

DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS EM ÁGUA DE POÇOS TUBULARES EM ÁREAS DE CULTURA DE ALGODÃO NA MICRORREGIÃO DE PRIMAVERA DO LESTE, MATO GROSSO

Souza, V.^{1,2}; Carbo, L.²; Dores, E. F. G. C.^{1,2}; Ribeiro, M. L.³; Vecchiato, A. B.²;
Weber, O. L. S.²; Pinto, A. A.²; Spadotto, C. A.⁴ & Cunha, M. L. F.²

Resumo – O presente trabalho objetivou realizar uma avaliação preliminar da presença de pesticidas em poços tubulares em 5 áreas de cultura de algodão na região de Primavera do Leste. A caracterização da cobertura pedológica foi efetuada através da elaboração de topossequências. A geologia do local dos poços é representada por material argilo-arenoso com concreções ferruginosas da Cobertura Detrito-Laterítica. Foi realizado um levantamento dos pesticidas usados na cultura do algodão, cuja seleção baseou-se em suas propriedades físico-químicas e índices GUS e LIX. Foram realizadas quatro etapas de coleta de amostras de água nos meses de abril, agosto e novembro de 2002 e fevereiro de 2003. O método de análise consistiu na extração em fase sólida das amostras de água com determinação por CG/EM e HPLC/DAD. Dentre os pesticidas analisados foram detectados a atrazina, metolacoloro, carbofuram, parationa-metífica, imidacloprido e diurom, com concentrações máximas de 0,07; 0,41; 1,08; 0,17; 3,41 e 2,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Apesar dos pesticidas terem sido detectados em concentrações baixas, uma vez que os fatores responsáveis pela degradação destas substâncias estão ou ausentes ou presentes em muito menor intensidade nas camadas mais profundas do solo, a presença destas substâncias em águas subterrâneas é um indicativo da sua vulnerabilidade à contaminação.

Abstract – This study aimed to evaluate preliminarily the pesticide levels in water from wells in 5 areas with cotton plantations in the region of Primavera do Leste, Mato Grosso. The characterization of the pedologic cover was done through elaboration of topossequences. The local wells geology is represented by sandy-clay material with lateritic concretions of the Detritic-Lateritic Cover. A survey of the pesticides used in cotton crop was realized and the pesticides to be analyzed were selected based on their physico-chemical properties and the indexes GUS and LIX.

¹ Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Campus de Araraquara; Pós-Graduada em Química;

² Universidade Federal de Mato Grosso, Grupo de Estudo de Poluentes Ambientais; Av. Fernando Corrêa s/n, Cuiabá, MT; Fone/FAX: 65 6158764; eliana@cpd.ufmt.br;

³ Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Campus de Araraquara;

⁴ Embrapa Meio Ambiente

Samples were collected in April, August and November 2002 and February 2003. Water samples were concentrated by solid phase extraction and pesticides were determined by GC/MS and HPLC/DAD. Among the analyzed pesticides atrazine, metolachlor, carbofuran, methyl parathion, imidacloprid e diuron were detected with maximum concentrations of 0,07; 0,41; 1,08; 0,17; 3,41 e 2,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. Metolachlor was the active ingredient detected in higher frequency. Despite the detection of pesticides in low concentrations, once the factors responsible for their degradation are either absent or present in low intensity in groundwater, the occurrence of these substances is an indication of its vulnerability to contamination.

Palavras-Chave - água subterrânea; pesticidas; contaminação.

INTRODUÇÃO

À agricultura, de um modo geral, cabe um papel fundamental na produção de alimentos e de bens indispensáveis à vida e ao bem estar da população mundial. Um aumento da produtividade agrícola não se faz sem riscos para o ambiente, pois há uma aplicação cada vez mais intensa de pesticidas. Uma vez utilizados na agricultura, os pesticidas podem seguir diferentes rotas no ambiente. Frighetto (1997); Marques et al., (2001); Filizola et al., (2002); Laabs et al., (2002), entre outros, ressaltam que o destino do pesticida no ambiente está diretamente relacionado com suas propriedades físico-químicas, quantidade e frequência de uso, método de aplicação, características bióticas e abióticas do ambiente e condições meteorológicas.

