uso relatados pelos agricultores da bacia do Córrego Sujo¹

| NOME COMERCIAL | GRUPO QUÍMICO/ MÉTODO | CLASSE DE USO | CLASSE AMBIENTAL |
|-----------------------|---|-----------------------|-------------------------|
| Linuron | Uréia/HPLC | Herbicida | II |
| Amitraz | Amidina/HPLC | Acaricida | II |
| Benomyl | Benzimidazol/HPLC | Fungicida | II |
| Cloropirifós | Organofosforado/ CG-FPD ou NPD | Inseticida | II |
| Carbendazin | Benzimidazol/HPLC | Fungicida | III |
| Cartap | Tiocarbamato/HPLC | Inseticida/Fungicida | II |
| Tiofanato Metílico | Benzimidazol/HPLC | Fungicida | IV |
| Deltametrina | Piretróide Sintético/ CG-ECD | Inseticida/ Formicida | I |
| Diazinona | Organofosforado/ CG-FPD ou NPD | Inseticida/Acaricida | III |
| Tebuconazole | Triazol/HPLC | Fungicida | II |
| Fluazifop-P-butílico | Aril Oxi Fenoxi Propionato/HPLC | Herbicida | II |
| Paraquat.HCl | Bipiridilio/HPLC | Herbicida | I |
| λ-cialotrina | Piretróide/CG-ECD | Inseticida | I |
| Linuron | Uréia/HPLC | Herbicida | III |
| Manzat | Ditiocarbamato/UV-VIS | Fungicida | III |
| Captan | Ftalimida/ CG-ECD | Fungicida | IV |
| Indoxcarb | Oxadiazina/HPLC | Inseticida | I |
| Glifosato | Derivado da Glicina | Herbicida Sistemico | II |
| Difenoconazole | Triazol/HPLC | Fungicida | II |
| Metamidofós | Organofosforado/ CG-FPD ou NPD | Acaricida e Fungicida | II |
| Tordon | Ác. Fenoxiacetico + Der. Ac Picolinico | Herbicida | I |

1.(Reunião dia 15/03/04 – na localidade de Sebastiana/Córrego Sujo, Teresópolis).

Neste trabalho foi realizada a pesquisa dos poluentes organoclorados persistentes (POPs) e organofosforados (OPs) usando os procedimentos analíticos implantados e validados no Laboratório de Resíduos de Pesticidas – INT.

A SPE tornou-se o procedimento mais eficaz em química ambiental, particularmente para extração multiresíduo de agrotóxicos em água, assim como em procedimento de “clean-up” de extratos de solo e sedimentos (OUBINÃ et al., 1998; LAABS, 2000; MARTINEZ E BARCELO, 2001). Esta técnica foi desenvolvida a partir de discos com fase octadecilsilano, porém, com o desenvolvimento de princípios ativos de agrotóxicos mais polares e iônicos, os sorventes também tiveram a sua seletividade modificada aumentando a faixa de polaridade da fase sólida (HENNION E PICHON, 1994; DEAN, 1998; RODRIGUEZ-MOZAZ, 2004).

Em se tratando de águas superficiais, estas podem variar de límpidas a turvas, com altas concentrações de sólidos dissolvidos, compostos de origem vegetal, como clorofila, açúcares e substâncias húmicas, além de colóides de solo provenientes de processos erosivos naturais.

No caso das amostras das nascentes do PARNASO e dos fragmentos da bacia agrícola com turbidez e concentração de sais dissolvidos baixos, o método de extração em fase sólida foi aplicado seguindo o protocolo previamente estabelecido. No entanto, no caso das amostras dos setores do rio com altas cargas de sedimento e conteúdo iônico, este método mostrou-se inadequado, pois ocorreu obstrução dos poros da membrana impedindo o fluxo de amostra e baixa eficiência de extração. Então o método tradicional de extração líquido-líquido foi usado para estas amostras.

6.3.1 Poluentes organoclorados persistentes

Em uma primeira abordagem foi investigada a presença dos POPs nas amostras de 2004 do PARNASO, Parque Estadual dos Três Picos e da Bacia do Córrego Sujo. Vale ressaltar que este trabalho foi realizado em parceria com o trabalho desenvolvido por PIRES (2005), “Avaliação da qualidade das águas de mananciais do município de Teresópolis-RJ”, segundo encaminhamento dos

gestores do PARNASO, onde atuamos na determinação dos compostos organoclorados visando o enquadramento segundo CONAMA 357/05.

Os compostos organoclorados selecionados neste trabalho estão listados na Tabela 22, juntamente com seus respectivos números de identificação (CAS) e graus de pureza dos padrões certificados.

Tabela 22: Compostos organoclorados selecionados e seus números de CAS, graus de pureza.

| Compostos Organoclorados | N° CAS | Grau de Pureza |
|-------------------------------------|---------------|-----------------------|
| <i>α-HCH</i> | 319-84-6 | 97,5 |
| <i>β-HCH</i> | 319-85-7 | 98 |
| <i>Lindano</i> | 58-89-9 | 98,5 |
| Alacloro | 15972-60-8 | 99 |
| Heptacloro | 76-44-8 | 98,5 |
| Metolacloro | 51218-45-2 | 98 |
| Aldrin | 309-00-2 | 96 |
| 2,4' DDE | 3424-82-6 | 97,5 |
| <i>α</i> -Endosulfan | 959-98-8 | 97 |
| 4,4' DDE | 72-55-9 | 99 |
| Dieldrin | 60-57-1 | 98 |
| 2,4' DDD | 53-19-0 | 99,5 |
| Endrin | 72-20-8 | 99 |
| <i>β</i> -Endosulfan | 33213-65-9 | 98,5 |
| 4,4' DDD | 72-54-8 | 97,5 |
| 2,4' DDT | 789-02-6 | 98 |
| 4,4' DDT | 50-29-3 | 98,5 |

(THE MERCK INDEX, 1996)

Em cromatografia gasosa o tempo que um composto é retido por uma fase estacionária seletiva da coluna cromatográfica, em condições estabelecidas

utilizando padrões de referência, é um indicativo da sua presença na amostra. Um cromatograma típico dos compostos listados na tabela acima é apresentado na figura 22 abaixo.

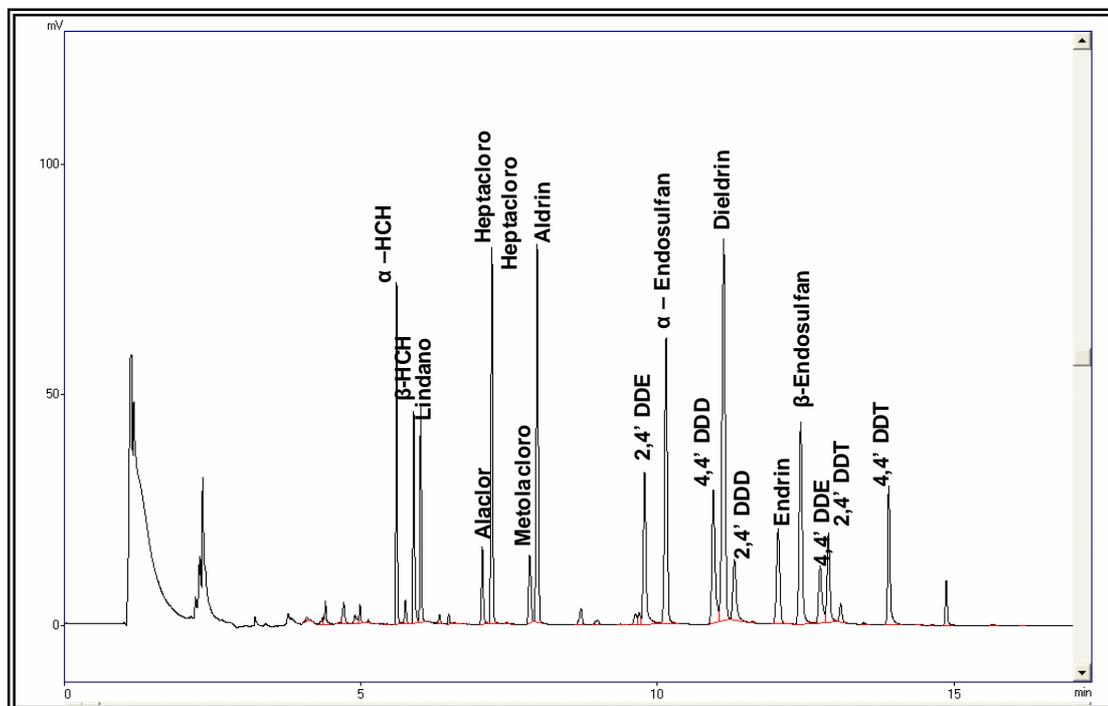


Figura 22: Cromatograma típico da determinação multirresíduos dos poluentes orgoclorados persistentes nas seguintes condições cromatográficas: coluna DB-5, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m, Temperatura do forno: 75-210 $^{\circ}$ C (50 $^{\circ}$ C/min); 210-216 $^{\circ}$ C (0,7 $^{\circ}$ C/min); 216-280 (21 $^{\circ}$ C/min), Volume injetado: 1 μ L, sem divisão de fluxo

A quantificação foi realizada por padronização externa utilizando curvas de calibração e cinco níveis de concentração. Os tempos de retenção típicos e a faixa linear de trabalho, para as condições cromatográficas estabelecida para o método validado no Laboratório de Resíduo de Pesticidas do INT estão listados nas Tabelas 23 e 24.

Tabela 23: Tempos de retenção típico dos POPs

| Analitos | t_R (min.) | Analitos | t_R (min.) |
|-----------------|-----------------------------|------------------|-----------------------------|
| A-HCH | 5,6 | Dieldrin | 11,1 |
| β-HCH | 5,9 | 2,4 DDD | 11,3 |
| Lindano | 6,0 | Endrin | 12,0 |
| Alaclor | 7,0 | β-Endossulfan | 12,4 |
| Heptacloro | 7,2 | 4,4 DDD | 12,7 |
| Metolacloro | 7,8 | 2,4 DDT | 12,9 |
| Aldrin | 7,9 | 4,4 DDT | 13,9 |
| 2,4 DDE | 9,8 | cis-Permetrina | 17,1 |
| α-Endossulfan | 10,1 | trans-Permetrina | 17,2 |
| 4,4 DDE | 10,9 | | |

As curvas de calibração foram obtidas injetando 1 µL da solução de cada nível de concentração, em triplicata de injeção.

Tabela 24: Faixa de linear trabalho dos POPs.

| Concentrações (µg L⁻¹) | POPs - organoclorados |
|--|---------------------------------------|
| 0,2 – 20 | HCH e isômeros, DDTs e isômeros |
| 0,25 – 25 | Heptacloro, Aldrin, Endrin e Dieldrin |
| 0,4 – 40 | Alaclor, α e β –Endossulfan |
| 1,0 – 100 | Metolacloro |

A partir das curvas de calibração foram obtidos os limites de detecção e quantificação tanto para o instrumento quanto para o método. Os limites de detecção e quantificação instrumental medem a sensibilidade do equipamento em função do padrão sem levar em consideração o efeito da matriz.

Para a determinação dos limites de detecção e quantificação instrumental, LDI e LQ respectivamente, foram construídas curvas de calibração dos padrões

certificados de cada agrotóxico em sete diferentes concentrações, na faixa de 0,2 a 100 µg/L. A partir dos parâmetros que descrevem a equação de regressão e utilizado as equações 11 e 12 foram calculados os limites de detecção de quantificação apresentados na Tabela 25.

$$\text{RMSE} = \left[\frac{\sum_{j=1}^n E_j^2}{n-2} \right]^{1/2} \quad \text{Eq.10}$$

$$\text{LDI} = 3 \times \text{RMSE} / a \quad \text{Eq. 11}$$

$$\text{LQI} = 10 \times \text{RMSE} / a \quad \text{Eq 12}$$

onde RMSE = estimativa do erro padrão da regressão linear.

E_j = resíduo padrão da regressão linear.

n = número de pontos.

a = coeficiente angular da reta.

Tabela 25: Concentração do Limite de detecção do método.

| POPs | LD (µg L ⁻¹) |
|--------------------------------------|--------------------------|
| Aldrin, Endrin, Dieldrin, Heptacloro | 0,0063 |
| Lindano, DDT e isômeros | 0,0050 |
| Endossulfan | 0,0100 |
| Metalocloro | 0,0250 |
| Permetrinás | 0,0500 |

Na tabela 26 estão listados os valores máximos permitidos para os compostos pesquisadas neste trabalho, segundo a resolução do CONAMA N° 375/05 e a Portaria N° 518 do Ministério da Saúde usado como referência para estabelecimento dos limites de detecção (LQ) do método validado no Laboratório. Portanto, o método implantado no laboratório atendeu aos critérios de determinação de poluentes orgânicos previsto na legislação.

Tabela 26: Valor Máximo Permitido segundo Resolução do CONAMA nº 357/05 e a Portaria nº 518/04 do MS.

| POPs | VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$) | |
|---|------------------------------|--------------------|
| | CONAMA nº357 | Portaria nº 518 MS |
| Aldrin, Dieldrin | 0,005 | 0,03 |
| DDT e isômeros | 0,002 | 2 |
| Alacloro | 20 | 20 |
| Heptacloro + Heptacloro epóxido | 0,01 | 0,03 |
| Endossulfan (α , β e sulfato) | 0,056 | 20 |
| Endrin | 0,004 | 0,6 |
| Hexaclorobenzeno | 0,0065 | 1 |
| Lindano | 0,02 | 2 |
| Metolacloro | 10 | 10 |

O estudo de recuperação, onde as amostras em triplicata de água ultra-pura e em águas naturais fortificadas com uma mistura multirresíduos dos agrotóxicos provenientes do PARNASO foram submetidas aos procedimentos de extração, clarificação e pré-concentração fornecendo os limites de quantificação do método para cada padrão de agrotóxico, segundo a equação 13:

$$R (\%) = \frac{(C_1 - C_2)}{C_3} \times 100 \quad \text{Eq 13}$$

Onde: C_1 = Concentração obtida na amostra fortificada

C_2 = Concentração obtida no branco da amostra

C_3 = Concentração adicionada na fortificação

Tabela 27: Teste de recuperação em dois níveis de concentração para a mistura dos poluentes organoclorados para validação do método por extração em fase sólida (Curva de Calibração de 27.09.04)

| | CR | CT | (%) | CR | CT | (%) |
|------------------|---------------------------------|------|-----|--------------------------------|-----|-----|
| | 0,5 LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) | | | 10 LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) | | |
| Lindano | 0,7 | 1,0 | 73 | 20 | 20 | 100 |
| Alaclor | nd | nd | nd | nd | nd | nd |
| Heptacloro | 1,2 | 1,25 | 98 | 25 | 25 | 100 |
| Metolacloro | nd | nd | nd | nd | nd | nd |
| Aldrin | 1,1 | 1,25 | 89 | 26 | 25 | 104 |
| 2,4 DDE | 1,1 | 1,0 | 111 | 21 | 20 | 103 |
| a-Endossulfan | 1,6 | 2,0 | 79 | 41 | 40 | 103 |
| 4,4 DDE | 1,3 | 1,0 | 135 | 21 | 20 | 106 |
| Dieldrin | 1,2 | 1,25 | 97 | 25 | 25 | 102 |
| 2,4 DDD | 1,0 | 1,0 | 99 | 20 | 20 | 101 |
| Endrin | 1,6 | 1,25 | 125 | 36 | 25 | 148 |
| b-Endossulfan | 1,6 | 2,0 | 82 | 41 | 40 | 103 |
| 4,4 DDD | 1,4 | 1,0 | 137 | 21 | 20 | 108 |
| 2,4 DDT | 1,1 | 1,0 | 112 | 22 | 20 | 108 |
| 4,4 DDT | 1,6 | 1,0 | 160 | 23 | 20 | 115 |
| cis-Permetrina | 26,2 | 10,0 | 262 | 275 | 200 | 137 |
| trans-Permetrina | 30,0 | 10,0 | 300 | 310 | 200 | 155 |

C_T: Concentração da amostra fortificada adicionada

C_R: Concentração obtida por calibração externa

%: Percentual recuperado

Os valores de recuperação entre 70% e 130% são considerados normais para determinação de resíduos de pesticidas em matrizes ambientais devido à contribuição dos interferentes da matriz na linha de base do sinal do cromatógrafo (ruído). Como pode ser constatada na tabela 27, esta contribuição é mais acentuada no limite de detecção do método.

