

# CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DA CARGA DE AGROTÓXICO PRESENTE NA ÁGUA SUBTERRÂNEA EM TIANGUÁ-CEARÁ (BRASIL)

Francisco Maurício de Sá Barreto<sup>1</sup>; José Carlos de Araújo<sup>2</sup> & Ronaldo Ferreira do Nascimento<sup>3</sup>

**Resumo** - A ocorrência de pesticidas e seus produtos de degradação tem sido confirmada nas águas subterrâneas de vários países do mundo. No Brasil, algumas pesquisas têm sido realizadas no sentido de avaliar o grau de contaminação e/ou vulnerabilidade de contaminação de aquíferos por agrotóxicos. Atrazina, simazina, metamidofós e metil paration foram detectados na maioria das amostras de água coletadas nos meses de novembro/2003, janeiro e abril/2004 na área investigada. Os níveis detectados de atrazina, simazina e metil paration em grande parte das amostras estão em desacordo com a portaria nº 518<sup>11</sup> e a resolução nº. 20 do CONAMA<sup>12</sup>. A água dos poços e da fonte monitoradas é utilizada, principalmente, para consumo humano e irrigação. A profundidade dos poços varia de 4 a 102m. O composto alfa-clordano foi detectado em apenas uma amostra do poço 08 com uma concentração de 0,01 µg L<sup>-1</sup> mesmo não fazendo parte dos agrotóxicos utilizados nas culturas agrícolas da área estudada demonstrando sua longa persistência no meio ambiente. O estudo mais detalhado dos processos envolvidos no transporte e dinâmica de pesticidas na água subterrânea do município de Tianguá faz parte de uma pesquisa que está sendo desenvolvida como tema de tese de doutorado.

**Abstract** - The occurrence of pesticides in groundwater has been detected in several parts of the Globe. The same concern applies to water-scarce regions, such as the State of Ceará, Brazil. The objective of this research is, therefore, to investigate possible contamination of groundwater in Ceará by pesticides. The focus area is the municipality of Tianguá, where atrazine, simazine, metamidophos and parathion methyl were detected in field campaigns from November 2003 through April 2004 with depth of the investigated sources ranging from 4 to 120m. The atrazine, simazine and parathion methyl levels were

<sup>1</sup> Universidade Federal do Ceará. Centro de Tecnologia. Dept. de Engenharia Hidráulica e Ambiental. Campus do Pici, Bloco 713. CEP: 60451 970. Fortaleza-CE. Fone: (85) 288 9631. Fax: (85) 2889627. E-mail: fmauriciobarreto@uol.com.br

<sup>2</sup> Universidade Federal do Ceará. Centro de Tecnologia. Dept. de Engenharia Hidráulica e Ambiental. Campus do Pici, Bloco 713. CEP: 60451 970. Fortaleza-CE. Fone: (85) 288 9631. Fax: (85) 2889627. E-mail: jcaraujo@ufc.br

<sup>3</sup> Universidade Federal do Ceará. Departamento de Química Analítica e Físico Química. Campus do Pici. Bloco 940. CEP: 60451-970. Fortaleza-CE. Fone (85) 288 9963. Fax: (85) 288 9982. E-mail: ronaldo@ufc.br

in disagreement with both Brazilian Health and Environmental Legislations. The insecticide metamidophos was the composite found in highest concentration. The composite alfa-clordano was detected, although it has not been used in the area for a long time, which shows the high resilience of such contaminants in the environment. Groundwater in Tianguá is used mainly for human consumption and food crops irrigation. This fact brings up the subject of this investigation as a major environmental issue to the water and sanitation authorities.

**Palavras-Chave** – pesticida; água subterrânea; contaminação; Tianguá, Ceará.

## INTRODUÇÃO

A contaminação de recursos hídricos subterrâneos por agrotóxicos tem merecido, nas últimas décadas, maior atenção por parte da comunidade científica<sup>2</sup>. No Brasil, como em outras regiões do mundo, o uso crescente de pesticidas para aumentar a produtividade agrícola tem contribuído na contaminação desses mananciais<sup>20-21-27-28-37</sup>.

Os países em desenvolvimento usam, aproximadamente, 20% dos pesticidas do mundo<sup>1-24</sup>. O uso indiscriminado destas substâncias tem gerado um grande número de envenenamentos e mortes humanas como consequência da falta de segurança no manuseio, execução inadequada dos padrões como também, devido à ineficiência na rotulagem das embalagens dos pesticidas<sup>24</sup>.

O Brasil encontra-se entre um dos maiores consumidores de produtos praguicidas (agrotóxicos) do mundo, tanto aqueles de uso agrícola como os domésticos e os utilizados em campanhas de saúde pública, perfazendo um total comercializado anualmente de aproximadamente US\$ 1.600.000.000 (um bilhão e seiscentos milhões de dólares), o que representa 7% do consumo mundial para o ano de 1995, segundo dados da Secretaria de Política Agrícola do Ministério da Agricultura e Abastecimento<sup>24-35</sup>.

Dada a falta de controle no uso destas substâncias químicas tóxicas e o desconhecimento da população em geral sobre os riscos e perigos à saúde daí decorrentes, estima-se que as taxas de intoxicação humana no país sejam altas<sup>24-35</sup>.

Pesquisas realizadas em áreas de intensa atividade agrícola e próximas às zonas de recargas de aquíferos têm demonstrado que, em amostras de águas coletadas em poços utilizados para abastecimento público são encontrados cada vez mais, insumos de agrotóxicos<sup>8-23-31-34-39-41-43-46</sup>. Altas concentrações de pesticidas e produtos de sua degradação estão, freqüentemente, relacionadas a fontes pontuais de derramamento ou disposição inadequada das suas embalagens<sup>6-29-31</sup>.

A contaminação de águas subterrâneas por pesticidas é governada por vários fatores. As texturas do solo e do sedimento constituem características importantes uma vez que podem acelerar o transporte de pesticidas até esses domínios hidrológicos<sup>3-19-47-48</sup>. Associado às características do solo, as propriedades físicas e químicas dos pesticidas são também, fatores importantes que podem aumentar o risco de contaminação das águas subterrâneas<sup>9-18-30-44-48</sup>.

O cultivo de culturas em regiões próximas às áreas de recargas de aquíferos, tem sido visto como uma ameaça crescente para a contaminação dessas águas<sup>17-25-36-37</sup>. Esse risco torna-se ainda mais preocupante, quando essas áreas de recargas ocorrem em solos arenosos ou pedregosos, sem camadas confinantes de argila e, com baixo conteúdo de matéria orgânica. As pesquisas e investimentos realizados para avaliar os tipos e concentração de pesticidas em águas subterrâneas tornam-se ainda mais relevantes, quando essa água é utilizada para abastecimento humano.

Vários países regulamentam através de leis, decretos, resoluções e portarias as concentrações máximas permissíveis de pesticidas em águas para o consumo humano. No Brasil, o decreto nº 4.074 de 04 de janeiro de 2002, regulamenta a lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989 que dispõe, entre outros, sobre a pesquisa, a experimentação e, a produção de agrotóxicos, seus componentes e afins<sup>10</sup>. A portaria nº 518 de 25 de março de 2004, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e o seu padrão de potabilidade, determina as concentrações máximas de alguns pesticidas organoclorados em água para abastecimento humano<sup>11</sup>. A resolução nº. 20 do CONAMA, de 18 de junho de 1986, determina o limite máximo de alguns pesticidas organoclorados, organofosforados e carbamatos que podem estar presentes nas águas de classe 1<sup>12</sup>. Contudo, muitos inseticidas, fungicidas e grande parte dos herbicidas que são utilizados rotineiramente nas áreas agricultáveis do Brasil, não foram normalizados por essas legislações.