A entrada do pesticida no meio aquático a partir do uso agrícola depende, em grande parte, da dinâmica desses compostos no solo uma vez que além do carreamento pela ação dos ventos com posterior precipitação, a movimentação do pesticida a partir do solo contribui de forma significativa para sua chegada ao meio aquático (ISENSSE, 1991).

Ferracini et al. (2001) citam que a concentração da maioria dos pesticidas encontrada em água é geralmente baixa, em parte, por serem pouco solúveis em água e em parte devido ao efeito da diluição. Mesmo em concentrações baixas, os pesticidas representam riscos para algumas espécies de organismos aquáticos.

O potencial de contaminação de águas subterrâneas tem sido determinado, preliminarmente, mediante avaliação teórica das propriedades físico-químicas dos compostos e das propriedades do solo. Alguns procedimentos têm sido utilizados para estas avaliações: critérios de “screening” da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA); índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas GUS (BRITO, et al., 2001; FERRACINI et al., 2001; DORES et al. 1999) e o índice de lixiviação LIX (SPADOTTO, 2002).

O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo preliminar da presença de pesticidas em águas de poços tubulares em áreas de cultura de algodão na região de Primavera do Leste - MT.

MATERIAL E MÉTODOS

Áreas de estudo

Foram selecionadas cinco áreas na região de Primavera do Leste onde se procedeu ao monitoramento de resíduos dos pesticidas em amostras de água de poços tubulares, previamente existentes nas áreas selecionadas para estudo. Estas foram identificadas para efeito deste estudo por letras de A a E, descritas a seguir.

Área A – localiza-se na micro-bacia do Córrego do Engano (2 poços com profundidades de 20 e 70 m);

Área B – situada na micro-bacia do Córrego do Sapé (1 poço, com 20 m de profundidade);

Área C – localiza-se na micro-bacia do Córrego Chico Nunes (2 poços com profundidades de 37 e 12 m);

Área D – localiza-se na micro-bacia do Córrego Lajes (1 poço de 15 m de profundidade);

Área E – situa-se na micro-bacia do São Lourenço (1 poço de 19 m de profundidade).

Os proprietários das áreas de estudo não dispunham de relatório técnico dos poços.

Morfopedologia da região

O estudo morfopedológico apoiado na abordagem da análise estrutural, desenvolvida com o apoio de toposseqüências (CASTRO e SALOMÃO, 2000), permite identificar, caracterizar e mapear a geometria dos horizontes de solos, subsidiando melhor a dedução do comportamento hídrico do solo e processos a ele relacionados, como a erosão e riscos potenciais de contaminação da água de sub-superfície. A realização deste estudo nas propriedades B, C e E permitiu identificar as relações entre a geologia, geomorfologia e solos e estabelecer critérios para delimitação de áreas relativamente homogêneas e que comportam domínios pedológicos em determinadas formas de relevo e litologias, denominadas de unidades morfopedológicas.

A caracterização da cobertura pedológica foi efetuada com base na elaboração de toposseqüências representando a reconstituição das organizações verticais e laterais do solo. A escolha das toposseqüências representativas levou em consideração áreas de plantio de algodão e as unidades morfopedológicas. A investigação do solo foi feita através de sondagens a trado e abertura e descrição de trincheiras.

Levantamento do uso de pesticidas

Foi realizado, em novembro de 2001, um levantamento dos pesticidas usados na cultura do algodão na região de estudo, através de entrevistas com os engenheiros agrônomos que dão assessoria aos produtores e com os proprietários das fazendas. A Tabela 1 apresenta a relação de produtos comerciais e ingredientes-ativos usados na região de acordo com os entrevistados.

Tabela 1 – Produtos comerciais dos pesticidas e respectivos ingredientes-ativos, usados no algodão, segundo levantamento realizado em novembro de 2001