A pesquisa de poluentes orgânicos na bacia do Córrego Sujo foi iniciada no mesmo período do trabalho desenvolvido no PARNASO (Março de 2004).

As análises das amostras de água coletadas nos pontos de monitoramento no (Apêndice I) não indicaram a presença dos compostos organoclorados pesquisados acima dos valores estabelecidos pela legislação ambiental, CONAMA 357/05 e do padrão de potabilidade do Ministério da Saúde, Portaria 518/04 - MS.

As determinações dos compostos orgânicos foram inicialmente realizadas com triplicatas de campo, sendo que após o primeiro ano de monitoramento, pelo menos foram realizadas determinações em duplicata. No caso das amostras das nascentes e do PARNASO, usadas como controle e para fins de validação, permaneceu o critério de triplicatas. A frequência de amostragem para a determinação dos POPs nos pontos de amostragem obedeceu ao mínimo exigido pela Portaria 518/04 - MS, que determina amostragem semestral para estes parâmetros.

A Figura 23 representa um cromatograma no limite de detecção instrumental para a pesquisa de Poluentes Organoclorados por CG-ECD.

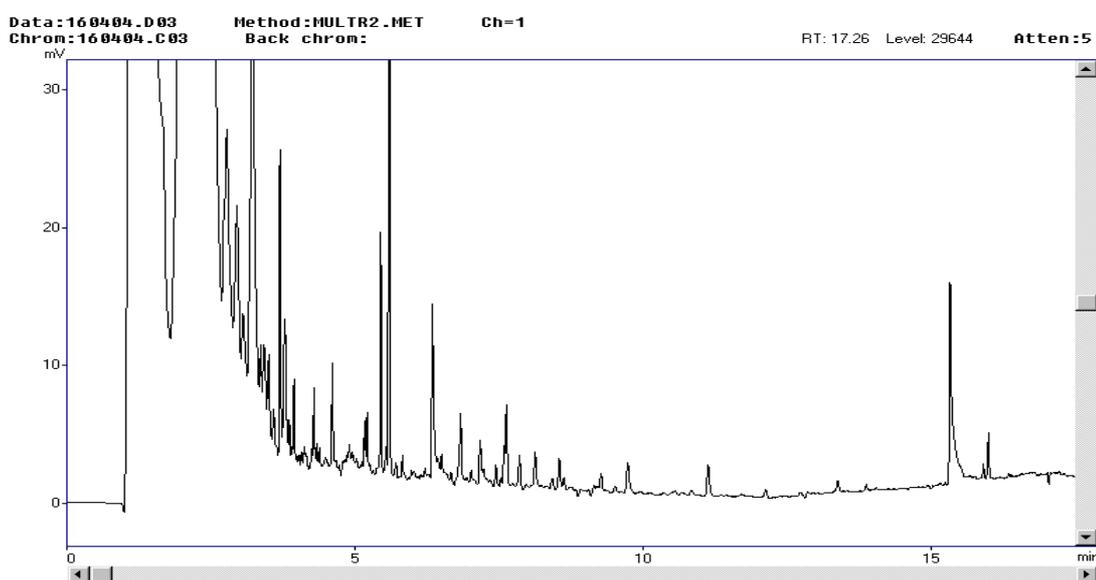


Figura 23: Amostra de água da Barragem do Rio Beija-Flor, PARNASO. Cromatograma obtido na coluna DB5 ((5%-Phenyl)-methylpolysiloxane, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m, Temperatura do forno: 75-210 $^{\circ}$ C (50 $^{\circ}$ C/min); 210-216 $^{\circ}$ C (0,7 $^{\circ}$ C/min); 216-280 (21 $^{\circ}$ C/min), Volume injetado: 1 μ L, sem divisão de fluxo

Os sinais não identificados no cromatograma não corresponderam aos OCs previamente identificados com os seus respectivos padrões de referência certificados. A confirmação desta hipótese foi realizada com uma nova corrida cromatográfica da amostra nas condições de melhor resolução dos compostos estudados em uma coluna de seletividade diferente (Figura 24).

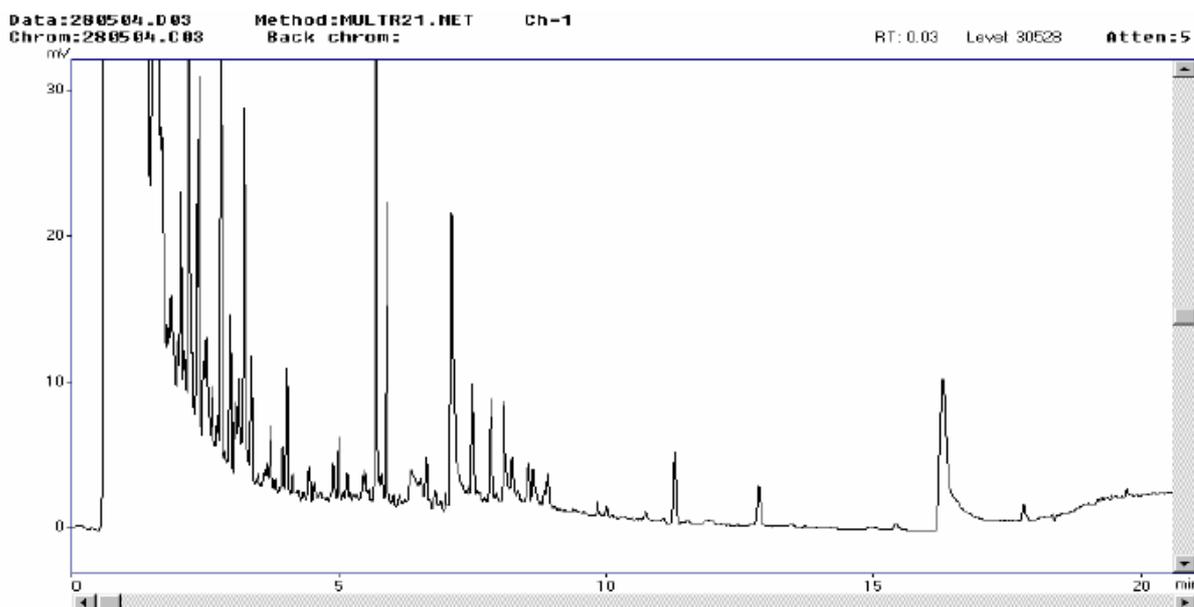


Figura 26: Amostra de água da Barragem do Rio Beija-Flor, Cromatograma obtido na coluna DB17 (14% cianopropil-fenil-86% dimetilpolisiloxano); 30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m; 50 – 130 $^{\circ}$ C (25 $^{\circ}$ C/min); 130 - 250 $^{\circ}$ C (5 $^{\circ}$ C/min); 250 $^{\circ}$ C (10 min), Temp. injetor: 250 $^{\circ}$ C; Temp. detector: 300 $^{\circ}$ C, Volume injetado: 2,6 μ L, Splitless

Segundo o critério de confirmação de resultado pela troca de seletividade da coluna cromatográfica, concluímos que as águas da bacia hidrográfica do Córrego Sujo não apresentaram contaminação pelos poluentes organoclorados persistentes pesquisados neste trabalho, no limite de detecção estabelecido.

Porém no caso do PARNASO, o monitoramento de longo prazo dos meios abióticos é indispensável.

O trabalho desenvolvido por Quinete (2005) no âmbito do Projeto Mata Atlântica com objetivo de realizar um estudo preliminar sobre a presença dos poluentes organoclorados persistentes α e β - HCH, lindano (γ - HCH), alacloro,

heptacloro, metolacoloro, aldrin, endrin, dieldrin, α e β endosulfan, DDT e seus isômeros em solos de fragmentos da Mata Atlântica (Parque Nacional da Serra dos Órgãos - PARNASO) detectou a presença da maioria dos OCs pesquisados no solo da bacia hidrográfica do Rio Beija-Flor e na microbacia do Córrego Sujo, porém em concentrações muito baixa, comparável a outros estudos no Brasil (TORRES et al., 2002b; ÖSTERREICHER-CUNHA et al., 2003; 2004; RISSATO et al., 2004).

Foi confirmada pela análise das amostras na coluna DB-17, a presença dos analitos: α -HCH, β -HCH, lindano, alacoloro, heptacloro, aldrin, alfa e beta endosulfan, 2,4'-DDE, 4,4'-DDE, dieldrin, 2,4'-DDD e endrin nas amostras das subparcelas do PARNASO (Figura 25) e na Fazenda São Luís .

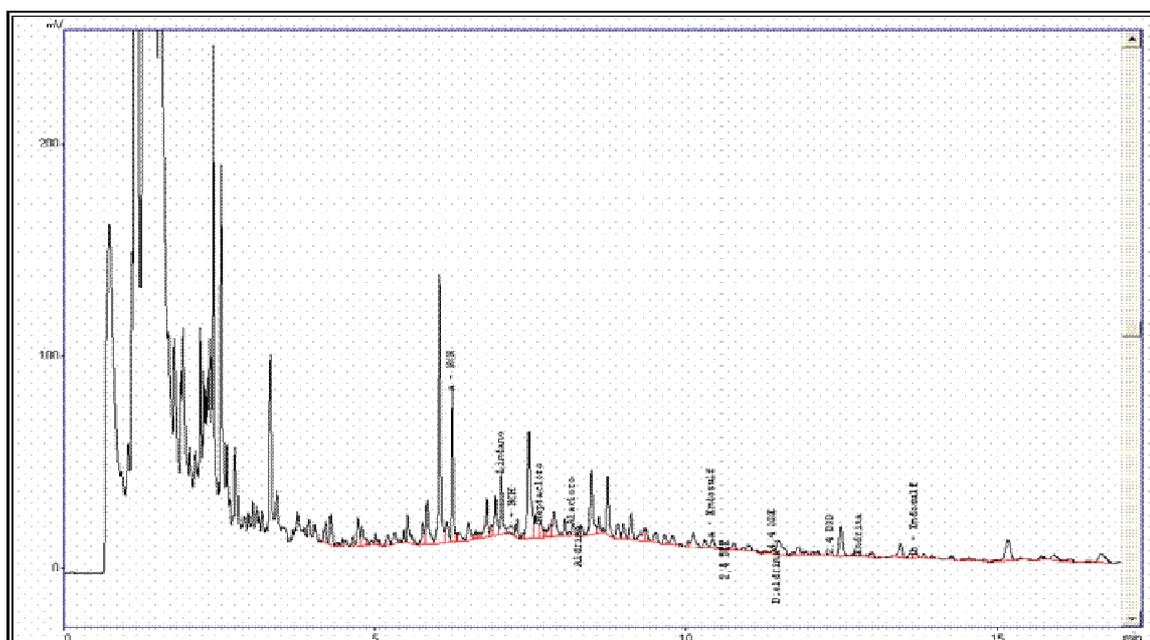


Figura 26. Cromatograma da amostra de solo do PARNASO na coluna DB-17 por extração por Soxhlet. DB5 ((5%-Phenyl)-methylpolysiloxane, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m, Temperatura do forno: 75-210 $^{\circ}$ C (50 $^{\circ}$ C/min); 210-216 $^{\circ}$ C (0,7 $^{\circ}$ C/min); 216-280 (21 $^{\circ}$ C/min), Volume injetado: 1 μ L, sem divisão de fluxo

Apesar deste procedimento, a identificação inequívoca destes compostos é altamente recomendada com a utilização da espectrometria de massas, uma vez que o procedimento de extração e *clean-up* não são capazes de eliminar totalmente os compostos não identificados e denominados co-extrativos da matriz.

O acoplamento CG-MS, além de conclusivo, serviria para identificar compostos não previstos no monitoramento e detectar a utilização indevida de substâncias não registradas ou que não foram incluídas no plano de monitoramento inicial, além de poupar recursos, uma vez que não haveria a troca de colunas, e otimização das condições cromatográficas em cada corrida para a confirmação da presença ou ausência dos compostos pesquisados e qualquer outra substância presente no extrato obtido.

O risco de acumulação de POPs no Parque Nacional da Serra dos Órgãos deve ser avaliada e monitorada. Esta hipótese é em função da sua localização em relação à Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RODRIGUES, 2006), principalmente pela contaminação difusa via aporte atmosférico em função sua proximidade com uma fonte potencial emissora destes compostos.

Estudos realizados sobre a disposição inadequada de resíduos perigosos nas proximidades da antiga fábrica de HCH no atual Município de Duque de Caxias, conhecida como Cidade dos Meninos, indicaram altas concentrações de POPs em todos os compartimentos desta região. Além disso, a tentativa de remediação com cal misturada aos resíduos do foco principal na Cidade dos Meninos, realizada em 1995 resultou em formação de novos compostos, mais tóxicos, e sua maior migração, atingindo as águas subterrâneas (BRASIL, 2004b).

Os principais compostos químicos encontrados foram o HCH e seus isômeros, o DDT e seus metabólitos (nos ovos e no leite, na água, no solo e na poeira domiciliar), e dioxinas (nos ovos e solos). “Nos pontos mais contaminados, foram encontradas concentrações de centenas de milhares de $\mu\text{g kg}^{-1}$ para todos os isômeros de HCH e de milhares de $\mu\text{g kg}^{-1}$ para 1,2,4-triclorobenzeno e 2,4,6-triclorofenol”

6. 4 AGROTÓXICOS ORGANOFOSFORADOS

Os agrotóxicos estudados foram diclorvós, metamidofós, diazinon, metil-paration, fenitroton, malation, clorpirifós, etil-paration e fentoato. Dos nove agrotóxicos estudados apenas dois não puderam ser identificados inequivocamente porque não apresentarem boa resolução dos sinais nas condições de análise, pois co-eluem no tempo de retenção de 25,7 minutos. Contudo, o etil-paration não é mais comercializado, sendo a sua venda proibida devido a sua alta toxicidade e em função do indicativo de uso segundo relato de agricultores e moradores locais, as amostras foram quantificadas em função do clorpirifós.

Então, as condições cromatográficas foram otimizadas e validadas para a determinação multirresíduos dos agrotóxicos diclorvós, diazinon, metil-paration, fenitroton, malation e fentoato.

A tabela 28 mostra os tempos de retenção para os picos dos padrões obtidos através da análise cromatográfica.

Tabela 28: Tempos de retenção (t_R) dos agrotóxicos OPs

| Analitos | t_R (min.) |
|-----------------|--------------------------------|
| Diclorvós | 11,74 \pm 0,03 |
| Diazinon | 22,75 \pm 0,02 |
| Metil-paration | 24,11 \pm 0,02 |
| Fenitroton | 24,97 \pm 0,02 |
| Malation | 25,32 \pm 0,02 |
| Etil-paration | 25,66 |
| Clorpirifos | 25,66 \pm 0,02 |
| Fentoato | 27,11 \pm 0,02 |

A figura 27 mostra o cromatograma típico da mistura dos OPs pesquisados nas amostras de água do Córrego Sujo. No caso metamidofós, apesar de identificado, não foi possível a sua quantificação, pois nas condições de análise houve degradação deste princípio ativo e seu produto de degradação interagiu

fortemente com a fase estacionária. A figura 26 mostra um cromatograma típico da determinação multiresíduos organofosforados com detector fotométrico de chama.