Este artigo trata de um estudo preliminar da caracterização da água subterrânea do município de Tianguá quanto à presença de pesticidas, tendo como objetivo identificar e quantificar a carga de pesticidas presentes na água subterrânea da referida área.

Em novembro de 1996, através de decreto federal, foi criada a Área de Proteção Ambiental (APA) da Ibiapaba, beneficiando seis municípios do Ceará. Apesar do decreto, a APA da Ibiapaba contempla apenas dois municípios da região - Viçosa do Ceará (100%) e Tianguá (60%). O fato é atribuído a um “lobby” político e econômico, liderado por empresas multinacionais que comercializam agrotóxicos que sentiram a ameaça de perda do mercado, ficando de fora os municípios de São Benedito, Carnaubal, Guaraciaba do Norte, Croatá, Ubajara e Ibiapina.

Os problemas da APA e do Parque são os mesmos de toda a região da Ibiapaba: uso abusivo de agrotóxicos, queimadas, uso inadequado do solo, falta de um destino adequado do lixo, caça e

comércio ilegal de animais silvestres, falta de conscientização do problema ambiental e o gerenciamento deficitário dos recursos hídricos.

O município de Tianguá está inserido na Formação Serra Grande, localizada na região da Serra da Ibiapaba no Estado do Ceará, formada por estratos sedimentares que correspondem à base da Bacia Sedimentar do Meio Norte<sup>7-15</sup>. Esta formação geológica constitui um dos principais aquíferos da referida bacia, sendo uma das principais unidades para armazenamento e captação de água subterrânea.

Não diferente da maioria das áreas agricultáveis do mundo, o uso de pesticidas na agricultura da Serra da Ibiapaba, especificamente em áreas próximas ao município de Tianguá, tem sido considerado como o mais crítico do Estado do Ceará<sup>26</sup>. Este fato torna-se altamente relevante, diante da possibilidade do comprometimento da qualidade das águas subterrâneas daquela região e, sobretudo, pondo em risco à saúde da população.

A falta de informações científicas a respeito dos tipos e concentrações de pesticidas que podem estar presentes nas reservas subterrâneas da referida região, justifica esta pesquisa, que poderá contribuir para um melhor gerenciamento e controle dos tipos de insumos que são usados nas atividades agrícolas da região.

## **CARACTERÍSTICAS DA ÁREA ESTUDADA**

O município de Tianguá localiza-se na porção noroeste do estado do Ceará (Figura 01), limitando-se com os municípios de Ubajara, Frecheirinha, Viçosa do Ceará, Coreaú, Granja, Moraújo e parte do estado do Piauí. Com uma área de 854 km<sup>2</sup> e uma população, segundo o censo de 2000, de 58.023 habitantes<sup>7</sup>. O acesso, a partir de Fortaleza, pode ser feito através da BR-222 até Sobral e, em seguida, até o referido município.



**Figura 01** - Mapa de localização e acesso do estado do Ceará com detalhe da área estudada.

De acordo com os Atlas do IPLANCE (1997) e da SRH-CE (Plano Estadual dos Recursos Hídricos, 1992) o clima da região caracteriza-se de acordo com as temperaturas que variam em média de 19° C, no inverno, a 29° C, no verão, e a precipitação pluviométrica oscila em torno dos 850 mm anuais.

A agricultura é a principal atividade econômica, com culturas de feijão, milho, mandioca, café, arroz, hortaliças diversas, tomate, monocultura de algodão, banana, abacaxi, abacate, cana-de-açúcar, pequi, caju e outras frutas<sup>7</sup>.

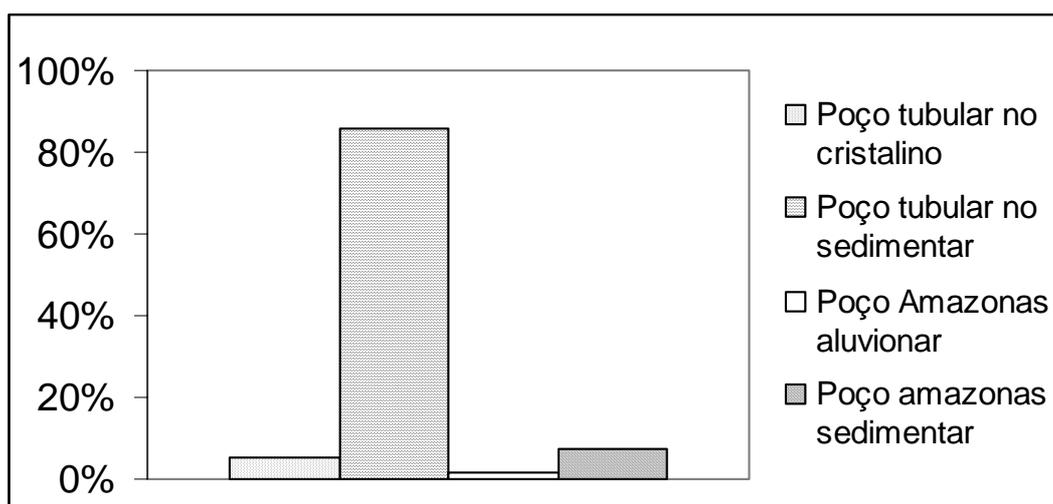
A área estudada apresenta um quadro geológico relativamente simples, predominando rochas do embasamento cristalino (idade pré-cambriana), representadas por gnaisses e migmatitos diversos. Sobre esse substrato repousam coberturas aluvionares, de idade quaternária, encontradas ao longo dos principais cursos d'água que drenam o município<sup>7-15</sup>.

As rochas cristalinas representam o que é denominado comumente de “aquífero fissural”. O fato de não existir uma porosidade primária nesse tipo de rocha, a ocorrência de água subterrânea é condicionada por uma porosidade secundária representada por fraturas e fendas, o que se traduz por reservatórios aleatórios, descontínuos e de pequena extensão resultando, em geral, em pequenas vazões produzidas por poços e a água, em função da falta de circulação e dos efeitos do clima semi-árido é, freqüentemente, salinizada<sup>7</sup>.

Os sedimentos da Formação Serra Grande são constituídos, principalmente, por arenitos grossos a conglomeráticos que, normalmente, apresentam um potencial médio sob o ponto de vista da ocorrência de água subterrânea, tanto do ponto de vista quantitativo como qualitativo<sup>7-15</sup>.

Os depósitos aluvionares são representados por sedimentos areno-argilosos recentes, que ocorrem margeando as calhas dos principais rios e riachos que drenam a região, e apresentam, em geral, uma boa alternativa como manancial, tendo uma importância relativa alta do ponto de vista hidrogeológico, principalmente em regiões semi-áridas com predomínio de rochas cristalinas. Normalmente, a alta permeabilidade dos terrenos arenosos compensa as pequenas espessuras, produzindo vazões significativas.

Dos 70 poços cadastrados na região a maior parte é do tipo tubular, como pode ser observado na Figura 02. Com relação à distribuição desses poços por domínios hidrogeológicos, verifica-se que é no domínio das rochas sedimentares onde estão situados a maioria dos poços cadastrados, conforme Figura 02. A única fonte cadastrada encontra-se em domínio sedimentar.