nº	Nome comercial	Ingrediente-ativo
1	2,4 D FERSOL	2,4-D
2	ORTHENE	acefato
4	MOSPILAN, SAURUS	acetamiprido
5	TEMIK	aldicarbe
6	FASTAC	alfa-cipermetrina
7	GESAPRIM	atrazina
8	PRIORI	azoxistrobina
9	LASER	benfuracarbe
10	TURBO	beta-ciflutrina
11	BENDAZOL, DEROSAL	carbendazim
12	MARSHAL	carbosulfano
13	VITAVAX	carboxina
14	AURORA	carfentrazona-etílica
15	ATABRON 50CE	clorfluazurom
16	CLORPIRIFÓS	clorpirifós
17	BLADEX 500	cianazina
18	DECIS	deltametrina
19	POLO	diafentiurum
20	DIREX, DIURON	diurom
21	DISSULFAN, ENDOSULFAN	endossulfam
22	PIREPHOS CE	fenitrotiona, esfenvalerato
23	PODIUM S	fenoxaprope-P-etílico
24	HOKKO SUZU	acetato de fentina
25	BRESTANID	hidróxido de fentina
26	SUMISOYA	flumioxazina
27	TROP	glifosato
28	GAUCHO	imidacloprido
29	MATCH CE	lufenurum
30	FARO, MATAFÓS	metamidofós
31	LANNATE BR	metomil
32	DUAL GOLD	metolaclo
33	AZODRIN 400	monocrotofós
34	GRAMOCIL	paraquate, diurom
35	MENTOX	parationa-metílica
36	POLYTRIN	cipermetrina, profenofós
37	STAPLE 280CS	piritiobaque-sódico
38	PANTHER 120CE	quizalofope-P-tefurílico
39	FOLICUR	tebuconazole
40	NOMOLT 150	teflubenzurom
41	CALYPSO	tiacloprido
42	ACTARA, CRUISER	tiametoxam
43	CERCOBIN , SUPPORT	tiofanato metílico
44	THIRAM 480TS	tiram
45	DELTAPHOS	triazofós, deltametrina
46	ALSYSTIN	triflumurom
47	FURY	zeta-cipermetrina

Critérios usados na seleção dos pesticidas

As propriedades físico-químicas dos pesticidas foram obtidas em Tomlim (2001-2002) e EXTTOXNET (2004).

Os pesticidas foram selecionados de acordo com suas propriedades físico-químicas e índices GUS (GUSTAFSON, 1989) e LIX (SPADOTTO, 2002).

O índice de GUS (índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas) foi calculado através dos valores de meia-vida dos pesticidas no solo e o coeficiente de sorção à matéria orgânica, não levando em consideração outras propriedades físico-químicas. As faixas de classificação dos pesticidas de acordo com a sua tendência à lixiviação são:

- GUS < 1,8 - não sofre lixiviação
- 1,8 < GUS < 2,8 - faixa de transição
- GUS > 2,8 - provável lixiviação

O índice LIX leva em consideração a constante de degradação do pesticida e o coeficiente de sorção à matéria orgânica. Os valores variam de 0 a 1, representando o mínimo e o máximo potencial de lixiviação, respectivamente.

Coleta das amostras de água

As amostras foram coletadas diretamente na saída da bomba de cada poço, sendo bombeada água por 3 a 4 minutos e descartada; o volume seguinte foi colocado em 3 garrafas de vidro âmbar de 1 L, mantidas em isopor com gelo e posteriormente em geladeira até a extração. Foram realizadas 4 etapas de coletas nos seguintes meses: abril, agosto e novembro de 2002 e fevereiro de 2003.

Método de extração para os pesticidas analisados por HPLC - DAD

A extração foi efetuada usando um cartucho com 0,2 g da fase sólida SDVB, previamente condicionado com 5 mL de metanol e 5 mL de água. A amostra de água (500 mL) foi passada pelo cartucho e em seguida deixou-se o mesmo secar por 30 minutos. A eluição foi feita com 3 porções de 5 mL da mistura metanol:acetonitrila (7:3), sendo o eluato coletado em balão de fundo redondo. O extrato foi concentrado até a secura em evaporador rotatório com temperatura de 45 °C. O resíduo do balão foi retomado com aproximadamente 1 mL de acetonitrila e transferido para o frasco de autosampler onde adicionou-se 50 µL de solução de terbutilazina (100 µg/L), usado como padrão interno.

A identificação e quantificação dos pesticidas nos extratos foram efetuadas em cromatógrafo líquido Varian com bomba quaternária modelo 240, injetor automático modelo 410, detector de UV com arranjo de diodos modelo 330 e software de aquisição de dados Pro Star 5.5. Para separação dos analitos, foram injetados 10 µL do extrato em coluna OmniSpher C18 de 25 cm de comprimento; 4,6 mm id e tamanho de partícula 5 µm.