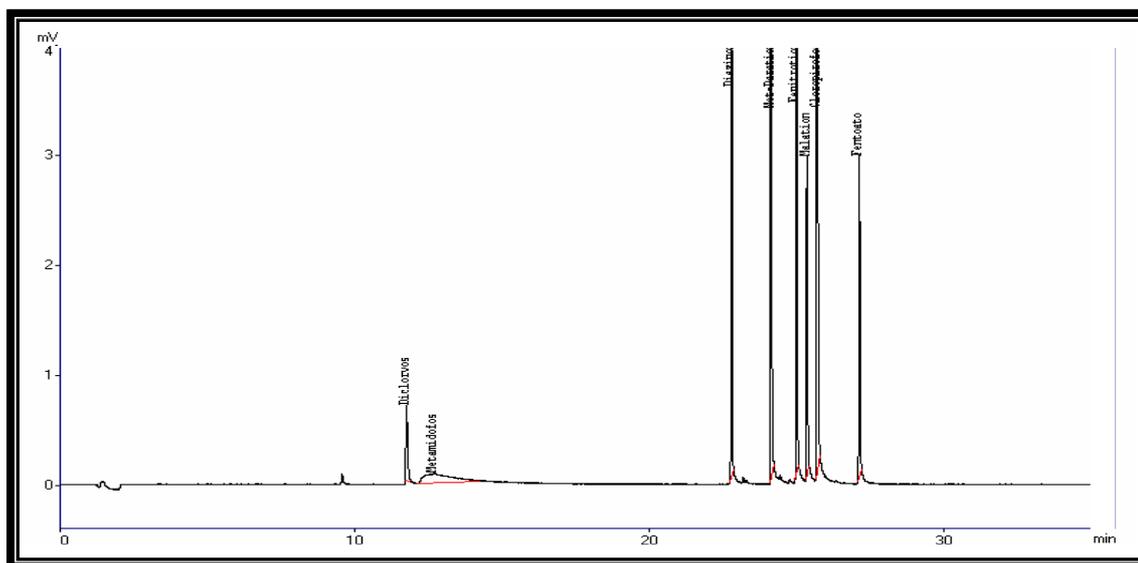


Figura 26: Cromatograma típico para a identificação dos agrotóxicos OPs na concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Coluna DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm), Hidrogênio: 1,86 mL/min. Injetor: 250°C; Detector: 280 e 200°C. Programação do forno: 65°C (1min) – 150°C (5°C/min); 150-180°C (30 °C/min); 180-250°C (5 °C/min). Volume de injeção: 2 μL , Splitless.

A partir da diluição da mistura de padrões em solvente grau resíduo, até a concentração correspondente ao limite de detecção instrumental (Figura 27), foram realizados os cálculos para a determinação dos limites de detecção e quantificação (LD e LQ) de cada composto.

Os limites de determinação e de detecção do método foram obtidos a partir de amostras ($n=5$) de água da nascente do PARNASO contaminadas artificialmente (fortificadas) no laboratório como os padrões de interesse no limite de detecção estabelecido para o instrumento. As amostras foram então submetidas a toda marcha analítica.

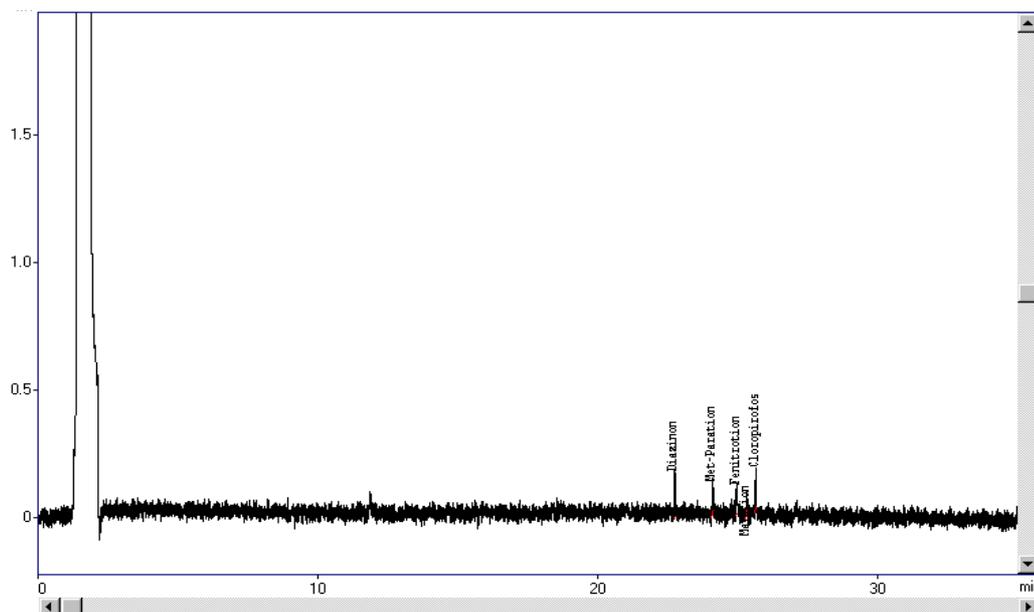


Figura 27: Cromatograma da mistura de OPs no limite de detecção instrumental. Coluna DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm), Hidrogênio: 1,86 mL/ min. Injetor: 250°C; Detector: 280 e 200°C. Programação do forno: 65°C (1min) – 150°C (5°C/min); 150-180°C (30 °C/min); 180-250°C (5 °C/min). Volume de injeção: 2

A tabela 29 lista os valores de LD e LQ determinados para as condições cromatográficas estabelecidas

Tabela 29: Limites de detecção e quantificação do equipamento Shimadzu e do método para cada padrão de referência

| Analitos | Equipamento | | Método | |
|----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$) | LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) | LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$) | LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
| Diclorvós | 0,031 | 0,046 | 0,028 | 0,047 |
| Diazinon | 0,016 | 0,024 | 0,015 | 0,025 |
| Metil-paration | 0,017 | 0,025 | 0,016 | 0,025 |
| Fenitrothion | 0,018 | 0,026 | 0,017 | 0,026 |
| Malation | 0,025 | 0,033 | 0,022 | 0,032 |
| Clorpirifós | 0,018 | 0,026 | 0,017 | 0,026 |
| fentoato | 0,035 | 0,051 | 0,032 | 0,051 |

Ao compararmos os valores de limite de detecção do equipamento e do método não observamos diferença significativa entre eles. Comportamento semelhante foi verificado para os limites de quantificação. Isto pode estar ocorrendo em virtude do detector utilizado para análise de OPs ser seletivo para fósforo, ou seja, a matriz não interfere na resposta do detector. Desta forma, o ruído observado no cromatograma para o padrão e para amostra é semelhante.

6. 4. 1 Curvas de calibração e linearidade

A faixa de trabalho estudada para a maioria dos OPs foi de 5 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, exceto para o diclorvós e o fentoato, que mostraram menor sensibilidade ao detector fotométrico de chama, tendo uma faixa de trabalho relativamente maior (10 a 500 $\mu\text{g L}^{-1}$).

As equações da reta, o fator de correlação linear, o erro, assim como os limites de detecção e quantificação de cada curva de calibração utilizada encontram-se na tabela 30.

Tabela 30: Curvas de calibração dos agrotóxicos organofosforados

| Padrão | Equação da Reta | R² | Erro | LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$) | LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|----------------|------------------------|----------------------|-------------|--|--|
| Diclorvós | $Y = 146x - 3636,8$ | 0,991 | 26,7 | 0,55 | 1,83 |
| Diazinon | $Y = 120,66x + 329,69$ | 0,978 | 8,06 | 0,20 | 0,67 |
| Metil-paration | $Y = 123,36x + 362,42$ | 0,968 | 9,61 | 0,23 | 0,78 |
| Fenitrothion | $Y = 106,64x + 214,37$ | 0,983 | 7,03 | 0,19 | 0,66 |
| Malation | $Y = 62,275x + 87,222$ | 0,995 | 5,77 | 0,28 | 0,93 |
| Clorpirifós | $Y = 114,84x + 430,57$ | 0,969 | 9,44 | 0,25 | 0,82 |
| Fentoato | $Y = 99,199x - 2349,6$ | 0,993 | 23,6 | 0,71 | 2,38 |

Podemos observar que as curvas da regressão linear apresentam linearidade na faixa de trabalho estudada. Contudo, os erros associados à curva de calibração de algumas espécies, como o diclorvós e o fentoato apresentaram-se

superiores a 20%, o que não é aceitável para análises de traços. Neste caso, o cálculo do teor das espécies deve ser obtido por correlação com seus respectivos padrões na mesma ordem de grandeza, ou diluição, ao invés de utilizar a curva de calibração. Este tipo de quantificação pode ser utilizado quando o teor de agrotóxico encontrado nas amostras está abaixo da faixa de linearidade estudada. Já o erro associado à curva de calibração para os outros padrões (diazinon, metil-paration, fenitrothion, malation e clopirifós) mostrou-se inferior a 10%, erro este considerado aceitável para este tipo de análise.

O método aplicado mostrou-se viável para quantificar agrotóxicos OCs e OPs em amostras de água, apresentando Limites de Detecção e Quantificação, LD e LQ adequados para o enquadramento das águas segundo a legislação, além de boa precisão e recuperação variando entre 70 e 130%, o que é perfeitamente aceitável em análises de traços.

A pesquisa da presença dos agrotóxicos organofosforados no Córrego Sujo ocorreu no segundo ano do estudo. A primeira coleta foi realizada na campanha de junho de 2005, período de baixa pluviosidade e a segunda em novembro de 2005 após evento de alta pluviosidade. Em ambos os casos a extração dos agrotóxicos foram realizadas no Laboratório de Resíduos do INT e enviadas ao Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos da Embrapa Agroindústria de Alimentos para a determinação cromatográfica no sistema CGAR/NPD, uma vez que o equipamento do INT apresentou problemas técnicos. A Tabela 31 identifica os Limites de Detecção e Quantificação do método validado no sistema CGAR/NPD.

Os pontos amostrados na campanha de junho foram a saída da sub-bacia 8 –SJP (Japonês), nascente orgânica da sub-bacia 7 – NORS e saída da sub-bacia 7-SRRS (Roberto Selig) e no canal principal do Córrego Sujo a jusante da sub-bacia 7 – CSRS e SCS, exudório da bacia.

Tabela 31: Limites de detecção e quantificação determinados no Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos da Embrapa Agroindústria de Alimento.

| | Diclorvos | Diazinon | Malation | Metil Paration | Fenitrothion |
|-----------------------------|-----------|----------|----------|----------------|--------------|
| LD ($\mu\text{g L}^{-1}$) | 0,67 | 1,03 | 3,38 | 0,95 | 2,43 |
| LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) | 2,23 | 3,43 | 11,3 | 3,17 | 8,11 |

A amostra CSRS06/05 (Figura 28) não apresentou os agrotóxicos OP pesquisados. Porém, assim como na amostra NORS06/05 foi detectado um sinal no tempo de retenção de 8,54 minutos e 7,163 minutos de dois compostos não identificados. O mesmo composto em 8,54 min foi detectado na amostra SRRS.

Já no exudório do Córrego Sujo além do sinal em 7,168 min observado nas amostras da sub-bacia 7, podemos observar a presença de outro composto em 4,717 minutos.

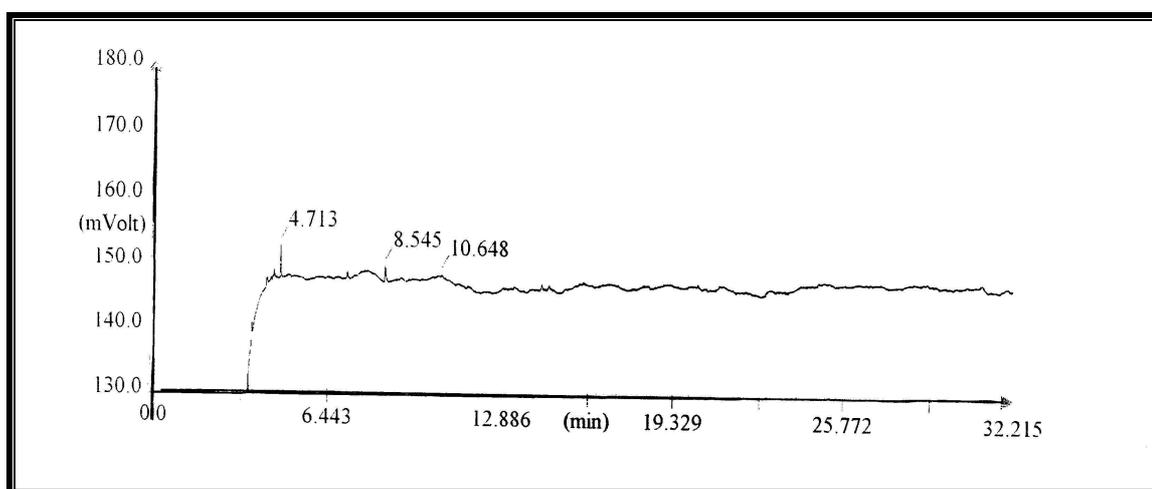


Figura 28: Determinação de agrotóxicos organofosforados na amostra CSRS 06/05 por CG-NPD. Coluna: DB-1701 (14% cianopropil-fenil-86% dimetil polisiloxano) 30 m x 0,32 mm x 0,25 μm ; Gás de arraste: Hidrogênio a 1,1 mL/ min. Injetor: 225 $^{\circ}\text{C}$; Detector: 300 $^{\circ}\text{C}$; Programa de temperatura 50 – 130 $^{\circ}\text{C}$ (25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$); 130 - 250 $^{\circ}\text{C}$ (5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$); Volume de injeção: 2,6 μL , Splitless.

A hipótese da presença dos sinais acima descritos corresponderem a um composto organofosforado (ou nitrogenado) é devido à alta seletividade deste detector para compostos que apresentam estes elementos em sua estrutura.

O emprego de técnicas instrumentais de varredura, como a espectrometria de massas permitiria a identificação inequívoca dos compostos presentes nas amostras e o estabelecimento de prioridades para o monitoramento das substâncias que apresentam o maior potencial de risco de contaminação.

A campanha de novembro/05 foi realizada após evento de precipitação intensa e que revelou um alto comprometimento da qualidade das águas da bacia do Córrego Sujo por OPs (Tabela 32), que pode ser constatada pelos altos valores de turbidez (Apêndice I).

Então, devido a alta turbidez das amostras, a extração dos OPs nestas amostras foi realizada pelo método de extração líquido-líquido. Este elevado conteúdo de sólidos suspenso e dissolvidos, refletido na elevada turbidez das amostras, contribuiu também para a grande variabilidade dos resultados. Assim, as duplicatas de amostragem dos pontos foram consideradas como amostras individuais para efeito de avaliação.

Vale ressaltar que tanto neste procedimento, extração líquido-líquido, quanto na extração em fase sólida, as amostras foram analisadas sem pré-filtração, ou seja, em todos os casos a extração foi realizada na amostra total, mesmo com altos teores de sedimento em suspensão.

A Resolução CONAMA 357/05 lista apenas dois agrotóxicos organofosforados dentre os parâmetros de qualidade das águas de Classe I, o Paration e o Malation, com concentrações máximas permitidas de $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente.

Como podem ser observados na tabela 32, os valores estabelecidos foram violados em todos os casos. Este resultado preliminar da determinação de agrotóxicos organofosforado na bacia do Córrego Sujo mostrou a contaminação das águas superficiais desta bacia agrícola. Principalmente, relacionada aos processos hidroerosivos e ao transporte de sedimento em eventos de alta pluviosidade.

Tabela 32: Resultados da determinação dos agrotóxicos organofosforados nas amostras de água do Córrego Sujo na campanha de novembro/05.

| Amostra | Agrotóxico | Concentração Média¹ ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|----------------|-------------------|---|
| SRRS11/05 | Diazinon | 0,88 |
| | Metil Paration | 13,2 |
| SRRS11/05 | Metil Paration | 10,6 |
| CSRS11/05 | Metil Paration | 9,18 |
| CSRS11/05 | Metil Paration | 9,99 |
| SJP11/05 | Metil Paration | 9,40 |
| SJP11/05 | Malation | 13,2 |
| | Metil Paration | 11,6 |
| CSFSL11/05 | Metil Paration | 16,9 |
| CSFSL11/05 | Metil Paration | 7,55 |
| SRFSL11/05 | Metil Paration | 10,5 |
| SRFSL11/05 | Metil Paration | 12,1 |

1.Média de duas corridas cromatográficas (injeções) sucessivas

Uma nova campanha realizada em maio de 2006 detectou o agrotóxico Cloropirifós acima do limite de detecção ($> 0,047 \mu\text{g L}^{-1}$).

Devido a grande diversidade dos produtos relatados pelos agricultores e legalmente autorizados para as culturas desenvolvidas no Córrego Sujo, além da presença de compostos não identificados nas amostras pesquisadas, foram empregados os métodos de avaliação de risco de contaminação das águas por agrotóxicos utilizando a metodologia de modelos de seleção com o objetivo de comparação com os dados preliminares obtidos e determinar prioridades para futuros trabalhos de monitoramento.