**Figura 02** - Tipos de poços e sua distribuição por domínio hidrogeológico no município de Tianguá.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os dados referentes aos tipos de agrotóxicos que são usados nas culturas agrícolas do município de Tianguá foram obtidos junto a Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Ceará (EMATERCE) do referido município. Estes dados foram comparados com outros, pesquisados em uma loja de produtos de agrotóxicos em Tianguá. Não houve discrepâncias significativas entre as informações obtidas. A tabela 01 apresenta a relação dos agrotóxicos mais usados no município de Tianguá.

A partir do levantamento dos pesticidas usados na área estudada (tabela 01) atrazina, simazina, metamidofós e metil paration foram escolhidos para serem investigados nas amostras de água subterrânea dos poços monitorados. A escolha destes compostos foi baseada em restrições analíticas e orçamentárias.

A escolha dos poços de monitoramento foi feita com base no cadastramento feito pelo CPRM<sup>7</sup>. Adotou-se o critério da distribuição espacial homogênea. Ou seja, abranger a área toda sem, necessariamente, se deter naqueles pontos onde os poços estariam mais vulneráveis à contaminação por agrotóxicos. A Figura 03, mostra a localização dos números de poços e fonte onde foram coletadas amostras da água subterrânea para as análises de agrotóxicos. Na tabela 02 são apresentadas informações a respeito dos pontos amostrados.

As amostras foram coletadas nos meses de novembro de 2003; janeiro e abril de 2004. Os procedimentos adotados nas coletas e transportes das amostras seguiram as determinações metodológicas adotadas nos laboratórios onde as mesmas foram analisadas<sup>4-14-42</sup>.

As análises dos pesticidas foram realizadas nos Laboratórios de Cromatografia do Parque de Desenvolvimento Tecnológico do Estado do Ceará – PADETEC e do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará. Os pesticidas analisados foram: atrazina, simazina, metil paration e metamidofós. As amostras foram preparadas percolando-se 20 mL de amostra pelo cartucho, em seguida os compostos retidos foram eluídos com 2 mL de acetonitrila.

Foi ainda, realizada uma análise multiresidual de três amostras no Laboratório de Análise de Resíduo de Agrotóxico (LABTOX) no Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco – ITEP.

Para as amostras analisadas no Laboratório do ITEP foram escolhidos três pontos (6, 7 e 8) coletados no mês de abril de 2004, considerados mais vulneráveis à contaminação por agrotóxicos.

Para a determinação dos defensivos nas amostras de água foi empregado um Cromatógrafo Líquido da Shimadzu (LC-10 AD) equipado com um detector UV-VIS Diode array (SPD-10AVP), forno de coluna (CTO-10AS), sistema de bomba de baixa pressão (SL-10AVP), operando com quatro solventes. A separação dos defensivos foi realizada em uma coluna da Supelco C18 (25cm x 4.6 mm D. I; partículas de 5 µm) nas seguintes condições cromatográficas:

**Tabela 01 - Tipos e características dos agrotóxicos usados nas culturas do município de Tianguá.**

Classe	Nome comercial	Princípio ativo	Classe química	Culturas
Fungicida	Agrinose	Oxicloreto de cobre	Inorgânico	Abacate, abóbora, alface
	Captan	Captana	Dicarboximida	Alho, tomate, cebola
	Cobre Fersol	Oxicloreto de cobre	Inorgânico	Batata, tomate
	Cupravit	Oxicloreto de cobre	Inorgânico	Abacate, alho, banana
	Curzate	Cimoxanil + mancozebe	Acetamida + alquilenobis (ditiocarbamato)	Batata, cebola, tomate
	Dacobre	Clorotalonil + oxicloreto de cobre	Isoftalonitrila + inorgânico	Cenoura, melão, tomate
	Kobutol	Quintozeno	Cloroaromático	Alface, batata, feijão
	Manzate	Mancozebe	Alquilenobis (ditiocarbamato)	Abacate, alho, arroz
	Orthocide	Captana	Dicarboximida	Abacaxi, alho, amendoim
	Ridomil	Mancozebe + metalaxil-M	Alquilenobis + acilalaninato	Batata, cebola, tomate
Inseticida	Alsystin	Triflumurom	Benzoiluréia	Algodão, milho, soja
	Clorpirifos	Clorpirifos	Organofosforado	Feijão, fumo, milho
	Decis	Deltametrina	Piretróide	Abacaxi, brócolis, couve
	Dipterex	Triclorfom	Organofosforado	Abacate, abacaxi, alface
	Elsan	Fentoato	Organofosforado	Tomate
	Fastac	Alfa-cipermetrina	Piretróide	Batata, tomate
	Intrepid	Metoxifenoazida	Hidrazida	Milho, tomate
	Karatê	Lambda-cialotrina	Piretróide	Batata, cebola, couve
	Lannate	Metomil	Metilcarbamato de oxima	Batata, couve, milho
	Match	Lufenurom	Benzoiluréia	Batata, milho, pepino
	Dipel	Bacillus thuringiensis	Biológico	Melão, repolho, tomate
	Mimic	Tebufenozida	Benzohidrazida	Abobrinha, couve, milho
	Nomolt	Teflubenzurom	Benzoiluréia	Batata, milho, repolho
	Metil Paration	Parationa-metífica	Organofosforado	Algodão
	Talcord	Permetrina	Piretróide	Couve, milho, repolho
Trigard	Ciromazina	Triazinamina	Batata, feijão, melancia	
Herbicida	Atrazina	Atrazina	Triazina	Milho
	Gramoxone	Dicloreto de paraquate	Bipiridílio	Abacate, arroz, beterraba
	Roundup	Glifosato	Glicina substituída	Arroz, banana, milho
	Simazina	Simazina	Triazina	Milho
Acaricida	Dicofol	Dicofol	Organoclorado	Algodão, citrus
	Kelthane	Dicofol	Organoclorado	Algodão, citrus
Bactericida	Agrimicina	Oxitetraciclina + estreptomicina	Antibiótico + antibiótico	Arroz, Batata, maracujá
Acaricida / Fungicida	Dithane	Mancozebe	Alquilenobis (ditiocarbamato)	Alho, arroz, berinjela
	Persiste	Mancozebe	Alquilenobis (ditiocarbamato)	Abacate, alho, banana