O gradiente de eluição para as amostras de água foi ajustado até que houvesse completa separação, chegando-se à seguinte programação: iniciando com 20% de acetonitrila e 80% de água, passando para 40% e 60% aos 6 minutos, 80% e 20% aos 20 minutos, 100% de acetonitrila aos 30 minutos e permanecendo nessa condição até 33 minutos, finalizando a eluição das amostras.

Método de extração para os pesticidas analisados por CG - MS

O pH da amostra (1000 mL) foi ajustado a 2. A amostra foi passada através de um cartucho de vidro de 8 mL contendo 1000 mg de octadecilsilano (C-18) previamente condicionado com 10 mL de metanol e 10 mL de água. Os cartuchos foram eluidos com 10 mL de acetato de etila, 10 mL de hexano:acetato de etila (1:1) e 5 mL de hexano após a passagem de ar por 30 minutos para secagem da fase sólida. Os eluatos foram coletados em balão de fundo redondo, ao qual adicionou-se 3 gotas de tolueno, após passagem por papel de filtro contendo dois gramas de sulfato de sódio anidro. O extrato foi concentrado em evaporador rotatório a vácuo em temperatura de 45 °C e o resíduo foi retomado em tolueno e transferido para frasco de autosampler ao qual foram adicionados 50 µL de padrão interno de α -HCH (100 µg mL⁻¹).

A identificação e quantificação dos analitos nos extratos foram efetuadas em cromatógrafo a gás HP 6890 com detector de massa HP 5973, injetando-se 1 µL (injetor splitless) em coluna capilar de sílica fundida, HP-5 (5% fenil metil siloxano) de 30m, diâmetro interno 250 µm e espessura da fase estacionária 0,25 µm. Foi usado hélio como gás de arraste com vazão na coluna de 1,0 mL/min. A programação de temperatura do forno foi a seguinte: Temp. inicial = 92 °C (2,5 min), rampa 15 °C/min até 175 °C (13 min) e rampa 20 °C/min até 280 °C (9 min). O software de aquisição de dados e controle do equipamento foi o Chemstation.

Os cromatogramas foram adquiridos utilizando-se o método do monitoramento do íon seletivo para aumentar a sensibilidade do equipamento, reduzindo a quantidade de analito que pode ser detectada. Para cada substância a analisar foram selecionados os três íons principais do espectro de massa sendo o mais abundante usado na quantificação e os outros dois usados para confirmar a identidade do analito que era identificado através do seu tempo de retenção.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do comportamento hídrico da cobertura pedológica

As toposseqüências estudadas permitiram identificar as características morfológicas relacionadas ao comportamento hídrico do solo e deduzir as possíveis direções do fluxo de água infiltrada e escoada superficial e sub-superficialmente nas vertentes. Para efeito de avaliação do

potencial de lixiviação considerou-se que quanto mais arenoso o solo, maior a facilidade de infiltração, propiciada pela porosidade existente entre as partículas de areia e silte. Por outro lado, dependendo da estrutura do solo a porosidade pode se desenvolver independente da textura. Dessa forma, solos argilosos com estrutura micro-agregada e granular apresenta grande quantidade de poros, permitindo alta permeabilidade, enquanto que a estrutura do tipo prismática ou em blocos dificulta a porosidade e comunicação entre poros diminuindo a permeabilidade.

A região de estudo apresenta predominantemente Colinas Amplas como forma de relevo.

Na micro-bacia do córrego Chico Nunes (área C), a cobertura pedológica é dominada por Latossolo Amarelo, que ocupa praticamente toda a vertente, somente em sua porção terminal junto ao fundo do vale pode-se observar a passagem para o Plintossolo e deste para o Gleissolo, que se encontram bem individualizados.

Os poços tubulares, nos quais foram realizadas as amostragens de água nesta área, situam-se no topo da colina, onde ocorre a presença de Latossolo Amarelo com estrutura micro-agregada granular conferindo-lhe, portanto, alta permeabilidade, intensificando a infiltração vertical.

Na Cabeceira do Rio São Lourenço (área E), a cobertura pedológica é representada por uma seqüência de Plintossolos na área de topo da colina, seguidos por Latossolo Amarelo na maior parte da vertente, passando novamente a Plintossolo em sua porção inferior, e gradando a Gleissolo no fundo do vale. O poço desta área encontra-se também no topo da colina, portanto, em área de Plintossolo, onde a infiltração vertical da água é dificultada pela presença de crostras lateríticas.