6. 5 AVALIAÇÃO DO RISCO DE CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DO CÓRREGO SUJO.

Segundo a proposta pela US-EPA, em uma primeira abordagem os métodos de seleção foram usados para classificar os agrotóxicos em função do seu grau de risco ecológico etoxicológico. Estas metodologias são usadas para avaliar o impacto de um agrotóxico a um organismo não alvo e a sua mobilidade ambiental.

Para avaliar os efeitos tóxicos e ecológicos e o destino final dos agrotóxicos, as propriedades físico-químicas dos agrotóxicos e de seus produtos de degradação devem ser conhecidas, assim como o local dos experimentos de campo, denominadas deste ponto em diante de cenário da avaliação, ter as suas características fisiográficas determinadas e monitoradas.

6.5.1 Método de seleção segundo US-EPA (*screening*):

Nesta metodologia, as propriedades físico-químicas fundamentais do agrotóxico são usadas como indicadores de risco ambiental (COHEN et al., 1984).

Quadro 16: Método de seleção segundo US-EPA (*screening*)

Solubilidade em água > 30mg/L

Koc < 300-500

DT₅₀ no solo > 2-3 semanas

DT₅₀ na água > 25 semanas

A partir deste critério, como pode ser observado na tabela 33, os agrotóxicos Carbendazin, Diazinon e Linuron podem ser classificados como de alto risco ambiental devendo ter os seus uso controlado e constar de um programa de monitoramento para fins de fiscalização. Os agrotóxicos Amitraz, Benomil, Captan e Fentoato apresentam baixo risco e assim como os demais deverão ser avaliados segundo outros modelos e variáveis do cenário para definição de seu risco ambiental.

Tabela 33: Propriedades físico-químicas de agrotóxico em uso no Córrego Sujo.

| Princípio Ativo | SH ₂ O (mg L ⁻¹) | DT _{50w} | DT _{50s} | KOC |
|---------------------------------|---|-------------------|-------------------|---------|
| Amitraz | 0,1 | 22,1h (pH 7) | 1d | 1000 |
| Benomyl | 3,6 x 10 ⁻³ | 3,5h (pH 5) | 19 h | 1900 |
| | 2,9 x 10 ⁻³ | 1,5h (pH 7) | – | – |
| Carbendazin | 29 (pH 4 -24°C) | 350d (pH5 e 7) | 365 | 200 |
| Clorpirifós | 8 (pH 7) | 124d (pH 9) | – | – |
| | 1,4 | 1,5d (pH 8) | 56 d | 1250 |
| | | 100d (pH 7) | | |
| Captan | 3,3 | 24 h (pH 7) | 3 | 3 |
| λ-Cialotrina | 0,005 | 5-15 d | 40 | 330.000 |
| Deltametrina | 0,2 x 10 ⁻³ | 2,5 d (pH 9) | 23 | 460.000 |
| Diazinon | 60 | 185d (pH 7,4) | 21 | 332 |
| Diclorvós | 18 x 10 ³ | 2,9d (pH 7) | 0,5 | |
| Dissulfoton ¹ | 25 | 169d (pH 7) | 600 | |
| Difenoconazole | 15 | | 150 d | 3759 |
| Etion ³ | 2 | 390d, pH9 | 90 | 10.000 |
| Fenitrotion ¹ | 14 | 84d (pH7) | 28 | 2000 |
| Fention | 4,2 | 200d (pH7) | | |
| Fentoato | 10 | | 1 | |
| Fluazifop-P-butil ¹ | 10 | 15d | 7 | 5800 |
| Fluazifop-P ¹ | 1,1 | 15d | 21 | 39 |
| Glifosato ² | 10,5x10 ³ | 91 | 77 | 24000 |
| Indoxcarb | 0,2 | 30 | 23 | 3300 |
| Linuron | 63,8 | 945 | 67 | 500 |
| Malation | 145 | 6 (pH7) | 7 | |
| Mancozeb | 6,2 | 17h (pH7) | 1 | 1000 |
| Metamidafós | 200 x 10 ³ | 27d(pH7) | 2 | 5r3 |
| Paraquat. 2HCl | 620 x 10 ³ | st pH<7 | 7 | 10.000 |
| Paration Metílico ³ | 55 | 40d (pH7) | 5 | 5.100 |
| Pirimicarb | 3 | <1d | | |
| Pirimifós metílico ³ | 11 | 117d | 10 | |
| Tebuconazole | 36 | 28 | | |
| Tiofanato Metilico | 3,5 | st pH<7 | 30 | 1,2 |

1: Spadoto et al, 2002

2:Ferracine. 2001

3. Vogue, 2003

6.5.2 Índice do potencial relativo de drenagem superficial e lixívia.

Esse critério de seleção é proposto como ferramenta de decisão na prescrição de um agrotóxico, onde além da eficácia agronômica e do custo, o produto é avaliado segundo a sua adequação ao local cenário da aplicação, ou seja, as variáveis ambientais são consideradas no momento da indicação de uso.

Como a área em questão é caracterizada pelo cultivo em encostas de alta declividade, o método proposto por Hornsby (1992) é adequado ao cenário dominante na agricultura do Rio de Janeiro. Neste método dois componentes são levados em consideração para a contaminação de um corpo hídrico, o potencial de escoamento superficial e o potencial de lixiviação pela percolação através do perfil solo.

São consideradas duas hipóteses, o agrotóxico está imobilizado no solo e o transporte ocorre associado ao sedimento $RRPI > 1000$ ou $RLPI < 1000$. Quanto menor este valor, maior será o potencial de drenagem na solução do solo e de lixívia, conseqüentemente o risco de contaminação do lençol freático.

Para os casos em que $1000 < RLPI < 2000$, o critério de avaliação considera principalmente as propriedades do solo para a conclusão da avaliação de risco em função do coeficiente de sorção normalizado pelo teor de carbono orgânico Koc. Os compostos cujo Koc < 100 em solo arenoso e Koc < 50 em solo argiloso devem ter uso controlado.

Segundo este critério, os compostos que apresentam potencial de transporte associado ao sedimento são: Benomil, λ -cialotrina, deltametrina, difenoconazol, fenitrotion, fluazifop, paraquat, paration metílico e tebuconazole.

O outro método de avaliação que prediz o potencial de risco em escoamento superficial é o Método de Goss. Este critério classifica o potencial de contaminação associado ao transporte tanto dissolvido na água de drenagem superficial, quanto ao agrotóxico sorvido no colóide do solo. No primeiro caso os agrotóxicos carbendazim, clorpirifós, linuron, diazinon e diclorvós apresentam potencial de transporte em solução. Já os agrotóxicos λ -cialotrina, deltametrin, etion, fenitrotion, fluazinfop butílico, indoxcarb, paraquat apresentam potencial de transporte associado ao sedimento.

Apesar de não monitorar o lençol freático da área através de poços, consideramos os modelos de lixiviação uma vez que este alimenta o canal através do escoamento sub-superficial. Aplicando a equação 7 aos agrotóxicos avaliados (Tabela 33), os princípios ativos carbendazin, fluazinfop-p, linuron e tiofanato metílico apresentam potencial de lixívia e o diazinon possui características favoráveis a sofrer lixiviação.

Tabela 33: Índice de vulnerabilidade de águas superficiais - *GUS*

| Princípio Ativo | DT _{50 s(d)} | K _{oc} | GUS _a |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------|------------------|
| Amitraz | 2 | 1000 | 0,301 |
| Benomyl¹ | 67 | 1900 | 1,317 |
| Carbendazin | 350 | 200 | 4,3533 |
| Clorpyrifos | 56 | 1250 | 1,5788 |
| Captan² | 0,28 | 200 | -0,939 |
| λ-Cialotrina | 40 | 330000 | -2,433 |
| Deltametrina | 23 | 460000 | -2,264 |
| Diazinon | 21 | 332 | 1,9554 |
| Diclorvós | 0,5 | 30 | -0,759 |
| Difenoconazole | 150 | 3759 | 0,9247 |
| Ethion | 90 | 10000 | 0 |
| Fenitrothion | 28 | 2000 | 1,0115 |
| Phenthoate | 35 | 1000 | 1,5441 |
| Fluazifop-P-butil | 15 | 5800 | 0,2782 |
| Fluazifop-P | 30 | 39 | 3,5583 |
| Glifosato | 77 | 24000 | -0,717 |
| Indoxcarb | 23 | 3300 | 0,6557 |
| Linuron | 67 | 600 | 2,2312 |
| Malation | 1 | 1800 | 0 |
| Mancozeb | 1 | 1000 | 0 |
| Metamidafós² | 2 | 5 | 0,9937 |
| Paraquat. 2HCl | 7 | 10000 | 0 |
| Paration Metílico | 5 | 5100 | 0,2044 |

| | | | |
|---------------------------|-----|------|---------------|
| Tebuconazole | 403 | 2500 | 1,5685 |
| Tiofanato Metilico | 30 | 1,2 | 5,7915 |

Como pode ser constatado nesta avaliação preliminar, os agrotóxicos em uso na bacia do Córrego Sujo possuem um elevado risco de contaminação difusa das águas superficiais, se for considerado as características de manejo, altas pluviosidade e os processos erosivos associado.

Como foi constatado no monitoramento das águas da bacia hidrográfica do Córrego Sujo, há uma grande influência dos processos de transporte de sedimento para a qualidade das águas, tomando a turbidez como indicador. Porém, o risco de contaminação pelo uso excessivo de agroquímicos associado à irrigação e à lixiviação para o lençol freático também deve ser levado em consideração uma vez que foi detectada contaminação por agrotóxico em condições de baixa pluviosidade (Tabela 32), o que indica a necessidade de monitoramento constante em bacias com este perfil de ocupação e uso da água para a captação para consumo humano.

Com este resultado podemos indicar que em cabeceiras de drenagem a utilização do solo deve levar em conta e relevância da produção de água e a manutenção da sua qualidade.

Os critérios de avaliação acima descritos constituem uma ferramenta eficaz e de baixo custo para o desenvolvimento mecanismos de previsão de risco e planejamento de um programa de monitoramento da qualidade ambiental em áreas agrícolas na região no Rio de Janeiro.

Um dos produtos deste trabalho foi a instrumentação da sub-bacia 7 com a instalação de estações hidroerosivas e instrumentos meteorológicos que permitirá utilizar modelos de simulação e assim obter maior precisão em análise de risco ambiental por agroquímicos para as característica da região em estudo .

7 CONCLUSÕES

A resolução CONAMA 357/05 define as águas de classe especial como àquelas águas destinadas: a) ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção; b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e, c) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral. No entanto a adoção dos valores de referência estabelecidos nesta resolução ou na Portaria 518 do MS não pode ser aplicada no caso de águas naturais em unidades de conservação ou nascentes como parâmetro de qualidade para fins de manejo e preservação sendo necessário o estabelecimento de níveis de base, “background” e parâmetros específicos para fins de conservação de ambientes naturais que devem ser mantidos.

O monitoramento das águas em áreas de fragilidade ambiental, como as cabeceiras de drenagem localizadas nos remanescentes florestais de Mata Atlântica é uma forma a impedir a degradação dos mananciais e garantir o seu aproveitamento múltiplo tanto para fins de abastecimento às populações locais como para a preservação da diversidade deste bioma.

Este estudo valida a importância de se desenvolver mecanismos de previsão de risco e planejamento de um programa de monitoramento da qualidade ambiental em áreas agrícolas diante do impacto causado pela expansão agropecuária em direção aos remanescentes da Mata Atlântica na região Serrana do Rio de Janeiro.

Este trabalho corrobora os estudos sobre o risco que a agricultura desenvolvida de forma não sustentável representa aos recursos hídricos no Brasil, e em particular nas cabeceiras do Rio Paraíba do Sul.

Apesar dos níveis de contaminação por Poluentes Organoclorados Persistentes nas águas superficiais não apresentam risco ao meio ambiente e ao consumo humano na área estudada, o monitoramento constante dos níveis destes poluentes é necessário devido a possibilidade de acumulação por poluição difusa.

Foi confirmada pela análise das amostras na coluna DB-17, a presença dos analitos: α -HCH, β - HCH, lindano, alacloro, heptacloro, aldrin, alfa e beta endosulfan, 2,4' -DDE, 4,4'- DDE, dieldrin, 2,4' -DDD e endrin nas amostras das subparcelas do PARNASO (Figura 27) e na Fazenda São Luís .

Este resultado preliminar da determinação de agrotóxicos organofosforado na bacia do Córrego Sujo mostrou a contaminação das águas superficiais desta bacia agrícola.

Os agrotóxicos organofosforados diazinon ($0,88 \mu\text{g L}^{-1}$), paration metílico (até $13,24 \mu\text{g L}^{-1}$), malation ($13,2 \mu\text{g L}^{-1}$) e clorpirifos ($> 0,047 \mu\text{g L}^{-1}$) foram detectados após evento de alta pluviosidade

Podemos verificar que nos solos onde a prática agrícola não conservacionista é empregada apresentaram um acréscimo nos níveis de metais traços em comparação aos dos fragmentos tomados como referência. Foi detectada a presença de elementos-traço, principalmente o chumbo, nas águas da Bacia do Córrego Sujo.

Este estudo mostrou que devido ao tipo de ocupação e da prática agrícola, as águas do Córrego Sujo apresentaram características de qualidade para enquadramento na Classe III do CONAMA 357/05 durante o período monitorado.

O diagnóstico da qualidade dos recursos hídricos aplicando uma metodologia de avaliação de risco de contaminação por agrotóxicos mostrou que vários princípios ativos utilizados em bacias agrícolas na Região Serrana do Rio de Janeiro apresentam grande risco de contaminação das águas superficiais.

Os diversos fatores que contribuem para a degradação da qualidade ambiental da bacia do Córrego Sujo, o desmatamento indiscriminado, o plantio nas planícies de inundação e em declividade elevada, com a conseqüente erosão do solo, aumentam o risco de contaminação das águas por agroquímicos.

Esta bacia hidrográfica caracteriza a maiorias do sistema produtivo desenvolvido nas cabeceiras de drenagem do Rio Paraíba do Sul, portanto o resultado desta avaliação poderá subsidiar a adoção de medidas preventivas e mitigadoras do impacto do uso do solo na qualidade das águas que drenam esta bacia.

Nesta microbacia, a presença de fragmentos com estágio de desenvolvimento avançados e preservados são fundamentais para a manutenção do clima da região e da produção de água potável para abastecimento.

Portanto, se faz necessário medidas com o objetivo de garantir a manutenção do estágio de regeneração atual destes fragmentos, através do gerenciamento do uso do solo, formas de cultivo e ocupação desta bacia visando minimizar as conseqüências da degradação dos recursos naturais destes remanescentes, em destaque a produção de água

8 REFERÊNCIAS:

AGROFTI, **Sistema de agrotóxicos fitossanitários**, 2006. Disponível em <http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em 20 nov. 2005.

ALLEY, R. et. al, **Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Summary for Policymakers**. Paris: Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007.

ALLOWAY, B.J. **The origins of heavy metals in soils**. New York: John Wiley & Sons, 1990. 390p.

ALVAREZ, V. H.; FONTE, L. E. F.; FONTES, M. P. (eds.) **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do solo, MG, 1996. 930p

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; COSTA, L.M; OLIVEIRA, C; VELLOSO, A. C. X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.16, p 271-276, 1992.

ARAÚJO J.C.T.; NASCIMENTO, C. W. A. Fracionamento e disponibilidade de zinco por diferentes extratores em solos incubados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, p 977-985, 2005.

ARCOVA, F.C.S.; CICCIO, V. Qualidade da água de microbacias com diferentes usos de solo na região de Cunha, Estado de São Paulo. **Scientia Forestalis**, v. 56, p. 125-134, 1999.

AZEVEDO, D. A.; LACORTE, S.; VINHAS, T.; VIANA, P.; BARCELÒ, D. Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river from Portugal by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. **Journal of chromatography A**, v.87, p. 13-26, 2000.

BAIRD, C. **Environmental Chemistry**. 2nd. New York: W.H. Freeman and Company, 2002, 557p.