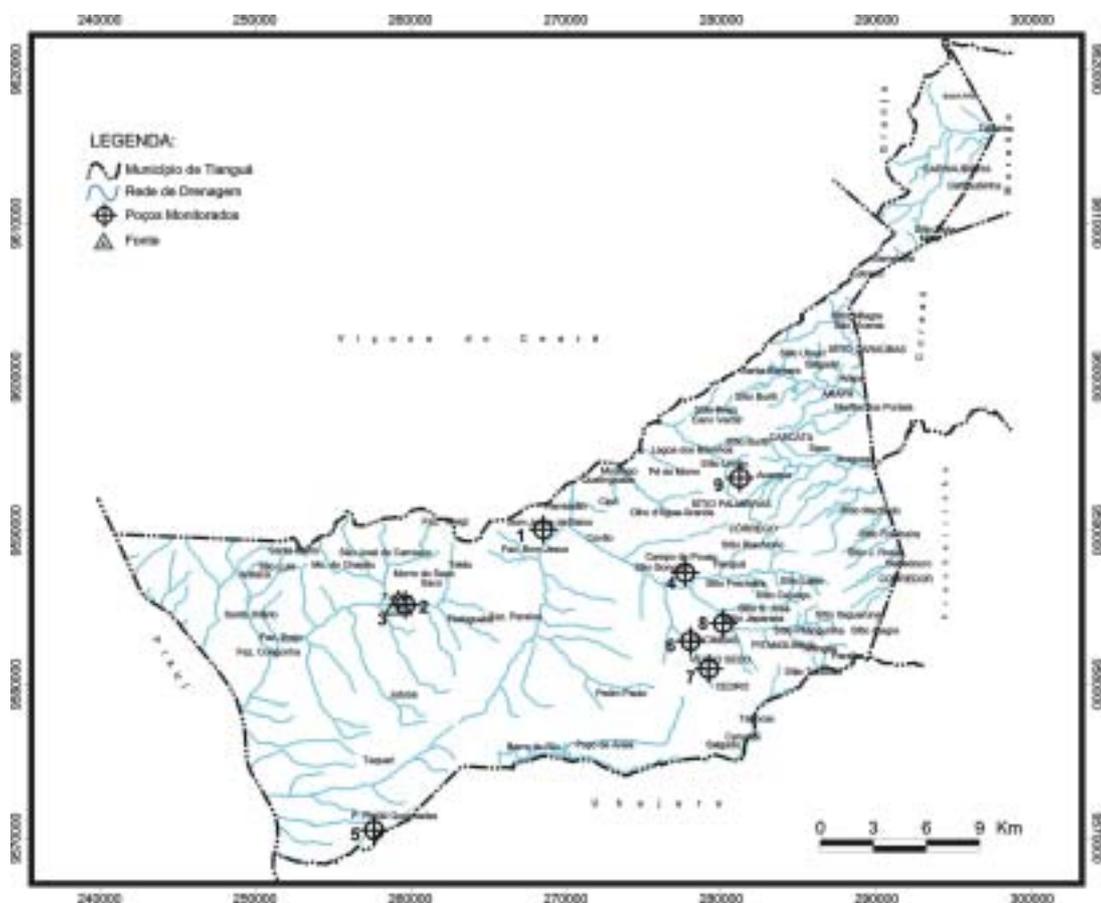
	Kumulus	Enxofre	Inorgânico	Abobrinha, feijão, milho
<b>Classe</b>	<b>Nome comercial</b>	<b>Princípio ativo</b>	<b>Classe química</b>	<b>Culturas</b>
Bactericida / Fungicida	Recop	Oxicloreto de cobre	inorgânico	Abacate, goiaba, mamão
Fungicida / Inseticida	Cartap Thiobel	Cloridrato de cartape Cloridrato de cartape	Bis (tiocarbamato) Bis (tiocarbamato)	Batata, maracujá, pepino Batata, maracujá, melão
Acaricida / Inseticida	Azodrin Endosulfan Folidol Folisuper Meothrin Polytrin Stron Tamaron Thiodan Vertimec	Monocrotofós Endossulfam Parationa-metílica Parationa-metílica Fenpropratrina Cipermetrina + profenofós Metamidofós Metamidofós Endossulfam Abamectina	Organofosforado Clorociclodieno Organofosforado Organofosforado Piretróide Piretróide + organofosforado Organofosforado Organofosforado Clorociclodieno Avermectinas	Algodão, soja Algodão, café, soja Alho, batata, milho Alho, arroz, batata, cebola, Cebolha, feijão, tomate Cebolha, melancia, milho Algodão, feijão, tomate Batata, feijão, tomate algodão, cana-de-açúcar Batata, cravo, mamão

- Metil paration e metamidofós: sistema isocrático com fase móvel acetonitrila : água (80%), fluxo de 0,8 mL/min., detecção em 270 nm e 195 nm respectivamente, volume de injeção de 20 µL e tempo de retenção de 3,5 min e 3 min, numa corrida de 5 minutos.

- Atrazina e simazina: sistema gradiente linear com fase móvel acetonitrila : água, variando de 70-80%, fluxo de 0,8 mL/min., detecção em 220 nm , volume de injeção de 20 µL e tempo de retenção de 4,0 e 4,5 minutos, numa corrida de 5 minutos.

A partir de cada padrão: atrazina, simazina, metil paration e metamidofós foram preparadas, separadamente, soluções estoque (100 mg/L). Para a obtenção da curva de calibração, soluções padrão de 0,1; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 mg/L dos compostos atrazina, simazina, paration metil e de 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 e 50,0 mg/L do composto metamidofós foram preparadas e, injetadas em duplicatas.

As equações lineares ( $Y = a + b.C$ ) dos analitos foram obtidas por regressão linear plotando-se área do pico versus concentração. A capacidade de retenção dos defensivos em função do volume percolado foi investigada circulando pelo cartucho um volume de 100 mL de solução contendo atrazina, simazina e metil paration (10 ppb cada) em cartuchos previamente condicionados (lavagem do cartucho com 10 mL de metanol, seguida de condicionamento com 10 mL de água). Em seguida, os analitos retidos, foram eluídos com 2 mL de acetonitrila, e 20 µL foram injetados (em duplicata) no sistema CLAE.



**Figura 03** - Mapa do município de Tianguá com a localização dos poços monitorados.

**Tabela 02** - Características dos pontos amostrados para as análises de pesticidas.

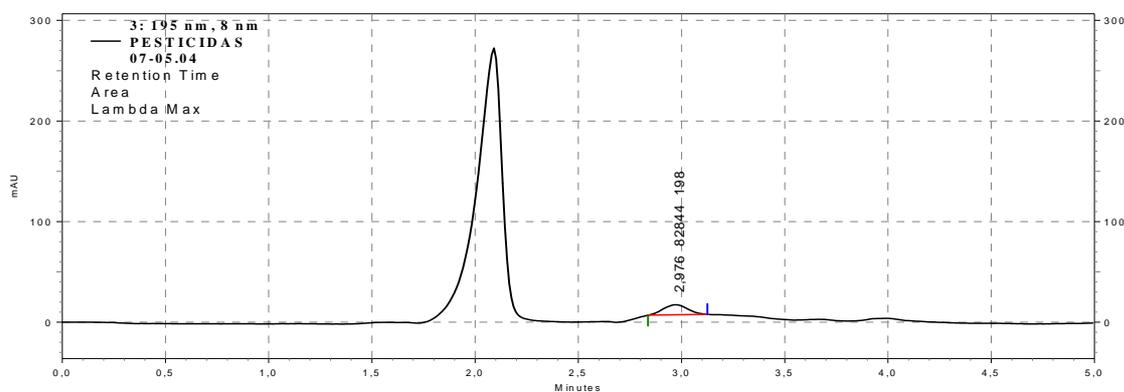
Ponto	Tipo	Local	Coordenadas (UTM)	Profundidade
01	Poço Tubular	Bom Jesus de Baixo	9590,063; 268.649	80 m
02	Poço Tubular	Povoado de Tucuns	9585.156; 259,782	102 m
03	Fonte	Povoado de Tucuns	9585.281; 259.340	4 m
04	Poço Artesiano	Posto de Gasolina	9587.239; 277.774	12 m
05	Poço Tubular	Posto Fiscal	9570.485; 257.775	100 m
06	Poço Tubular	Povoado de Veado Seco	9582.778; 278.114	60 m
07	Poço Tubular	Povoado do Cedro	9580.990; 279.318	60 m
08	Poço Tubular	Povoado de Pitanguinha	9583.950; 280.233	80 m
09	Poço Tubular	Povoado de Acarape	9593.401; 281.327	60 m