Na área B, não foi feito o estudo de toposseqüência detalhado, entretanto a avaliação em campo através de tradagens mostrou a ocorrência de Latossolo Vermelho com textura mais argilosa ao longo de quase toda a vertente, passando a um Plintossolo somente no fundo do vale. Nesta área o poço onde foi amostrada a água situa-se no terço superior de uma colina muito ampla, portanto em área de ocorrência do Latossolo.

Com relação ao substrato geológico, nestas três áreas, observa-se material argilo-arenoso, com presença de crostras ferruginosas, características da Cobertura Detrito-Laterítica (TQDL) (BARROS et al., 1982).

Pesticidas em água subterrânea

A Tabela 2 apresenta as propriedades físico-químicas e os índices GUS e LIX dos pesticidas utilizados nas lavouras de algodão. A classificação dos pesticidas de acordo com o potencial de contaminação de águas subterrâneas depende da interpretação de suas propriedades físico-químicas. Segundo os critérios da EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), o coeficiente de sorção, a solubilidade em água e o tempo de meia-vida no solo são fatores preponderantes para classificar um pesticida como provável contaminante de águas.

Os pesticidas que estão assinalados na Tabela 2 foram escolhidos para serem analisados. Dentre eles, monocrotofós, carbofuram, tiametoxam, aldicarbe, imidacloprido, atrazina, metolacoloro, metomil, azoxistrobina, carbendazim e diurom apresentam índices GUS (maiores que 2,8) e LIX (maiores que zero) que os colocam como potenciais contaminantes de águas subterrâneas.

Apesar de não serem classificados como contaminantes de acordo com os critérios acima mencionados, a parationa-metílica e o acetamiprido foram analisados por apresentarem alta solubilidade em água e baixos coeficientes de sorção à matéria orgânica, mas meia-vida baixa no solo. Assim, quando o solo apresenta alta permeabilidade e ocorrendo chuvas intensas logo após a aplicação dos produtos, os mesmos podem ser rapidamente lixiviados contaminando águas subterrâneas.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas e índices de GUS e LIX dos pesticidas utilizados na cultura do algodão.

Pesticidas	Cat. de uso	Sol. água (mg/L)	DT ₅₀ solo (dias)	Koc (mL/g)	PV (mm Hg)	DT ₅₀ hidrólise (d)	Índices	
							GUS	LIX
2,4 D	herbicida	8,0 x 10 ⁵	10	20	0,0	7	2,70	0,25
acefato	inseticida	8,2 x 10 ⁵	3	5000	1,5 x 10 ⁻⁹	-	1,06	0,00
<i>acetamiprido</i> *	inseticida	4,2 x 10 ³	2	20	< 7,6 x 10 ⁻⁹	-	0,81	0,00
alfa cipermetrina	inseticida	4,0 x 10 ⁻³	30	100000	1,4 x 10 ⁻⁹	2 (pH 9)	- 1,47	0,00
<i>azoxistrobina</i> *	fungicida	6,0	56	200	8,4 x 10 ⁻¹³	-	2,97	0,08
beta ciflutrina	inseticida	2,0 x 10 ⁻³	30	100000	1,6 x 10 ⁻⁸	-	- 1,47	0,00
<i>carbendazim</i> *	fungicida	8,0	120	400	4,9 x 10 ⁻¹⁰	-	2,91	0,10
carbosulfano	inseticida	3,0 x 10 ⁻¹	3	5200	-	289 (pH 6.2)	0,14	0,00
<i>clorpirifós</i> **	inseticida	4,0 x 10 ⁻¹	30	6070	1,7 x 10 ⁻⁵	29 (pH 7)	0,32	0,00
diafentiurom	inseticida	6,0 x 10 ⁻²	-	-	-	-	-	-
<i>diurom</i> *	herbicida	4,2 x 10 ¹	90	480	6,9 x 10 ⁻⁸	-	2,58	0,02
endosulfam	inseticida	3,2 x 10 ⁻¹	50	12400	1,7 x 10 ⁻⁷	-	- 0,15	0,00
fenitrotiona	inseticida	3,0 x 10 ¹	4	2000	1,0 x 10 ⁻⁶	87 (pH 7)	- 0,50	0,00
glifosato	herbicida	9,0 x 10 ⁵	47	24000	0,0	-	- 0,64	0,00
lufenurom	inseticida	6,0 x 10 ⁻²	20	3300	-	-	0,62	0,00
metamidofós	inseticida	1,0 x 10 ⁶	6	5	8,0 x 10 ⁻⁴	28 (pH 7)	2,57	0,56
<i>metolacoloro</i> **	herbicida	5,3 x 10 ²	90	200	3,1 x 10 ⁻⁵	> 200 (pH 6)	3,32	0,21
<i>metomil</i> *	inseticida	5,8 x 10 ⁴	30	72	5,0 x 10 ⁻⁵	35 (pH 9)	3,16	0,19
<i>monocrotofós</i> **	inseticida	1,0 x 10 ⁶	30	1	7,0 x 10 ⁻⁵	66 (pH 7)	5,91	0,98
paraquate	herbicida	6,2 x 10 ⁵	1000	1000000	0	30	- 6,00	0,00
<i>parationa metílical</i> **	inseticida	5,5 x 10 ¹	10	240	8,9 x 10 ⁻⁶	1 – 10	0,20	0,00
profenofós	inseticida	28	8	2000	9,0 x 10 ⁻⁷	-	0,63	0,00
teflubenzurom	inseticida	1,9 x 10 ⁻²	84	1240	-	-	1,74	0,00
<i>tiametoxam</i> *	inseticida	4,1 x 10 ³	28	10	-	-	4,43	0,78
triazofós	inseticida	4,0 x 10 ¹	-	318	-	-	-	-
zeta cipermetrina	inseticida	4,0 x 10 ⁻³	30	100000	1,4 x 10 ⁻⁹	2 (pH 9)	- 1,47	0,00
<i>aldicarbe</i> *	inseticida	6,0 x 10 ³	30	30	3,0 x 10 ⁻⁵	10	3,73	0,50