BALLESTEROS E.; PARRADO M. J. Continuous solid-phase extraction and chromatographic determination of organophosphorus pesticides in natural and drinking waters. **Journal of Chromatography A**, v. 1029, p. 267-273, 2004.

BARCELÒ D. **Environmental Analysis Techniques, Application and Quality Assurance**. Amsterdam: Elsevier, 1993, v. 13, 646p.

BARCELÓ D.; HENNION, M-C. **Trace determination of pesticides and their degradation products in water: techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry**. Amsterdam: Elsevier, 1997, 542p.

BARROS, M. **Avaliação de metais pesados com ênfase em Mn e Zn em solos agrícolas do município de Teresópolis–RJ utilizando o procedimento de extração seqüencial BCR otimizado**. Niterói, 2005. 167p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal Fluminense.

BARRETO, A. C. **Caracterização Hidrológica e dos diferentes usos do solo da Bacia do Córrego Sujo – Município de Teresópolis – RJ**. Rio de Janeiro, 2005. 50p. Trabalho de conclusão de Curso (Graduação em Geografia), Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BIDONE, E. D. ; SILVA, E. V.; FILHO, T.; GUERRA, L. V.; BARROSO, A. R. C. Natural and Cultural Nutrient Levels In Rivers Of Small Coastal Watersheds, S-Se, Brazil. In: B. A. Knoppers; E. D. Bidone; J. J. Abrão. (Org.). **Environmental Geochemistry of Coastal Lagoon Systems of Rio de Janeiro, Brazil**. Niterói - RJ - Brasil: EDUFF, 1999, v. 1, p. 89-104.

BIDONE, E. D.; CASTILHOS, Z. C.; GUERRA, T. **Carvão e meio ambiente. Integração dos estudos através de uma abordagem (sócio) econômica – ambiental.** Porto Alegre, UFRGS, 2002.

BRASIL, Ministério de Minas e Energia. **Projeto RADAMBRASIL, Levantamento de recursos naturais. Folhas Rio de Janeiro/Vitória: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra.** Brasília, 1983.

BRASIL. **Lei Nº 7.802, de 11 de Julho de 1989.** Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. 1989. Disponível em <<http://www.planalto.gov.br/CCIVIL/LEIS/L7802.htm>>. Acesso em 4 set. 2006.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal, Secretaria dos Recursos Hídricos. **Política Nacional dos Recursos Hídricos Lei Nº 9.433, de 08 de janeiro de 1997.** Brasília, 1997.

BRASIL, Departamento Nacional de Produção Mineral. **Mapa geológico do Estado do Rio de Janeiro: escala 1:400.000 .** Rio de Janeiro, 1998.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal, Secretaria dos Recursos Hídricos. **Projeto Preparatório para o Gerenciamento dos Recursos Hídricos do Paraíba do Sul - PPG-RE-24-R0.** Brasília. 2000. Disponível em <<http://www.hidro.ufrj.br/ppg/>>.

BRASIL. **Decreto Nº 4.074, de 4 de Janeiro de 2002.** Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. 2002. Disponível em <<http://www.planalto.gov.br/CCIVIL/decreto/2002/>>. Acesso em 15 mar. 2005.

BRASIL. **Resolução CONAMA Nº 334, de 3 de abril de 2003**. Dispõe sobre os procedimentos de licenciamento ambiental de estabelecimentos destinados ao recebimento de embalagens de agrotóxicos vazias. 2003. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res03/res33403.xml>>. Acesso em 05 mar. 2005.

BRASIL, Ministério da Saúde. **PORTARIA Nº 518/GM em 25 de março de 2004**. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências, Brasília, p. 15. 2004a.

BRASIL, Ministério da Saúde. **Avaliação de risco à saúde humana por resíduos de pesticidas organoclorados em Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, RJ**, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação-Geral de Vigilância Ambiental em Saúde – Brasília: Ministério da Saúde, 2004b, 74 p.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal, Secretaria dos Recursos Hídricos, CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357 de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 2005, p. 23.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal. **Plano Nacional de Recursos Hídricos – PNRH**, Brasília: Secretaria dos Recursos Hídricos, 30 de janeiro de 2006. 2006a. Disponível em <<http://www.pnrh.cnrh-srh.gov.br/>>. Acesso em 15 mar. 2006.

Brasil, Ministério do Meio Ambiente dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal. **Caderno setorial de recursos hídricos: Agropecuária**. Secretaria de Recursos Hídricos. Brasília: Secretaria dos Recursos Hídricos, 2006b. 96 p. Disponível em <<http://www.ana.gov.br/>>. Acesso em 14 nov. 2006.

Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. **Monografia de Produtos agrotóxicos e preservante de madeira**. Brasília, 2006c. Disponível em <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/>>

Brasil, Ministério do Meio Ambiente dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal 2007a. Disponível em <<http://www.ana.gov.br/mapainicial/pgMapal.asp>>. Acesso em 20 mar. 2007.

CAMARGO, A. F. M (Eds). **Conceito de bacias hidrográficas, teoria e aplicação**. Ilhéus: Editora da UESC, 2002. 289p.

CAMPOS, M. L.; PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.G.S.M.; CURI, N. Baseline concentration of heavy metals in Brazilian Latosols. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, v. 34, p. 547-557, 2003.

CARSEL, R.F.; SMITH, C.N.; MULKEY, L.A.; DEAN, J.D.; ; JOWISE, P. **User manual for the Pesticide Root Zone Model (PRZM), Release 1**, ERL, US EPA, PB85158913 1984. Disponível em <<http://www.epa.gov/>>. Acesso em 02 maio 2005.

CARVALHO, A.P et al. **A nova versão do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SIBCS)**. Disponível em <<http://www.cnps.embrapa.br/sibcs/download>>. Acesso em 22 jan. 2007.

CASTRO FARIAS M. V. et. al **Resíduos de agrotóxicos organofosforados e carbamatos em hortaliças e frutas consumidas no Rio de Janeiro**. Projeto SEMADS. Rio de Janeiro: UERJ, 2002. 68 p.

CEIVAP - **Comitê Para a integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul**. Disponível em <<http://www.ceivap.org.br/>>. Acesso em 13 mar. 2007.

CERNÝ B., CHICHESTER, M. **Biogeochemistry of small catchments: a tool for environmental research**. London: John Wiley & Sons, 1994. 419p.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em 15 out. 2006.

CIDE, Centro de informação de dados do Rio de Janeiro. Disponível em <<http://www.cide.rj.gov.br/>>. Acesso em 19 mar. 2007.

CHRISTOFOLETTI, A. **Geomorfologia Fluvial**. São Paulo: Edgard Blucher, 1981,

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th ed., Washington: DC: American Public Health Association, 1998

CPTEC/INPE - Centro de previsão do tempo e estudos climáticos. Estação: Teresópolis nº 31954, Tipo Agrometeorológica, situada na localidade de Venda Nova. Disponível em <http://www.cptec.inpe.br/dados_observados/>. Acesso em 25 nov. 2005.

COELHO NETTO, A. L. Evolução de Cabeceiras de Drenagem no Médio Vale do Rio Paraíba do Sul (SP/RJ): Base para um modelo de Formação e Crescimento da Rede de Canais sob Controle Estrutural. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v. 4, n. 2, p. 69 -100, 2003.

COELHO NETTO, A. L. Hidrologia de encosta na interface com a geomorfologia. In GUERRA, A. J. T.; CUNHA, S. B. **Geomorfologia uma atualização de bases e conceitos**. 4^a ed, Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 2001, 472p

COELHO NETTO, A.L. O Geoecossistema da Floresta da Floresta da Tijuca. In Natureza e Sociedade no Rio de Janeiro, organizado por ABREU, M. A.; **Coleção Biblioteca Carioca**, v. 21, p.104-142, 1992.

COHEN, S. Z.; CREEGER, S. M.; R.F. CARSEL; C. G. ENFIELD, 1984. Potential for pesticide contamination of ground water resulting from agricultural use. In R. F. Kruger and J. N. Seiber (Eds), Treatment and disposal of pesticide wastes, ACS Symposium Series No 259, American Chemical Society, Washington DC, pp.297-325. IN Gustafson D. I. **Science of the total Environment**, 171, 35-42, 1995.

CORLEY, J. Best practices in establishing detection and quantification limits for pesticides residues in foods. In: Lee, P. W. **Handbook of Residue Analytical Methods for Agrochemicals**, v. 1-2. John Wiley & Sons. 2003. Disponível em <<http://www.knovel.com/knovel2/Toc.jsp?BookID=951&VerticalID=0>>. Acesso em 23 mar. 2005.

CUNHA BASTOS, V. L. F.; CUNHA BASTOS, J. F.; LIMA, J. S. et al. Brain acetylcholinesterase as "in vitro" detector organophosphorus and carbamate insecticides in water. **Water Researcher**, v. 25, n. 7 p. 835-840, 1991.

DEAN, J. R. **Extraction methods for environmental analysis**. London: John Wiley e Sons, 1999, 225p.

DEAN, W. **A ferro e fogo: a história da devastação da Mata Atlântica brasileira**. São Paulo: Companhia das Letras, 1996.

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

DREVER, J. I. **The geochemistry of natural waters**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1982. 388 p.

EEC Drinking Water Guidelines. 80/779/EEC: EEC n°L229/ 11-29. Brussels, 1980.

EINAX, J W, ZWANZIGER, H W, GEISS, S. **Chemometrics in Environmental Analysis**. Weinheim, Federal Republic of Germany: VCH, 1997. 384 p.

EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de solo**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de solo, 1997, 212 p.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: EMBRAPA – Produção de informações, 1999, 412p.

EPA. **Method 3540 C: Soxhlet Extraction**. Washington, DC:U.S.Environmental Protection Agency. 8 p. December 1996. Disponível em <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3540c.pdf>>. Acesso em 20 maio 2004.

EPA. **Method 3535 A: Solid Phase Extraction (SPE)**. Washington, DC:U.S. Environmental Protection Agency. 19 p. Jan. 1998a. Disponível em <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3535a.pdf>> Acesso em 20 maio 2004.

EPA. **Method 8081 B: Organochlorine pesticides by Gas Chromatography**. Washington,DC:U.S.Environmental Protection Agency. 50 p. Jan. 1998b. Disponível em <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/8081b.pdf>> Acesso em: 20 maio 2004.

EPA. **Method 3620C: Florisil Cleanup**. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency. 25p., 2000c. Disponível em <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3620c.pdf>>. Acesso em: 05 nov. 2004

EPA. **Water exposure models used by the Office of Pesticide Program - U.S. Environmental Protection Agency**. Disponível em <<http://www.epa.gov/opp>>. Acesso em 16 mar. 2006.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 2002. 575 p.

FADIGAS, F. S. et al. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental**. v.10, n.3, p. 699-705, 2006.

FERNANDES, D. R. et al. **Determinação de agrotóxicos organoclorados (OCs) e organofosforados (OPs) em águas da bacia hidrográfica do Rio São Domingos, RJ**. 13º Encontro Nacional de Química Analítica e 1º Congresso Ibero-Americano de Química Analítica, Niterói, 2005.

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

FERREIRA, A. M. M. **Projeto Teresópolis – Estudo Ambiental como subsídio a metodologia de ordenamento territorial através de estudo de caso: Município de Teresópolis – RJ, Rio de Janeiro, UERJ/ IBGE, 1999.**

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides**. 2003. Disponível em <<http://www.fao.org/DOCREP/005/Y4544E/y4544e00>>. Acesso em 12 maio 2005.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations, **Natural Resources Management and Environment Department**. Disponível em <<http://www.fao.org/>>. Acesso em 15 mar. 2007.

GALLO, D., ed. **Manual de Entomologia Agrícola**. São Paulo: Editora Agronômica CERES Ltda., 1988. 649p.

GASPAR, S. M. F. S.; NUNES, G. S.; PINHEIRO, C. U. B.; AMARANTE JUNIOR, O. P. Avaliação de risco de pesticidas aplicados no Município de Arari, Maranhão, Brasil: Base para programa de controle ambiental do Rio Mearim. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio ambiente**, v. 15, p. 43-54, 2005

GEASER, H. et al. **Biodiversity in Integrated Land-use Management for Economic and Natural System Stability in the Mata Atlântica of Rio de Janeiro, Brazil** (BLUMEN) Project-No.: 01 LB 0204. 2005.

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

GOSS D. W., Screening procedure for soil and pesticides for potencial water quality impacts. **Weed Technology** v. 6, p.701-708, 1992.

GRISÓLIA, C. K. **Agrotóxicos, mutações, câncer & reprodução**. Brasília: Editora Universidade de Brasília, 2005, 392p.

GROB, R.L. **Modern Practice of Gas Chromatography**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1995. 888 p.

GUADAGNIN, J. C.; BERTOL, I.; CASSOL, P. C.; AMARAL, A. J. Perdas de solo, água e nitrogênio por erosão hídrica em diferentes sistemas de manejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29 n. 77-286, 2005.

GUERRA, T. **Estudo de contaminação hidrogeoquímica fluvial e sua inserção na avaliação econômico-ambiental da mineração de carvão na região do baixo Jacuí, Rio Grande do Sul, Brasil**. Niterói, 2000, 262 p. Tese (Doutorado em Geociências (Geoquímica Ambiental)), Universidade Federal Fluminense.

GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciência do Solo**, v. 4, p. 345-390, 2005.

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

GUSTAFSON D. I. Use of computer models to assess exposure to agricultural chemicals via drinking water. **The science of total environment**, v. 171, p. 35-42, 1995.

HEMOND, H. F; FECHNER-LEVY, E. J. **Chemical fate and transport in the environment**. 2ed . San Diego: Academic Press, 2000. 433p.

HENNION, M-C. Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography. **J. Chromatog. A**, v. 886, p.3-54, 1999.

HERNANDEZ, L., et al. Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. **The science of total environment**, v. 312, p. 195-219, 2003

HORNSBY, A.G. Site-specific recommendation: The final step in Environmental impact prevention. **Weed Technology**. v. 6, n. 763-742, 1992.

IEF - Fundação Instituto Estadual de Florestas. Disponível em <www.ief.rj.gov.br/>. Acesso em 28 fev. 2007.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Mapa de solos do Brasil**, 2005. Disponível em: <<http://mapas.ibge.gov.br/website/solos/viewer.htm/>> Acesso em 24 jan. 2007.

JONES, K. C.; DE VOOGT, P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. **Environmental Pollution**, v.100, p.209-21, 1999.

KLEIN, S. **Água: abundância, uso, reutilização e poluição**. Disponível em <<http://inorgan221.iq.unesp.br/quimgeral/respostas/agua.html>>. Acesso em 25 maio 2007.

LAABS, V.; AMELUNG, ZECH, W. Multi-residue analysis of corn and soybean pesticides in Brazilian Oxisols using gas chromatography and mass selective detection . **J. Environmental Quality**, v. 28, p.1778-1786, 2002.

LAVORENTI A.; PRATA F.; REGITANO J. B. Comportamento de pesticidas em solos – **Fundamentos Tópicos Ciência de Solo**, v. 3, p. 335-400, 2003.

LIMA, J. S.; CUNHA BASTOS, V. L. F.; CUNHA BASTOS, J. F. et al. Methyl parathion activation and mechanisms of cytochromes P-450-mediated oxidative metabolism of xenobiotics. **Chem. Biol. Interact.** v. 70, p.263-280

LINTELMANN, J., KATAYAMA A., KURIHARA, N., SHORE, L., WENZEL, A. Endocrine disruptors in the environment, (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.**, v. 75, n. 5, p. 631–681, 2003.

McBRIDE, M. B. Environmental chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 1994. 406p.

MACDONALD, R. W.; HARNER, T. T.; FYFEC, J. Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. **Science of the Total Environment**, v. 342, p. 5– 86, 2005.

MANAHAN, S. E.; Fundamentals of **Environmental Chemistry**, London: Lewis Publishers, 1993, 844p.