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

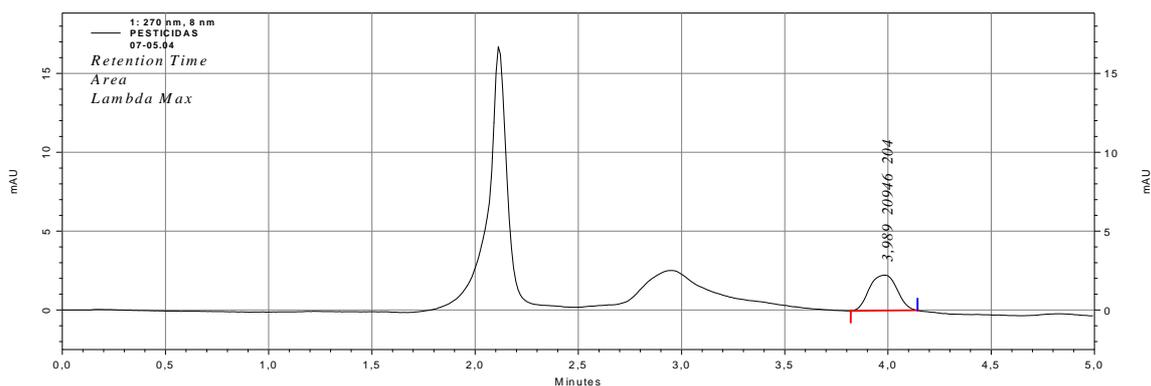
As melhores condições cromatográficas foram obtidas usando um sistema isocrático para o metamidofós e o metil paration e um sistema de solvente gradiente para a atrazina e simazina, na qual a variação da composição da fase móvel permitiu obter a separação dos picos sem o

alongamento dos mesmos. Isto foi obtido diminuindo-se a polaridade da fase móvel (acetonitrila: água), neste caso variando a concentração de acetonitrila de 70 a 80%. Nestas condições os compostos foram eluídos da coluna com tempo de retenção entre 3 e 5 minutos.

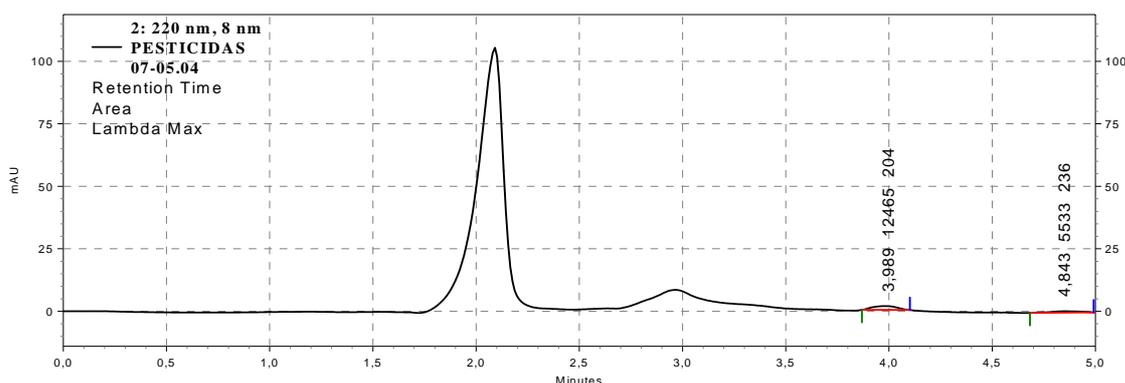
Estes analitos foram monitorados nos comprimentos de onda de 220 e 270 nm, para os quais os compostos apresentaram melhor absorvidade sem a interferência de outros compostos orgânicos presentes nas matrizes investigadas. As Figuras 4, 5 e 6 exemplificam os cromatogramas, respectivamente, dos compostos: metamidofós, metil paration e atrazina/simazina e, na Figura 7 (a, b, c, d) os espectros no UV para os referidos compostos para a amostra de água coletada no ponto 07, referente à coleta do mês de abril de 2004.



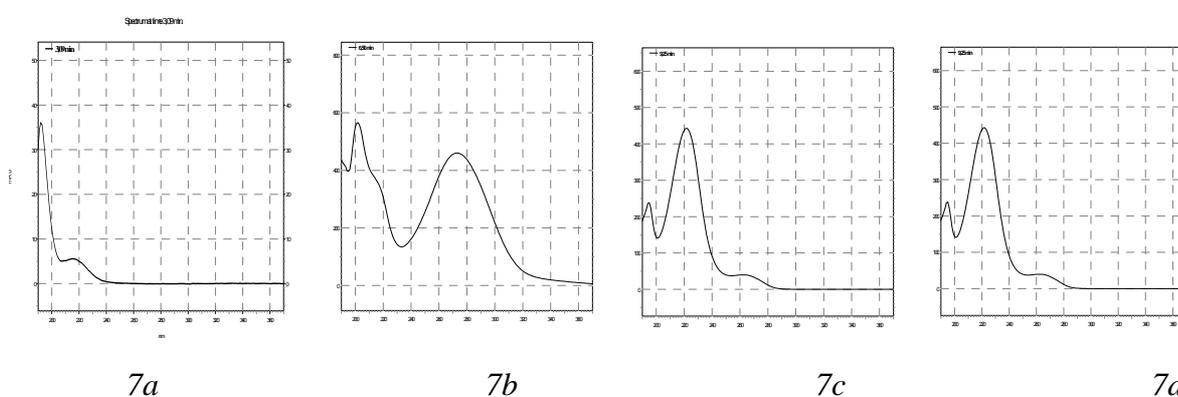
**Figura 04** - Cromatograma do metamidofós (ponto 07) referente à amostragem do mês de abril de 2004.



**Figura 05** - Cromatograma do metil paration (ponto 07) referente à amostragem do mês de abril de 2004.



**Figura 06** - Cromatograma da atrazina e simazina (ponto 07) referente à amostragem do mês de abril de 2004



**Figura 07** - Espectros no UV dos compostos apresentados nos cromatogramas (Figuras 03, 04 e 05): metamidofós (7a); metil paration (7b), atrazina (7c) e simazina (7d).

Os resultados analíticos das amostras de água subterrânea para avaliar a contaminação dos pesticidas atrazina, simazina, metamidofós e metil paration realizadas no período de Novembro/2003, janeiro e abril de 2004 são mostrados na tabela 03. Foram analisadas 24 amostras provenientes de poços usados para abastecimento e irrigação com profundidades variando de 12 a 102 m e de uma fonte com profundidade de 4 m. Os níveis máximos dos pesticidas detectados foram: atrazina ( $42.77 \mu\text{g L}^{-1}$ ), simazina ( $6516.96 \mu\text{g L}^{-1}$ ), metamidofós ( $4828.61 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e metil paration ( $381.87 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

De acordo com os resultados apresentados na tabela 03, a maioria dos valores detectados nas amostras de água para os compostos atrazina e simazina encontra-se acima do valor máximo permitido (VMP), que é de  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  estabelecido pela portaria nº 518<sup>11</sup>.

Segundo a resolução nº. 20 do CONAMA<sup>12</sup>, o VMP para o paration em águas de classes 1, 2, 3, e 7 é de  $0,04 \mu\text{g/L}$ ;  $0,04 \mu\text{g/L}$ ;  $35,0 \mu\text{g/L}$  e  $0,04 \mu\text{g/L}$ , respectivamente, estando a maioria dos valores detectados nas amostras de água dos pontos monitorados em desacordo com a referida

resolução. Para as águas de classe 5 esta resolução limita em 10,0 µg/L em paration para compostos organofosforados e carbamatos totais.

As concentrações dos pesticidas detectadas em quase todas as amostras de água subterrânea nos pontos monitorados mostraram-se elevadas, o que pode ser um dado preocupante, uma vez que a água desses poços além de ser usada para a irrigação é também captada para consumo humano. Nesse sentido, é fundamental que seja feito um controle dos tipos de pesticidas que são aplicados na região, baseado nos dados da pesquisa, para orientar as tomadas de decisões por parte dos órgãos responsáveis, minimizando os problemas ambientais e preservando a saúde da população.

**Tabela 03 - Resultados de pesticidas detectados nas amostras de água dos pontos monitorados no município de Tianguá.**

Datas de coleta	Ponto	Local	Concentrações dos pesticidas (µg L <sup>-1</sup> )			
			Atrazina	Simazina	Metamidofós	Metil Paration
11/11/2003 27/01/2004 05/04/2004	01	Bom Jesus	< LD	< LD	2176.74	20.63
			27.71	0.90	88.11	1.49
			29.01	478.48	4342.40	6.15
	02	Tucuns	21.18	44.14	622.53	1.77
			< LD	< LD	4.78	1.51
			0.89	0.81	4828.61	13.50
	03	Tucuns (fonte)	1.43	2.66	3625.03	49.46
			5.66	< LD	217.16	< LD
			2.62	11.90	3308.79	17.08
	04	Posto de gasolina	< LD	< LD	1120.06	381.87
			0.76	< LD	< LD	18.30
			9.05	3.54	1067.95	16.98
	05	Posto fiscal	37.16	9.22	1865.91	25.70
			42.77	29.31	366.56	5.91
			32.40	600.00	631.87	7.04
	06	Veado Seco	1.61	0.42	2438.56	55.91
			2.47	0.77	85.25	16.77
			1.22	31.90	503.44	21.92
07	Cedro	NC	NC	NC	NC	
		NC	NC	NC	NC	
		2.60	17.02	625.72	34.33	
08	Pitanguinha	3.40	< LD	940.41	4.81	
		30.95	1.22	56.53	4.67	
		7.27	6516.98	< LD	13.88	
09	Acarape	41.31	1.67	1367.32	342.83	
		NC	NC	NC	NC	
		4.71	197.47	1383.36	11.63	

< LD = menor do que o limite detectado; NC = amostra não coletada.

As amostras de água coletadas nos pontos 6, 7 e 8 referentes à coleta do mês de abril de 2004, analisadas no ITEP, atrazina e simazina não foram analisadas. Entretanto, metamidofós e metil paration não foram detectados naquelas amostras. Este fato pode estar relacionado à limitação nos níveis de detecção daqueles compostos ou devido a diferenças nas metodologias desenvolvidas em ambos os laboratórios uma vez que, nesses mesmos pontos, foram encontrados esses compostos (metamidofós e metil paration) nas amostras analisadas no PADETEC, conforme tabela 03.

Das amostras analisadas no ITEP, somente a do ponto 8 mostrou resíduo de alfa-clordano ( $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ ). O clordano é um inseticida organoclorado pouco solúvel em água e, conhecido pelos seus efeitos tóxicos no meio ambiente por isso, seu uso tem sido proibido em muitos países. Ele é estável no solo, decompondo-se lentamente pela exposição aos raios ultravioleta podendo permanecer no solo durante décadas. A presença desse composto na água subterrânea indica a sua longa persistência no meio ambiente e, provavelmente, mesmo não sendo mais usado nas culturas da região de Tianguá, sua presença continua sendo constatada após um longo período do uso.

De acordo com a portaria nº 518<sup>11</sup> seu limite em água para consumo humano é de  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ . A resolução nº. 20 do CONAMA<sup>12</sup> determina o limite máximo de  $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $0,004 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $0,004 \mu\text{g L}^{-1}$  para águas de classe 1, 2, 3, 5 e 7, respectivamente.

A portaria nº 154<sup>16</sup> da Secretaria Estadual do Meio Ambiente do Estado do Ceará (SEMACE) que dispõe sobre os padrões e condições para lançamento em corpos receptores de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras limita em  $1,0 \text{ mg/L}$  os compostos organofosforados e carbamatos totais em paration e, para os compostos organofosforados não listados nesta portaria o VMP é de  $0,05 \text{ mg/L}$ .

As concentrações de pesticidas detectadas nas amostras de água subterrânea que foram comparadas com os VMP definidos nas legislações federal e estadual referem-se a corpos hídricos superficiais isto por que, no âmbito da legislação brasileira parece não existir padrões definidos quanto à presença de pesticidas em águas subterrâneas. Entretanto, a resolução nº 15<sup>13</sup> do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) reconhece a integração entre a água superficial e subterrânea e a indissociabilidade da gestão destes dois tipos de domínios hidrológicos.

Dados referentes à contaminação de pesticidas em recursos hídricos subterrâneos em vários países europeus revelam que, muitos desses compostos estão, freqüentemente, acima dos limites estabelecidos pelas legislações desses países<sup>9</sup>.

Muitos dados disponíveis a respeito do comportamento de pesticidas no meio ambiente e de seu potencial de contaminar as águas subterrâneas são resultados de estudos baseados, principalmente, em três processos: retenção, transformação e transporte<sup>38-39-40</sup>. Todavia, a compreensão de certas propriedades físico-químicas dos pesticidas é fundamental para entender estes processos. A tabela 04 lista as principais propriedades físico-químicas dos pesticidas analisados.

**Tabela 04** - Propriedades físico-químicas dos pesticidas analisados na água subterrânea dos poços monitorados no município de Tianguá<sup>9-20-32</sup>.

<b>Princípio ativo</b>	<b>Grupo químico</b>	<b>Utilização</b>	<b>P<sub>V</sub> (mm Hg)</b>	<b>S (g m<sup>-3</sup>)</b>	<b>K<sub>OC</sub> (mL g<sup>-1</sup>)</b>	<b>DT<sub>50</sub> solo (dias)</b>
Atrazina	triazina	herbicida	3,9. 10 <sup>-5</sup>	33	124	77
Simazina	triazina	herbicida	2,94. 10 <sup>-6</sup>	6,2	115	60
Metamidofós	organofosforado	inseticida	1,725. 10 <sup>-5</sup>	1,2. 10 <sup>6</sup>	8	21
Paration Metil	organofosforado	Inseticida	1,5. 10 <sup>-5</sup>	60	5.100	5

P<sub>V</sub> = pressão de vapor; S = Solubilidade em água; K<sub>OC</sub> = coeficiente de adsorção à matéria orgânica; DT<sub>50</sub> = meia-vida do produto no solo.

O coeficiente de adsorção à matéria orgânica (K<sub>OC</sub>) tem sido bastante usado para avaliar a vulnerabilidade de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas. Este coeficiente tem sido calculado em várias pesquisas, uma vez que permite comparar a adsorção de pesticidas entre diferentes solos, sendo o índice mais utilizado em métodos de classificação de mobilidade e em modelos de simulação do comportamento de pesticidas no solo<sup>5-9-38-39-40</sup>. De maneira geral, pesticidas com valores alto de K<sub>OC</sub> são menos solúveis em água, tendendo a ficar adsorvidos no solo.