MARTINEZ, E.; BARCELÒ, D.; OLIVEIRA, E. S. de; ALLELUIA, I. B. Results of a pilot survey of fungicide and insecticide contamination in water, soil, sediment and crop samples in Brazil. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE AGRICULTURE IN TROPICAL AND SUBTROPICAL HIGHLANDS WITH SPECIAL REFERENCE TO LATIN AMERICA. 1998, Rio de Janeiro. **Anais da International Conference on Sustainable Agriculture in Tropical Highlands with Special Reference to Latin América**. Rio de Janeiro, 1998.

MATTOS L. M.; SILVA, E. F. Influência das propriedades de solo e de pesticidas no potencial de contaminação de solos e águas subterrâneas. **Pesticide: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 9, p.103-124, 1999.

MENEZES, J. M. **Hidrogeoquímica de aquíferos fraturados no Noroeste Fluminense: Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos – RJ**. Rio de Janeiro. Niterói, 2005. Dissertação (Mestrado em Geologia), Universidade Federal do Rio de Janeiro.

MINGOTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada, uma abordagem aplicada**. Belo Horizonte: UFMG, 2005. 295p

MOREIRA, J. C., et. al. Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo, RJ. **Ciência e saúde coletiva**, v. 7, n. 2 p.299-311, 2002

ODUM, E. P. **Ecologia**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1988, 434 p.

OLIVEIRA, R. C. **Avaliação do movimento de cádmio, chumbo e zinco em solo tratado com resíduo-calcário**. Lavras, 2002. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Lavras. 85p.

OLIVEIRA, J. B.; JACOMINE, P. K. T.; CAMARGO, M. N. **Classes gerais de solos do Brasil: guia auxiliar para seu reconhecimento**. 2 ed. Jaboticabal: FUNEP, 1992, 201p.

OSTERREICHER-CUNHA P., et al. HCH distribution and microbial parameters after liming of a heavily contaminated soil in Rio de Janeiro. **Environmental Research**, v. 93, n. Issue 3, p. 316 - 327, Nov. 2003.

OUBINÃ, A. MARTINEZ, E., GASCON, J., DAMIÀ, B., ALLELUIA, I. B. Monitoring of insecticides and fungicides in water and sediment samples in the Brazilian environment. International Journal of **Environmental Analytical Chemistry**, v. 701 n. 1-4, p. 75-91, 1998

OVALLE, R. C. O. **Estudo geoquímico de águas fluviais na bacia do Alto Rio Cachoeira. Parque Nacional da Tijuca, RJ**. Niterói, 1985. 85p. Dissertação (Mestrado em Geociência (Geoquímica)), Universidade Federal Fluminense.

PARAÍBA, L.C.; CERDEIRA, A.L.; SILVA, E.F.; MARTINS, J.S.; COUTINHO, H. L. C. Evaluation of soil temperature effect on herbicide leaching potential into groundwater in Brazilian cerrado. **Chemosphere**, v. 53, p.1087-1095, 2003.

PANAGOULIAS, T.I. **Hidrogeoquímica das águas superficiais da bacia do Rio Soberbo, Parque Nacional da Serra dos Órgãos – Guapimirim/RJ**. Niterói, 2000.

227p. Dissertação (Mestrado em Geociência (Geoquímica)), Universidade Federal Fluminense.

PAUMGARTTEN, F.J.R.; DELGADO, I. F, OLIVEIRA, E. S; ALLELUIA, I. B., BARRETO, H. H. C. KUSSUMI, T A.. "Levels of organochlorine pesticides in blood serum of agricultural workers from Rio de Janeiro State, Brazil". **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v.14 (Sup. 3), p.33-39, 1998.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S. **Introduction to Spectroscopy: A guide for students of organic chemistry**. 2nd ed. Orlando: Harcourt Brace College Publishers, 1996. 511p.

PEREIRA, S. P.; AVELAR, A.S. Dinâmica socioeconômica relacionada às mudanças hidrológicas, de uso do solo e cobertura vegetal na Bacia do Córrego Sujo, Teresópolis, RJ. In: XXVII JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, ARTÍSTICA E CULTURAL DA UFRJ. 2005, Rio de Janeiro. Anais da XXVII Jornada de iniciação científica, artística e cultural da UFRJ. Rio de Janeiro, 2005

PIERANGELI, M.A.P., et al. Adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostras de latossolos pré-tratados com fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, n. 377-384, 2004

PIRES, J. S. R.; SANTOS, J. E.; DEL PRETTE, M. E. **A Utilização do conceito de bacia hidrográfica para a conservação dos recursos naturais**. In: SCHIAVETTI, A; CAMARGO, A F. M (Eds). **Conceito de bacias hidrográficas, teoria e aplicação**. Ilhéus: Editora da UESC, 2002. 289p.

PIRES, L. C. M.; VAITSMAN, D. S.; DUTRA, P.B. **Avaliação da qualidade das águas de mananciais do município de Teresópolis-RJ**. Rio de Janeiro, 2004. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro.

PRODANOFF, J.H.A. **Avaliação da Poluição Difusa Gerada por Enxurradas em Meio Urbano**. Rio de Janeiro, 2005 Teses (Doutorado em Recursos Hídricos), Programa de Engenharia Civil, COPPE, UFRJ, 2005.

QUINETE, N. **Pesquisa de poluentes orgânicos em fragmentos remanescentes da Mata Atlântica, RJ. - Teresópolis.** Niterói, 2005. 135p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal Fluminense,

QUINTANA, J.; MARTI, I.; VENTURA, F. Monitoring of pesticides in drinking and related waters in NE Spain with a multiresidue SPE-CG-MS method including estimation of the uncertainty of the analytical results. **J. Chromatogr. A**, v. 938, p. 3-13, 2001.

RAIJ, B. VAN; ANDRADE, J. C., CANTARELLA H., QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais.** Campinas: Instituto Agrônômico, 2001, 284p.

RAO P. S. C.; HORNSBY A. G.; JESSUP R. E. Indices for ranking the potencial for pesticide contamination of groundwater. IN: Spadotto C A. Creening method for assessing pesticide leaching potencial. **Pesticide: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v.12, p.69-78, 2002

REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISE, J. G. **Água doce no Brasil.** 2ª Ed., São Paulo: Escritura, 2002. 720p.

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

ROBERTO, S.; Abreu, R. M. Utilidade dos indicadores de qualidade das águas. **Ambiente**, v. 5, n. 1, 1991.

ROCHA, L. G. M. **Os Parques Nacionais do Brasil e a questão fundiária. O caso do Parque Nacional da Serra dos Órgãos.** Niterói, 2002. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal Fluminense, 191p.

RODRIGUES, R. A. R. **Deposição atmosférica na bacia do alto curso do Rio Paquequer – Parque Nacional da Serra dos Órgãos, Teresópolis, RJ.** Niterói, 2006. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal Fluminense,

RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; ALDA, M. J. L.; BARCELÒ, D. Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry. **J. of Chromatography A**, v. 1045, p. 85-92, 2004.

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

SANTELLI, R. E.; CASSELLA, R. J.; ARRUDA, M.A.Z. ; NÓBREGA, J. A. **Modern Strategies for Environmental Sample Preparation and Analysis**. In: LACERDA, L. D.; SANTELLI, R. E.; DUURSMA, E. K.; ABRÃO, J. J. (Org.). **Facets of Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environments**. Heidelberg: Springer-Verlag, v. 1, 2004, 384 p.

SANTOS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MANZUR, N. Conseqüências do manejo do solo na distribuição de metais pesados em um agrossistema com feijão-de-vagem (*Phaseolus vulgaris* L.). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p.191-198, 2003.

SCHLOGEL, E.; UGOLINE, P. **Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente**. SER – Serviço Eletrônico de Revistas, Universidade Federal do Paraná, PR. Disponível em <www.ibict.br/openaccess>. Acesso em 25 nov. 2006.

SCHNOOR, J. L. (ed). **Fate of pesticide in the environment**. New York: John Willey & Sons, 1992. 436p.

SEMKIM, R. G. et al. Hydrochemical methods and relationships for study of stream output from small catchments. In: MOLDAN, B.; CERNY, J. (Eds). **Biogeochemistry of small catchments: a tool for environmental research**. Chichester: John Wiley & Sons. 1994, p. 163-187.

SÉRGIO, R.; ABREU, R. M. Utilidade dos indicadores de qualidade das águas. **Revista CETESB de Tecnologia**, v. 05, n. 1, p. 47-51, 1991.

SILVEIRA, M. L. **Extração seqüencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em latossolos tratados com biossólido**. Piracicaba, 2002. Dissertação (Doutorado), Universidade de São Paulo.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 8th Ed. Belmont: Brooks/Cole, 2004. 1148p.

SNYDER, R. L., KIRKLAND, J. J., GLAJCH, J. L. **Practical HPLC method development**. 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997. 765 p.

SOUZA, J. M. P. F. **Perdas por erosão e características físico-hídricas de latossolo em função do preparo solo em oleráceas no ambiente de mar de morros, Paty do Alferes (RJ)**, Dissertação (Mestrado), Instituto de Agronomia, UFRRJ, 2002.

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

SPADOTTO, C. A. Uso de agrotóxicos no Brasil e riscos ambientais. In: ALVARES, V. H., FONTES, L. E. F., FONTES, M. P. **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa, 1996. 930p.

StatSoft I. STATISTICA for Windows, Inc., 1996.

STUMM, W. **Chemistry of the solid-water interface; processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems**. New York: John Wiley & Sons. 1992. 428 p.

TCHOBANOGLIOUS, G., SCHROEDER, E.D. **Water Quality**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co., 1987, 768p.

TIKTAK A.; DE NIE D. S.; PIÑEROS GARCET J. D.; JONE A.; VANCLOOSTER M. Assessment of the pesticide leaching risk at the Pan-European level. The EuroPEARL approach. *Journal of Hydrology*, v.289, p. 222-238, 2004.

TOMLIN, C. D. S (eds). **A World compendium the pesticide manual**. 13ed. Hampshire: British Crop Protection Council, 2003. 1344p.

U.S. Environmental Protection Agency Methods. 2000. Disponível em: <www.epa.gov>. Acesso em 15 mar. 2003.

TORRES, J. P. M.; WOLFGANG, C. P.; MARKOWITZ, S.; PAUSE, R.; MALM, O.; JAPENGA, J. Dichlorodipheniltrichloroethane in soil, river sediment, and fish in the amazon in Brasil. **Environmental Research Section A**, v. 88, p. 134 -139, 2002b.

VALENTIN, J. L. **Ecologia numérica, uma introdução à análise multivariada de dados ecológicos**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. 117p.

VEIGA M. M.; SILVA, D. M.; VEIGA, L. B. E.; CASTRO FARIA, M. V. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v.22 n.11, 2006.

VIEIRA, E. D. R.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. DDT Environmental Persistence from its use in a vector control program: A case study. **Environmental Research Section A**, v. 86, p. 174-182, 2001.

VOGUE, P. A.; KERLE, E. A.; JENKINS, J. J. **Extension Pesticide Properties Database**. 1994. Disponível em <<http://ace.orst.edu/info/npic/ppdmove.htm>>. Acesso em 08 nov. 2003.

ZAIDA, F. et al. Lead and aluminium levels in infants' hair, diet, and the local environment in the Moroccan city of Marrakech. **Science of the Total Environment** v. 377, 152–158, 2007.

YOKOMIZO, Y. et al. **Resíduos de pesticidas em alimentos**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), 1985, 226p.

WANIA, F.; MCKAY, D. The evolution of mass balance models of persistent organic pollutants fate in the environment. **Environmental Pollution**, v. 100, p. 223-240, 1999.

WAUCHOPE, R. - U.S. **Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Program**. Disponível em <www.epa.gov/pesticides>. Acesso em 25 mar. 2006.

WHO – World Health Organization. **Guidelines for drinking-water quality [electronic resource]: incorporating first addendum. Vol. 1, Recommendations**.

3rd Ed., 2006. Disponível em <http://www.who.int/water_sanitation_health>. Acesso em 28 fev. 2007.

9 ANEXOS

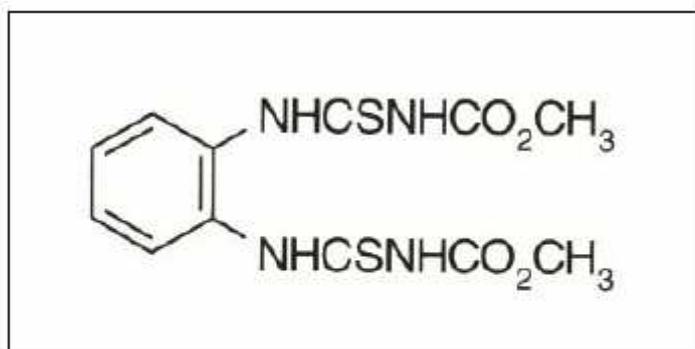
9.1 ANEXO I



| ÍNDICE MONOGRAFICO | NOME |
|--------------------|--------------------|
| T14 | TIOFANATO-METÍLICO |

T14 - Tiofanato-metílico

- a) Ingrediente ativo ou nome comum: TIOFANATO-METÍLICO (thiophanate-methyl)
- b) Sinonímia: NF 44; pei 190; pelt 14; pelt-44
- c) Nº CAS: 23564-05-8
- d) Nome químico: dimethyl 4,4'-(o-phenylene)bis(3-thioallophanate)
- e) Fórmula bruta: $C_{12}H_{14}N_4O_4S_2$
- f) Fórmula estrutural:



- g) Grupo químico: Benzimidazol (precursor de)
- h) Classe: Fungicida
- i) Classificação toxicológica: Classe IV
- j) Uso agrícola: autorizado conforme indicado.

Modalidade de emprego: aplicação foliar nas culturas de abacaxi, abóbora, alho, amendoim, antúrio, arroz, banana, begônia, berinjela, café, cebola, citros, cravo, crisântemo, ervilha, feijão, gladiolo, hortênsia, maçã, mamão, manga, melancia, melão, morango, orquídeas, pepino, quiabo, rosa, seringueira, soja, tomate, trigo e uva.

Aplicação em sementes de algodão, feijão e soja.

Aplicação em bulbilhos de alho.

| Culturas | Modalidade de Emprego (Aplicação) | LMR (mg/kg) | Intervalo de Segurança |
|----------|-----------------------------------|-------------|------------------------|
| Abacaxi | Foliar | 0,1 | 14 dias |

| | | | |
|-------------|-----------|-----|----------|
| Abóbora | Foliar | 0,1 | 14 dias |
| Algodão | Sementes | 0,1 | (1) |
| Alho | Foliar | 0,1 | 14 dias |
| Alho | Bulbinhos | 0,1 | (1) |
| Amendoim | Foliar | 0,1 | 7 dias |
| Antúrio | Foliar | | U.N.A. |
| Arroz | Foliar | 0,1 | 7 dias |
| Banana | Foliar | 0,2 | 14 dias |
| Begônia | Foliar | | U.N.A. |
| Berinjela | Foliar | 1,0 | 14 dias |
| Café | Foliar | 1,0 | 28 dias |
| Cebola | Foliar | 0,1 | 7 dias |
| Citros | Foliar | 5,0 | 14 dias |
| Cravo | Foliar | | U.N.A. |
| Crisântemo | Foliar | | U.N.A. |
| Ervilha | Foliar | 2,0 | 14 dias |
| Feijão | Foliar | 2,0 | 14 dias |
| Feijão | Sementes | 2,0 | (1) |
| Gladiolo | Foliar | | U.N.A. |
| Hortênsia | Foliar | | U.N.A. |
| Maçã | Foliar | 5,0 | 7 dias |
| Mamão | Foliar | 0,5 | 14 dias |
| Manga | Foliar | 2,0 | 14 dias |
| Melancia | Foliar | 0,1 | 13 dias |
| Melão | Foliar | 0,1 | 14 dias |
| Morango | Foliar | 5,0 | 14 dias |
| Orquídeas | Foliar | | U.N.A. |
| Pepino | Foliar | 0,5 | 7 dias |
| Quiabo | Foliar | 0,1 | 14 dias |
| Rosa | Foliar | | U.N.A. |
| Seringueira | Foliar | | U.N.A. |
| Soja | Foliar | 0,5 | 21 dias |
| Soja | Sementes | 0,5 | 150 dias |
| Tomate | Foliar | 5,0 | 14 dias |
| Trigo | Foliar | 0,1 | 14 dias |
| Uva | Foliar | 5,0 | 14 dias |

U.N.A. = Uso Não Alimentar

(1) Intervalo de segurança não determinado devido à modalidade de emprego.

l) Ingestão Diária Aceitável (IDA) = 0,08 mg/kg p.c.

OBS1: os LMRs referem-se à soma de tiofanato-metílico e carbendazim, expressos como carbendazim. Para fins de monitoramento de resíduos, devem ser considerados os LMRs estabelecidos nas monografias de CARBENDAZIM e TIOFANATO-METÍLICO, cujos resíduos são expressos como carbendazim.

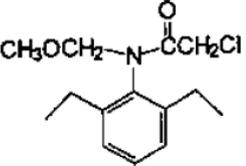
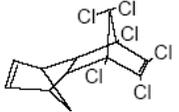
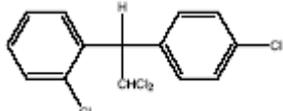
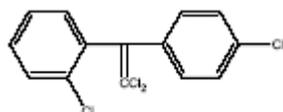
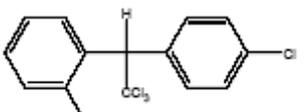
OBS2: para o cálculo do impacto na Ingestão Diária Aceitável (IDA) serão considerados os LMRs estabelecidos para todas as culturas elencadas nas monografias dos ingredientes ativos Tiofanato-metílico e Carbendazim, bem como a IDA deste último.

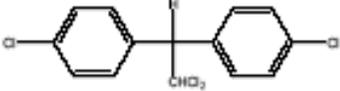
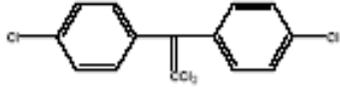
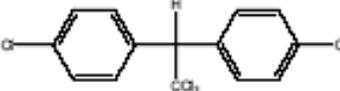
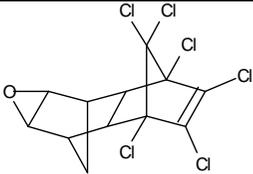
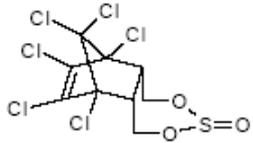
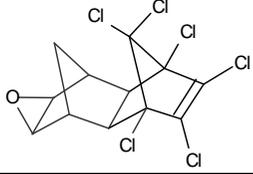
m) Contaminante(s) de importância toxicológica para o Ingrediente Ativo e seu limite máximo: Aminohidroxifenazina (AHP) e Diaminofenazina (DAP) = 1,0 ppm (total)

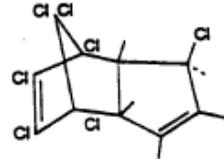
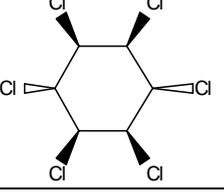
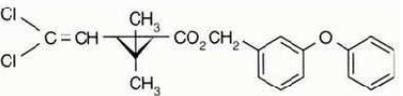
n) Reavaliação estabelecida pela Portaria Conjunta ANVISA e IBAMA nº 1 de 25/10/01 e concluída em setembro de 2002.

9.2 ANEXO II

PROPRIEDADE DOS POLUENTES ORGANOCLORADOS PERSISTENTES

| Nome Comercial | nº CAS | P.M. | Fórmula Estrutural | Solubilidade | Pressão de Vapor (mPa) | Pureza (%) |
|----------------|------------|--------|---|-------------------------------|------------------------|------------|
| Alacloro | 15972-60-8 | 269,79 |  | Acet., Et., Acet.Et., Éter | 2,0 (25°C) | 99 |
| Aldrin | 309-00-2 | 364,93 |  | Et. | 3,1 (20°C) | 96 |
| 2,4-DDD | 53-19-0 | 320,05 |  | Et, CCl ₄ | - | 99,5 |
| 2,4-DDE | 3424-82-6 | 318,03 |  | Acet., Benz., Pir., Éter | - | 97,5 |
| 2,4-DDT | 789-02-6 | 354,49 |  | Acet., Benz., Pir., Éter | - | 98 |

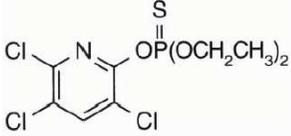
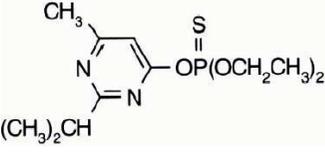
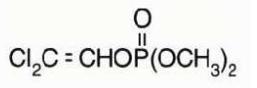
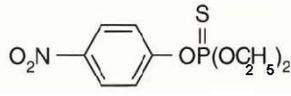
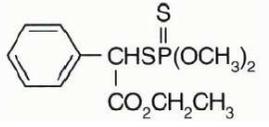
| | | | | | | |
|---------------|------------|--------|---|-----------------------------|--------------|------|
| 4,4-DDD | 72-54-8 | 320,05 |  | Acet., Benz., Pir., Eter | - | 97,5 |
| 4,4-DDE | 72-55-9 | 318,03 |  | Acet., Benz., Pir., Eter | - | 99 |
| 4,4-DDT | 50-29-3 | 354,49 |  | Acet., Benz., Pir., Eter | 0,025 (20°C) | 98,5 |
| Dieldrin | 60-57-1 | 380,93 |  | Et. | 0,1 (20°C) | 98 |
| α-Endossulfan | 959-98-8 | 406,93 |  | Solv. Org. | - | 97 |
| β-Endossulfan | 33213-65-9 | 406,93 | | Solv. Org. | - | 98,5 |
| Endrin | 72-20-8 | 380,91 |  | Acet., Benz., Et. | 20 (20°C) | 99 |

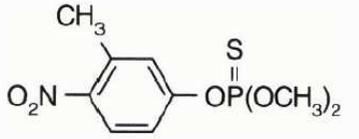
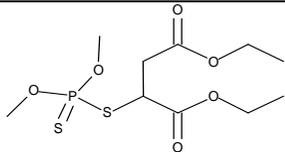
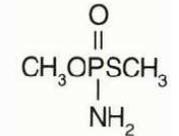
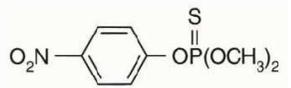
| | | | | | | |
|--------------------------|------------|--------|---|------------------------------------|---------------|------|
| Heptacloro | 76-44-8 | 373,34 |  | Et. | 53 (25°C) | 98,5 |
| Lindano | 58-89-9 | 290,83 |  | Acet., Benz., CHCl ₃ | 4,4 (24°C) | 98,5 |
| Metolacloro | 51218-45-2 | 283,80 |  | Solv. Org. | 4,2 (25°C) | 98 |
| Permetrina (Cis e Trans) | 52645-53-1 | 391,29 |  | Solv. Org. | 0,0013 (20°C) | 95,5 |

* Acet.= Acetona; Acet.Et.= Acetato de Etila; Benz.= Benzeno; CCl₄= Tetra Cloreto de Carbono; CHCl₃= Clorofórmio Et.= Etanol; Pir.= Piridina; Solv. Org.= Solventes Orgânicos
Origem: Lab. Dr. Ehrenstorfer-Schäfers

9.3 ANEXO III

PROPRIEDADES DOS AGROTÓXICOS ORGANOFOSFORADOS

| Nome Comercial | nº CAS | Peso Molecular | Fórmula Estrutural | Solubilidade | Pressão de Vapor (mPa) | Pureza (%) |
|----------------|-----------|----------------|---|----------------------------|------------------------|------------|
| Clorpirifós | 2921-88-2 | 350,59 |  | Benz. | 2,7 (25°C) | 98,5 |
| Diazinona | 333-41-5 | 304,35 |  | Misc. alc., Éter, Benz. | 0,097 (20°C) | 97,6 |
| Diclorvós | 62-73-7 | 220,98 |  | Água, quer. | 290 (20°C) | 99,5 |
| Etil Paration | 6-38-2 | 291,29 |  | Et. | 0,89 (20°C) | 98,5 |
| Fentoato | 2597-03-7 | 320,37 |  | n-Hex., Quer. | 5,3 (40°C) | 97 |

| | | | | | | |
|----------------|------------|--------|---|---------------------------------------|------------|------|
| Fenitroiona | 122-14-5 | 277,19 |  | CH ₂ Cl ₂ | 18 (20°C) | 98,5 |
| Malation | 121-75-5 | 330,39 |  | Et. | 5,3 (30°C) | 99,5 |
| Metamidofós | 10265-92-6 | 141,09 |  | Água, CH ₂ Cl ₂ | 4,7 (25°C) | 99 |
| Metil Paration | 298-00-0 | 263,21 |  | CH ₂ Cl ₂ | 12 (25°C) | 98,5 |

* Alc.= Álcool; Benz.= Benzeno; CH₂Cl₂= Diclorometano; Et.= Etanol; n-Hex.= n-Henaxo; Quer.= Querosene
 Origem: Lab. Dr. Ehrenstorfer-Schäfers

9.4 ANEXO IV

AGROTÓXICOS EM USO NO CÓRREGO SUJO

| Princípio Ativo | S _{H2O} (mg/L) | P.V. (mPa) | Kow (log P) | K _H (Pa m ³ .mol ⁻¹) | KOC | Água DT ₅₀ | Solo DT ₅₀ |
|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------|---|---|--------------------------------|---|
| Amitraz | < 0,1 (20°C) | 0,34 (25°C) | 5.5 (25°C, pH 5,8) | 1,0 | 1000-2000 | 2,1h (pH 5) | < 1d |
| | | | | | | 22,1h (ph7) | |
| | | | | | | 25,5h (ph9) | |
| Benomyl | 3,6 x 10 ⁻³ (pH 5) | < 5,0 x 10 ⁻³ (25°C) | 1,37 | < 4,0 x 10 ⁻⁴ (pH 5) | 1900 | 3,5h (pH 5, 25°C) | 19 h |
| | 2,9 x 10 ⁻³ (pH 7) | | | < 5,0 x 10 ⁻⁴ (pH 7) | | 1,5h (pH 7) | (prod.Carbendazin) |
| | 1,9 x 10 ⁻³ (pH 9) | | | < 7.7 x 10 ⁻⁴ (pH 9) | | < 1h (pH 9) | |
| Carbendazin | 29 (pH 4 -24°C) | 0,09 (20°C) | 1,38 (pH 5) | 3,6 x 10 ⁻³ (calc.) | 200-250 | >350d (pH5 e pH7) | 6-12 m |
| | 8 (pH 7) | 0,15 (25°C) | 1,51 (pH 7) | | | 124d (pH 9) | 3-6 m (turf) |
| | 7 (pH 8) | 1,3 (50°) | 1,49 (pH 9) | | | 2m(aerób)-25m (ana) | |
| Cartap | 200 x 10 ³ (HCl) | 2,5 x 10 ⁻² | | | | | 3 d |
| Clorpirifós | 1,4 (25°C) | 2,7 (25°C) | 4,7 | 0,676 | 1250 - 12600 | 1,5d (pH 8,25°C) | 10-120d (Lab.25°C) |
| | | | | | | 100d tampão fosfato pH 7, 15°C | 33-56d (Incorporado); 7-15d (superficial) |
| Captan | 3,3 (25°C) | < 1,3 (25°C) | 2,8 (25°C) | | Kd 3-8 pH 4,5-7,2 | 110 h (pH 7) | c. 1d pH 7,2 |
| | | | | | | 72h (pH 9) | |
| λ-cyhalotrina | 0,005 (20°C) | 2 x 10 ⁻⁴ (20°C) | 7 (20°) | 2 x 10 ⁻² | 330.000 | 5-15 d | 6-40 d |
| Deltametrina | < 0,2 x 10 ⁻³ (25°C) | 1,24 x 10 ⁻⁵ (25°C) | 4,6 (25°C) | 3,13 x 10 ⁻² | 4,6 x 10 ⁵ -1,63 x 10 ⁷ | 2,5 d (pH 9,25°C) | < 23d, Fotodeg 9d |
| Diazinon | 60 (20°C) | 1,2 x 10 ⁻¹ | 3,3 | 6,09 x 10 ⁻² | Kom 332 mg/g o.m. | 11,77h pH 3,1 (20°C) | 21d (Lab) |
| | | | | | | 185d pH 7,4 | |
| | | | | | | 6,0 d pH 10,4 | |
| Diclorvós | 18 x 10 ³ | 2,1 x 10 ³ | 1,9 | 2,58 x 10 ⁻² | | 31,9d, pH 4 | 10h / biodg < 1d) |
| | | | | | | 2,9d pH 7 | |
| | | | | | | 2d, pH 9 | |
| Disulfoton | 25 | 7,2 | 3,95 | 0,24 | | 133d pH 4 (22°C) | |
| | | | | | | 169d pH 7 | |
| | | | | | | 131d pH 9 | |

| Princípio Ativo | S _{H2O} (mg/L) | P.V. (mPa) | Kow (log P) | K _H (Pa m ³ .mol ⁻¹) | KOC | Água DT ₅₀ | Solo DT ₅₀ |
|--------------------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------|---|-----------|-----------------------|---------------------------------------|
| Difenoconazole | 15 (25°C) | 3,3 x 10 ⁻⁵ (25°) | 4,4 (25°C) | 1,5 x 10 ⁻⁶ | 3759 mL/g | St até 150°C | 50-150d |
| Ethion | 2 | 0,20 (25°C) | 4,28 | 3,85 | | 390d, pH 9 | 90d |
| Fenitrothion | 14 (30°C) | 18 (20°) | 3,43 (20°C) | | | 108,8d pH 4 (20°C) | 12 - 28d |
| | | | | | | 84,3 (pH 7) | |
| | | | | | | 75d (pH 9) | |
| Fention | 4,2 | 0,74 (20°C) | 4,84 | 5 x 10 ⁻² (20°C) | 1500 | 223d, pH 4 | 1,5d |
| | | | | | | 200d , pH 7 | |
| | | | | | | 151 d, pH 9 | |
| Fentoato | 10 (25°C) | 5,3 (40°C) | 3,69 | | | | ≤ 1d |
| Fluazifop-P-butil | 1,1 (20°C) | 0,033 (20°C) | 4,5 (20°C) | 1,1 x 10 ⁻² | 5800 | St a pH 5,7,9 (25°C) | < 24h (úmido) |
| Fluazifop-P | 780 (20°C) | 7,9 x 10 ⁻⁴ (20°C) | 3,1 (pH2,6 20°C) | 3 x 10 ⁻⁷ | 39-84 | St a pH 5,7,9 (25°C) | < 4w |
| Forato | 50 (25°C) | 85 (25°C) | 3,92 | 5,9 x 10 ⁻¹ | 543d | st pH 5-7 | 7/out |
| | | | | | | 3,2d, pH 7 | |
| | | | | | | 3,9d, pH 9 | |
| Glifosato* | 10,5x10 ³ | 1,31 x 10 ⁻² (25°C) | < (-) 3,2 | < 2,1 x 10 ⁻⁷ | 2,6 mg/Kg | até 91 d | 1-130d |
| | (pH 1,9 20°C) | | (pH 2 - 5, 20°C) | | | | fotodegrad em água cond amb.33-77d |
| Indoxcarb | 0,20 (25°C) | 2,5 x 10 ⁻⁵ | 4,65 | 6,0 x 10 ⁻⁵ | 3300-9600 | >30d (pH5), 38d (pH7) | 3-23d (aerobic) |
| | | | | | | 1d (pH9) | 186d (anaerobic) |
| Linuron | 63,8 (20°C, pH7) | 0,051 (20°C) | 3,00 | 2,0 x 10 ⁻⁴ (20°C) | 500 - 600 | 945 | 38 - 67 d |
| Malation | 145 | 5,3 (30°C) | 2,75 | 1,21 x 10 ⁻² | | 107d pH5 (25°C) | 7d |
| | | | | | | 6d pH 7 | |
| | | | | | | 0,5 d pH 9 | |
| Mancozeb | 6,2 pH 7,5 (25°C) | < 1,33 x 10 ⁻² (20°C) | 0,26 | | 1000 | 20d pH 5 | < 1d (20°C) |
| | | | | | | 17 h pH7 | |
| | | | | | | 34 h pH 9 | |
| Metamidafós | >200 x 10 ³ (20°C) | 2,3(20°C); 4,7(25°C) | (-)-0,8 (20°C) | <1,6 x 10 ⁻⁶ (20°C) | | 5-27 d (pH 7, 22°C) | < 2d |
| | | | | | | 1,8 y (pH4) | |