A persistência de pesticidas no solo é normalmente medida com base na meia-vida do composto (DT<sub>50</sub>). Esta propriedade depende de vários fatores, como: os relacionados ao solo (teor de carbono orgânico, pH, textura); à população de microorganismos; ao ambiente (temperatura, precipitação) e às práticas culturais (sistema de plantio, doses aplicadas)<sup>9-23-48</sup>.

O coeficiente de adsorção à matéria orgânica (K<sub>OC</sub>) e a persistência de pesticidas no solo (DT<sub>50</sub>) são os parâmetros mais usados quando se estuda o processo de lixiviamento de pesticidas no meio ambiente. Embora a solubilidade seja considerada um fator secundário no comportamento do destino final de pesticidas, em alguns casos, ela deve ser considerada, principalmente, quando apresenta baixos valores podendo limitar o transporte com a água.

O índice de adsorção à matéria orgânica (K<sub>OC</sub>), persistência (DT<sub>50</sub>) e, eventualmente, solubilidade (S) têm sido investigados em muitas pesquisas no mundo todo para prever a vulnerabilidade de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas. Além destes processos, na maioria das vezes, fazer uma boa estimativa do potencial de contaminação, eles também têm sido vistos como uma boa alternativa quando há limitação de recursos financeiros para as análises pelos métodos laboratoriais.

Com base nos resultados apresentados na tabela 03 verifica-se que, metamidofós foi o composto que apresentou maiores níveis de concentrações nas amostras de água subterrânea dos poços analisados. Uma hipótese que pode ser considerada para explicar esse fato diz respeito, às

propriedades físico-químicas apresentadas na tabela 04. Dos quatro pesticidas analisados, metamidofós é o que apresenta maior solubilidade em água e menor valor de  $K_{OC}$ . Assim, é possível que esse composto tenha sido lixiviado em concentrações maiores do que os outros, uma vez que ele é fracamente adsorvido às partículas do solo e altamente solúvel em água. A quantidade de pesticida aplicado nas culturas desenvolvidas na região pode também justificar a maior presença de metamidofós nas amostras de água analisadas.

A respeito do comportamento dos outros pesticidas detectados (atrazina, simazina e metil paration) nas amostras de água subterrânea pode ser precoce avaliar, com base apenas nas propriedades físico-químicas destes compostos, a dinâmica e os processos de seu comportamento nos recursos subterrâneos da região investigada. Assim, é necessário um estudo que leve em consideração não só as propriedades físico-químicas destes pesticidas, como também as características do solo, os fatores climáticos e hidrológicos da região.

É importante frisar que, as hipóteses levantadas para explicar os resultados são baseadas em dados da literatura, já que esta etapa da pesquisa tem como objetivo identificar e quantificar alguns dos pesticidas que são utilizados no município de Tianguá. Contudo, o tema de que trata este artigo constitui uma parte de um estudo maior referente à tese de doutorado e, dados mais precisos da dinâmica e destino final de pesticidas nas águas subterrâneas do referido município deverão ser levantados no decorrer desta pesquisa.

## CONCLUSÕES

Os resultados da caracterização da água subterrânea do município de Tianguá quanto à presença de pesticidas permitem avaliar que atrazina, simazina, metamidofós e metil paration estão presentes em concentrações que variam entre  $0.76 - 42.77 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $0.42 - 6516.98 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $4.78 - 4828.61 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $1.49 - 381.87 \mu\text{g L}^{-1}$ ; respectivamente, nos poços monitorados. Estando atrazina, simazina e metil paration em desacordo com os valores máximos permitidos pela portaria nº 518<sup>11</sup> e pela resolução nº. 20 do CONAMA<sup>12</sup>.

Mesmo não fazendo parte da lista dos agrotóxicos usados nas áreas agrícolas do município de Tianguá, alfa-clordano foi detectado em amostra de um dos poços monitorados constatando a sua longa persistência no meio ambiente.

A implementação e otimização nas técnicas de análises multiresiduais de pesticidas e seus metabólicos são importantes, visto que, além de melhorarem os resultados analíticos, geram dados de uma quantidade maior de pesticidas presentes em recursos hídricos subterrâneos.

Um estudo mais detalhado dos fatores que interferem e contribuem na dinâmica de pesticidas nas reservas subterrâneas do município de Tianguá deverá contribuir para um melhor controle e

gerenciamento dos tipos de agrotóxicos que devem ser usados naquela região favorecendo a qualidade de vida da população e a preservação do meio ambiente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Agrotóxicos. Disponível em: <<http://www.planetaorganico.com.br>>. Acesso em 10 maio 2002.
- [2] Águas Subterrâneas. Disponível em: <<http://www.ana.gov.br>>. Acesso em 16 abr. 2002.
- [3] AL-SENAFY, M.; ABRAHAM, J. Vulnerability of groundwater resources from agricultural activities in southern Kuwait. **Agricultural Water Management**. Amsterdam, v. 64, p. 01-15, 2004.
- [4] AMERICAN Public Health Association. **Standard methods**: for the examination of water and wastewater. 18<sup>th</sup>. Washington: 1992.
- [5] ANDRÉA, M. M. de. Comportamento de Pesticidas em solos brasileiros: a experiência do Instituto Biológico/SP. **Boletim informativo - Sociedade brasileira de ciência do solo**. São Paulo, v. 27, n. 2, abr. jun., p. 22-24, 2002.
- [6] ARRATE, I. et al. Groundwater pollution in Quaternary aquifer of Vitoria – Gasteiz (Basque Country, Spain). **Environmental Geology**. New York, v. 30, n. 3/4, abr., p. 257-265, 1997.
- [7] ATLAS dos recursos hídricos subterrâneos do Ceará. Fortaleza: CPRM. 2000. 1 CD-ROM. Windows.
- [8] BLANCHARD, P. E.; DONALD, W. W. Herbicide contamination of groundwater beneath claypan soils in North-Central Missouri. **Journal of Environmental Quality**. Madison, v. 26, p. 1612-1621, 1997.
- [9] BOTTONI, P.; FUNARI, E. Criteria for evaluating the impact of pesticides on groundwater quality. **The Science of the Total Environment**. Amsterdam, v. 123/124, p. 851-590, 1992.
- [10] **BRASIL**. Decreto nº 4.074 de 04 de janeiro de 2002, regulamenta a lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989 que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília. Publicação DOU: 08/01/2002. Seção I, p. 1.
- [11] **BRASIL**. Portaria nº 518 de 25 de março de 2004. Aprova a Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano, que dispõe sobre procedimentos e responsabilidades inerentes ao controle e à vigilância da qualidade da água para consumo humano, estabelece o padrão de

- potabilidade da água para consumo humano, e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília. Publicação DOU: 26/03/2004. Seção I, p. 266.
- [12] **BRASIL**. Resolução nº. 20 do Conselho Nacional do Meio Ambiente de 18 de junho de 1986. Dispõe sobre a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília. Publicação DOU: 30/07/1986.
- [13] **BRASIL**. Resolução nº. 15 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos de 11 de janeiro de 2001. Dispõe sobre a competência do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos para coordenar a gestão integrada das águas, e da outras providencia. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília. Publicação DOU: 22/01/2001.
- [14] CAMPELO, C. S. Monitoramento de resíduos de herbicidas em alimentos e águas por HPLC-UV e CGAR-DCE. Fortaleza: 2003. 19 p. Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC. (Relatório Final).
- [15] CAVALCANTE, I. N. et al. As águas subterrâneas do Estado do Ceará. In: Encontro das águas, 1., 1997, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: 1997. p. 180
- [16] **CEARÁ**. Portaria nº 154 de 22 de julho de 2002 da Secretária Estadual do Meio Ambiente do Ceará. Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. Diário Oficial [do] Estado. Fortaleza. Publicação DOU: 01/10/2002.
- [17] CEREJEIRA, M. J.; et al. Pesticides In Portuguese surface and ground waters. **Water Research**. Oxford, v. 37, p. 1055-1063, 2003.
- [18] CLAY, S. A.; et al. Sorption and degradation of alachlor in soil and aquifer material. **Journal of Environmental Quality**. Madison, v. 26, p. 1348-1353, 1997.
- [19] DOMAGALSKI, J. L.; DUBROVSKY, N. M. Pesticide residues in ground water of the San Joaquin Valley, California. **Journal of Hydrology**. Amsterdam, v. 130, p. 299-338, 1992.
- [20] DORES, E. F. G. C. de; DE-LAMONICA-FREIRE, E. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – Análise preliminar. **Química Nova**. Rio de Janeiro, v. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.
- [21] DORFLER, U.; FEICHT E. A.; SCHEUNERT, I. S-Triazine residues in groundwater. **Chemosphere**. Oxford, v. 35, n. 1/2, p. 99-106, 1977.
- [22] ELHATIP, H. et al. Influences of human activities and agriculture on groundwater quality of Kayseri-Incesu-Dokuzpýnar springs, central Anatolian part of Turkey. **Environmental Geology**. New York, v. 44, p. 490–494, 2003.
- [23] FILIZOLA, H. F.; et al. Monitoramento e Avaliação do Risco de Contaminação por Pesticidas em Água Superficial e Subterrânea na Região de Guará. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002.
- [24] FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE.. Guia de vigilância epidemiológica. Brasília, 1998. 523p.

- [25] GAUS, I. Effects of water extraction in a vulnerable phreatic aquifer: Consequences for groundwater contamination by pesticides, Sint-Jansteen area, The Netherlands. **Hydrogeology Journal**. New York, v. 8, p. 218-229, 2000.
- [26] GIARDI, G. Alto índice de suicídios no campo traz novas suspeitas sobre agrotóxicos. **Galileu**. Rio de Janeiro, v. 12, n. 133, p. 24-31, ago. 2002.
- [27] GOMES, M.A.F. **Herbicidas no meio ambiente – Uma abordagem para regiões de alta vulnerabilidade natural**. Comitê de meio ambiente, sociedade brasileira da ciência das plantas daninhas. Disponível: <<http://www.cnpm.embrapa.br>>. Acesso: em 25/02/2004.
- [28] GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. **Environment International**. Oxford, v. 26, p. 483-495, 2001.
- [29] HALLBERG, G. R. Pesticides pollution of groundwater in the humid United States, **Agriculture, Ecosystems and Environment**. Amsterdam, V. 26, p. 299-367, 1989.
- [30] JURACEK, K.E; THURMAN, E. M. Assessing aquifer contamination risk using immunoassay: trace analysis of atrazine in unsaturated zone sediments. **Journal of Environmental Quality**. Madison, v. 26, p. 1080-1089, 1997.
- [31] KARL BOHLKE, J. Groundwater recharge and agricultural contamination. **Hydrogeology Journal**. New York, v. 10, p. 153-179, 2002.
- [32] KOLPIN, D. W. Agricultural chemicals in Groundwater of the Midwestern United States: relations to land use. **Journal of Environmental Quality**. Madison, v. 26, p. 1025-1037, 1997.
- [33] KOLPIN, D. W.; GOOLSBY, D. A.; THURMAN, E. M. Pesticides in near-surface aquifers: an assessment using highly sensitive analytical methods and tritium. **Journal of Environmental Quality**. Madison, v. 24, p. 1125-1132, 1995.
- [34] KOTERBA, M. T.; BANKS, W. W. L.; SHEDLOCK, R. J. Pesticides in shallow groundwater in the Delmarva Peninsula. **Journal of Environmental Quality**. Madison, v. 22, p. 500-518, 1993.
- [35] LEVY, C. Agrotóxico mata mais no país. O Estado de S. Paulo, São Paulo, 6 out. 1999. Disponível em: <<http://www.estado.estadao.com.br>>. Acesso em 10/ maio 2002.
- [36] MARTINEZ, R. C.; et al. Evaluation of surface- and ground-water pollution due to herbicides in agricultural areas of Zamora and Salamanca (Spain). **Journal of Chromatography A**. Amsterdam, v. 869, p. 471-480, 2000.
- [37] MATTOS, A. C. Y. de; GRATHWOHL, P. Risk of groundwater pollution from the agricultural use of herbicides in recharge areas of the Guarani Aquifer (Brazil). In: Deutsch-Brasillianisches Symposium, 2003, Tubingen. **Precedings...** Tubingen: 2003, p. 107.

- [38] OLIVEIRA JUNIOR, R. S. de. Conceitos importantes no estudo do comportamento de herbicida no solo. **Boletim Informativo - Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**. São Paulo, v. 27, n. 2, abr., jun., p. 9-12, 2002.
- [39] PARAÍBA, L. C.; et al. Evaluation of soil temperature effect on herbicide leaching potential into groundwater in the Brazilian Cerrado. **Chemosphere**. Oxford, v. 53, n. 9, dez., p. 1087-1095, 2003.
- [40] PROCÓPIO, S. O. de; SILVA, A. A. de; PIRES, F. R. Influência da matéria orgânica do solo na atividade de herbicidas. **Boletim informativo - Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**. São Paulo, v. 27, n. 2, abr. jun., p. 13-15, 2002.
- [41] ROVEDATTI, M. G.; et al. Monitoring of organochlorine and organophosphorus pesticides in the water of the reconquista river (Buenos Aires, Argentina). **Water Research**. Oxford, v. 35, n. 14, p. 3457-3461, 2001.
- [42] SÃO PAULO. CETESB. **Amostragem e monitoramento das águas subterrâneas** – norma CETESB, 1988: construção de poços de monitoramento de aquífero freático. São Paulo: CETESB – GTZ, 1999. 32 p. (projeto).
- [43] SENSEMAN, S.A.; LAVY, T. L.; DANIEL, T. C. Monitoring groundwater for pesticides at selected mixing/loading sites in Arkansas. **Environmental Science & Technology**. Washington, v. 31, n. 1, p. 283-288, 1997.
- [44] SOUTTER, M.; PANNATIER, Y. Groundwater vulnerability to pesticide contamination on a regional scale. **Journal of Environmental Quality**. Madison, v. 25, p. 439-444, 1996.
- [45] SPADOTTO, C. A. Comportamento de Pesticidas em solos brasileiros. **Boletim Informativo - Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**. São Paulo, v. 27, n. 2, abr., jun., p. 19-22, 2002.
- [46] WADE, H.F. et al. The impact of pesticide use on groundwater in North Carolina. **Journal of Environmental Quality**. Madison, v. 27, n. 5, p. 439-444, 1998.
- [47] WEED, D. A. J.; et al. Dissipation and distribution of herbicides in the soil profile. **Journal of Environmental Quality**. Madison, v. 24, p. 68-79, 1995.
- [48] WORRALL, F.; BESIEN, T.; KOLPIN, D. W. Groundwater vulnerability: interactions of chemical and site properties. **The science of the total environment**. Amsterdam, v. 299, p. 131-143, 2002.