| Princípio Ativo | S _{H2O} (mg/L) | P.V. (mPa) | Kow (log P) | K _H (Pa m ³ .mol ⁻¹) | KOC | Água DT ₅₀ | Solo DT ₅₀ |
|---------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------|---|---------------|--|---------------------------|
| Metidation | 200 | 2,5 x 10 ⁻¹ | 2,2 | 3,3 x 10 ⁻⁴ | | 30min pH 13 | 18 d |
| Metomil | 57,9 x 10 ³ (25°C) | 0,72 (25°C) | 0,093 | 2,13 x 10 ⁻⁶ | 72 | 30d pH 5-7 30d pH 9 | 4-8d 20°C |
| Naled | insol | 266 (20°C) | | | | 48h | |
| Paraquat (2HCl) | 620 x 10 ³ (20°C) | <1 x 10 ⁻² (25°C) | (-)4,5 (20°C) | <4 x 10 ⁻⁹ | Kd >10.000 | St pH< 7 | < 1w, pH > 7 |
| Paration Metílico | 55 (20°C) | 0,2 (20°C) 0,41 (25°) | 3 | 8,57 x 10 ⁻³ | | 68d (pH 5, 25°C) 40d (pH7) - 33d (pH9) | |
| Pirimicarb | 3,0 (20°C) | 0,4 (20°C) | 1,7 | 3,6 x 10 ⁻⁵ | | < 1 (pH 5,7,9) | 7-234d; pH 5,5 a 8,1 |
| Pirimifós Metílico | 11 pH 5 10 pH 7 9,7 pH 9 | 2 (20°C) | 4,2 (20°C) | 6 x 10 ⁻² | | 2-117d pH 4-9 | |
| Tebuconazole | 36 (pH 5-9,20°C) | 1,7 x 10 ⁻³ (20°C) | 3,7 (20°C) | 1 x 10 ⁻⁵ | ñ determinado | 1-4 w | não especifica |
| Tiofanato Metílico | ~insolúvel (23°C) | 0,0095 (25°C) | 1,5 | | Kd 1,2 | 24,5 h (pH 9, 22°C) St pH 7 | 3-4 w prod.carbendazin |
| Triclorfon | | 0,21 (20°C) 0,5 (25°C) | 0,43 (20°C) | 4,4 x 10 ⁻⁷ (20°C) | 20(±10) | 510d pH 4 (22°C) 46h pH 7 < 30min pH 9 | |

10 APÊNDICES

10.1 APÊNDICE I

| PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DAS AMOSTRAS ANALISADAS | | | | | | | | | | | | | | |
|--|------|------|-----------------|-----------------------------------|---------|------------|-------|-------|-----------|--------------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|
| Amostra | T °C | pH | Turbidez UNT | Condutivid µS cm ⁻¹ | Al | Ba | Cd | Cr | Cu | Fe µg L ⁻¹ | Mn | Ni | Pb | Zn |
| PARNASO | | | | | | | | | | | | | | |
| 3/04 | 17 | 6,8 | 0,7 | 16 | 56 ± 1 | 12,5 ± 0,1 | < 0,4 | < 0,4 | 0,8 ± 0,3 | 26 ± 1 | 2,65 ± 0,01 | < 0,1 | 0,3 ± 0,1 | 1,2 ± 0,2 |
| FAZENDA SÃO LUÍS | | | | | | | | | | | | | | |
| NFSL 09/04 | 20 | 7,1 | 4 | 22,6 | 10 ± 4 | 7,0 ± 0,3 | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 20 ± 3 | 1,8 ± 0,2 | < 0,1 | < 0,1 | < 1,2 |
| CSFSL 09/04 | 20 | 7,2 | 10 | nd | 6 ± 1 | 32 ± 3 | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 232 ± 30 | 113 ± 9 | < 0,1 | < 0,1 | < 1,2 |
| CSFSL 02/05 | 24 | 6,9 | 27 | 24,9 | 21 ± 4 | 20,7 ± 0,1 | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 113 ± 3 | 57,8 ± 0,5 | < 0,1 | 1,6 ± 0,4 | < 1,2 |
| SRFSL 11/05 | 22 | 6,01 | 24 | 26,7 | 54 ± 16 | 17,8 ± 0,1 | < 0,4 | < 0,4 | 14 ± 1 | 141 ± 31 | 24 ± 3 | < 0,1 | 106 ± 2 | 2,5 ± 0,1 |
| CSFSL 11/05 | 22 | 6,01 | 24 | 29,2 | 44 ± 6 | 23,8 ± 0,9 | < 0,4 | < 0,4 | 30 ± 3 | 165 ± 16 | 41,6 ± 6 | < 0,1 | 40 ± 35 | 2,6 ± 0,1 |
| JAPONÊS | | | | | | | | | | | | | | |
| NJP 03/04 | 18,0 | 6,95 | 2,0 | 20,1 | 12 ± 1 | 11,0 ± 0,1 | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 33 ± 2 | 4,17 ± 0,01 | < 0,1 | < 0,1 | < 1,2 |
| SJP 03/04 | 20,0 | 6,95 | 5,0 | 34,6 | 19 ± 3 | 24,7 ± 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 0,8 ± 0,2 | 43 ± 9 | 14,6 ± 0,1 | < 0,1 | 1,1 ± 0,2 | < 1,2 |
| SJP 06/04 | 18,8 | 6,38 | 5,0 | 35,3 | 23 ± 2 | 49 ± 3 | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 88 ± 2 | 79 ± 2 | 4,9 ± 0,4 | < 0,1 | 3,8 ± 0,8 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|------|------|------|------|--------|------------|-------|-------|-----------|----------|------------|-----------|-----------|-----------|--|
| SJP | | | | | | | | | | | | | | | |
| 07/04 | 16,0 | 6,58 | 6,0 | 34,1 | 35 ± 1 | 49 ± 1 | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 149 ± 4 | 77 ± 1 | 5,5 ± 0,6 | < 0,1 | 6,8 ± 0,4 | |
| SJP | | | | | | | | | | | | | | | |
| 09/04 | 20,0 | 6,43 | 5,0 | 45,1 | 16 ± 4 | 32,2 ± 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 114 ± 2 | 47,2 ± 0,5 | < 0,1 | < 0,1 | < 1,2 | |
| SJP | | | | | | | | | | | | | | | |
| 02/05 | 22,0 | 6,90 | 21,0 | 37,7 | 16 ± 1 | 30,2 ± 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 49 ± 7 | 58 ± 1 | < 0,1 | 1,5 ± 0,3 | < 1,2 | |
| SJP | | | | | | | | | | | | | | | |
| 06/05 | 18,0 | 7,00 | 6,0 | 46,8 | 16 ± 1 | 36 ± 1 | < 0,4 | < 0,4 | 2,8 ± 0,8 | 42 ± 11 | 41 ± 1 | < 0,1 | 3 ± 1 | 2,9 ± 0,7 | |
| SJP | | | | | | | | | | | | | | | |
| 08/11/05 | 21,0 | 7,10 | 4,0 | 35,2 | 10 | 32 | < 0,4 | < 0,4 | 16 | 176 | 73 | < 0,1 | 66 | 4,3 | |
| SJP | | | | | | | | | | | | | | | |
| 24/11/05 | 21,0 | 6,20 | 9,0 | 50,0 | 16 ± 4 | 31 ± 1 | < 0,4 | < 0,4 | 37 ± 30 | 149 ± 12 | 67 ± 1 | < 0,1 | 57 ± 67 | 2,6 ± 1 | |

ROBERTO SELIG

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|------|-----|------|------|----------|------------|-------|-------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| NRS | | | | | | | | | | | | | | |
| 06/04 | 16,0 | 6,4 | 12,0 | 35,4 | 26 ± 4 | 24,2 ± 0,7 | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 292 ± 12 | 45 ± 1 | 4,9 ± 0,2 | < 0,1 | 1,8 ± 0,4 |
| CSRS | | | | | | | | | | | | | | |
| 14/06/04 | 16,0 | 6,7 | 18,0 | 32,9 | 40 ± 5 | 43 ± 1 | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 196 ± 14 | 71 ± 1 | 4,9 ± 0,1 | < 0,1 | < 1,2 |
| CSRS | | | | | | | | | | | | | | |
| 30/06/04 | 19,4 | 6,3 | 16,0 | 30,2 | 41 ± 6 | 45 ± 1 | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 213 ± 31 | 64 ± 2 | 5,0 ± 0,3 | < 0,1 | 1,6 ± 0,1 |
| CSRS | | | | | | | | | | | | | | |
| 07/04 | 16,6 | 6,7 | 17,0 | 29,5 | 59 ± 3 | 44 ± 1 | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 296 ± 24 | 65 ± 1 | 5,2 ± 0,4 | < 0,1 | 3,6 ± 0,1 |
| SCRS | | | | | | | | | | | | | | |
| 09/04 | 20 | 6,8 | 16,0 | 39 | 27 ± 8 | 378 ± 4 | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 226 ± 16 | 42 ± 5 | < 0,05 | < 0,1 | 1,4 ± 0,7 |
| CSRS | | | | | | | | | | | | | | |
| 02/05 | 24,0 | 7,0 | 52,0 | 30,1 | 119 ± 94 | 31 ± 1 | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 162 ± 26 | 48 ± 1 | 1,6 ± 0,1 | 1,4 ± 0,4 | < 1,2 |
| NORS¹ | | | | | | | | | | | | | | |
| 06/05 | 18,0 | 7,2 | 6,0 | 34,3 | 26 ± 3 | 24,1 ± 0,1 | < 0,4 | < 0,4 | 2 ± 1 | 51 ± 2 | 5,3 ± 0,1 | < 0,1 | 2 ± 1 | 3,8 ± 0,3 |
| SRRS | | | | | | | | | | | | | | |
| 06/05 | 19,0 | 7,0 | 22,0 | 43,0 | 30 ± 11 | 27,6 ± 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 2,8 ± 0,3 | 203 ± 18 | 44 ± 1 | < 0,1 | 10 ± 3 | 5 ± 4 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|------|-----|------|------|----------|------------|-------|-------|-------|-----------|---------|-------|---------|-----------|--|
| CSRS | | | | | | | | | | | | | | | |
| 06/05 | 19,0 | 7,0 | 24,0 | 45,1 | 172 ± 91 | 32 ± 5 | < 0,4 | < 0,4 | 5,5 | 422 ± 222 | 63 ± 18 | < 0,1 | 16,00 | 3 ± 1 | |
| NORS | | | | | | | | | | | | | | | |
| 08/11/05 | 20,0 | 7,9 | 3,0 | 8,05 | 23 | 22 | 0,4 | < 0,4 | 15 | 56 | 4,5 | < 0,1 | 56,00 | 4,2 | |
| SRRS | | | | | | | | | | | | | | | |
| 08/11/05 | 22,0 | 6,5 | 19,0 | 31,8 | 52 | 27 | 0,4 | 5 | 63 | 364 | 78 | < 0,1 | 185,00 | 4,3 | |
| SRRS | | | | | | | | | | | | | | | |
| 24/11/05 | 24,0 | 6,2 | 57,0 | 30,7 | 49 ± 2 | 24,2 ± 0,2 | < 0,4 | < 0,4 | 3 ± 1 | 333 ± 37 | 30 ± 1 | < 0,1 | 21 ± 11 | 1,9 ± 0,1 | |

SAÍDA DO CÓRREGO SUJO

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------|------|------|-------|-------|-----------|--------|-------|-------|-----------|----------|------------|-----------|-----------|-----------|--|
| SCS | | | | | | | | | | | | | | | |
| 05/04 | 19 | 6,8 | 49 | 36,73 | 40 ± 14 | 39 ± 1 | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 161 ± 21 | 53 ± 1 | < 0,1 | 1,2 ± 0,6 | < 1,2 | |
| SCS | | | | | | | | | | | | | | | |
| 06/04 | 18,4 | 6,61 | 28,61 | 33,5 | 36 ± 1 | 47 ± 1 | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 270 ± 15 | 78 ± 4 | 4,7 ± 0,1 | < 0,1 | 3,8 ± 0,1 | |
| SCS | | | | | | | | | | | | | | | |
| 07/04 | 15,5 | 6,97 | 27,15 | 33,3 | 52 ± 1 | 48 ± 1 | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 336 ± 12 | 126 ± 2 | 4,6 ± 0,3 | < 0,1 | 3,4 ± 0,2 | |
| SCS | | | | | | | | | | | | | | | |
| 09/04 | 20 | 6,9 | 34,43 | 43,7 | 23 ± 3 | 35 ± 1 | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 206 ± 7 | 48 ± 2 | < 0,1 | < 0,1 | < 1,2 | |
| SCS | | | | | | | | | | | | | | | |
| 02/05 | 22 | 7,9 | 319 | 40,1 | 307 ± 249 | 36 ± 2 | < 0,4 | < 0,4 | 1,9 ± 0,9 | 293 ± 34 | 36,3 ± 0,1 | < 0,1 | 2,1 ± 0,4 | < 1,2 | |
| SCS | | | | | | | | | | | | | | | |
| 11/05 | 24 | 6,3 | 229 | 33,5 | 118 | 24 | < 0,4 | < 0,4 | 93 | 263 | 20 | < 0,1 | 184 | 3,7 | |

DAVID

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------|------|------|------|------|----------|------------|-------|-------|-----------|------------|------------|-------------|-----------|-----------|--|
| NDF2 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 05/04 | 19 | 6,93 | 5,77 | 42,8 | 18 ± 3 | 39,7 ± 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 1,9 ± 0,4 | 176 ± 1 | 16,6 ± 0,1 | 0,8 ± 0,2 | 2 ± 1 | 5 ± 2 | |
| ID | | | | | | | | | | | | | | | |
| 05/04 | 19 | 6,1 | 37,5 | 66,7 | 15 ± 3 | 56,2 ± 0,3 | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 488 ± 68 | 309 ± 3 | 1,6 ± 0,9 | < 0,1 | 2,2 ± 0,3 | |
| SD | | | | | | | | | | | | | | | |
| 05/04 | 17,5 | 6,68 | 44,6 | 77,4 | 312 ± 11 | 43,8 ± 0,6 | < 0,4 | < 0,4 | 0,5 ± 0,1 | 418 ± 18 | 111 ± 1 | 0,18 ± 0,01 | 0,6 ± 0,4 | < 1,2 | |
| SD | | | | | | | | | | | | | | | |
| 07/04 | 14,5 | 6,63 | 31 | 66,6 | 88 ± 3 | 46,4 ± 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 1249 ± 119 | 160 ± 1 | 5,6 ± 0,7 | < 0,1 | 2,9 ± 0,9 | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|------|------|------|------|------------|----------------|-------|-------|-------|------------|---------------|-------|-------|-------|
| NDF3 02/05 | 22 | 6,78 | 13,8 | 11 | 15 ± 1 | $23,3 \pm 0,3$ | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 39 ± 2 | $9,3 \pm 0,1$ | < 0,1 | < 0,1 | < 1,2 |
| IRD 02/05 | 27 | 6,59 | 44 | 56,5 | 5 | 41 | < 0,4 | < 0,4 | < 0,4 | 594 | 243 | < 0,1 | 1,3 | < 1,2 |
| NDF3 05/05 | 18 | 6,7 | 7 | 40,2 | 10 | 37 | < 0,4 | < 0,4 | 1,2 | 11 | 3,2 | < 0,1 | 1,7 | 2,4 |
| NDF2 05/05 | 18,0 | 7,0 | 10 | 42,8 | 27 | 36 | 0,6 | 1,1 | 1,7 | 192 | 31 | < 0,1 | 1,7 | 6,4 |
| IRD 05/05 | 23 | 6,8 | 31 | 80,6 | 22 | 31 | < 0,4 | < 0,4 | 2,6 | 763 | 291 | < 0,1 | 6,4 | 3,6 |
| SD 05/05 | 19 | 6,5 | 23 | 85,5 | 24 | 45 | < 0,4 | < 0,4 | 4,6 | 415 | 87 | < 0,1 | 2,2 | 8,8 |