<i>atrazina</i> **	herbicida	33	60	100	$2,9 \times 10^{-7}$	105 - 200	3,56	0,31
clorfluazurom	herbicida	$1,0 \times 10^{-2}$	42	7500	-	-	0,20	0,00
<i>imidacloprido</i> *	inseticida	$5,1 \times 10^2$	47,8	248	$6,84 \times 10^{-12}$	31 (pH 5)	3,66	0,40
tiacloprido	inseticida	185	21	-	-	-	-	-
tiofanato metílico	inseticida	3,5	10	1830	$1,0 \times 10^{-7}$	-	1,49	0,00
triflumurom	fungicida	$2,5 \times 10^{-2}$	46	-	-	-	-	-
<i>carbofuran</i> *	inseticida	$3,5 \times 10^2$	50	22	$6,0 \times 10^{-6}$	4830 (pH 6)	4,52	0,74
benfuracarbe	inseticida	-	-	-	-	-	-	-
carboxina	fungicida	$1,7 \times 10^2$	3	260	$1,87 \times 10^{-7}$	7	-	-
carfentrazona etílica	herbicida	22	5	-	$1,2 \times 10^{-7}$	8,6 (pH 7)	-	-
cianazina	herbicida	$1,71 \times 10^2$	98	190	$1,50 \times 10^{-9}$	-	3,43	0,50
deltametrina	inseticida	$2,0 \times 10^{-3}$	14	-	$1,50 \times 10^{-11}$	-	-	-
esfenvalerato	inseticida	< 0,3	90	5300	$5,03 \times 10^{-7}$	21	0,54	0,00
fenoxaprope-P- etílico	herbicida	-	-	-	-	-	-	-
acetato de fentina	fungicida	28	-	-	$1,33 \times 10^{-6}$	-	-	-
hidróxido de fentina	fungicida	-	-	-	-	-	-	-
flumioxazina	herbicida	$1,8 \times 10^5$	14,7	-	-	-	-	-
glufosinato-sal de amônio	reg.crescimento	$1,37 \times 10^6$	7	100	0	-	1,69	0,00
tiram	fungicida	30	15	670	$1,0 \times 10^{-5}$	-	1,38	0,00
quizalofope-P- tefulírico	herbicida	0,4	60	510	$8,25 \times 10^{-11}$	-	2,30	0,01
tebuconazole	fungicida	-	-	-	-	-	-	-

*pesticidas analisados por HPLC; **pesticidas analisados por CG/MS; -dados não encontrados na literatura

Dentre os pesticidas analisados foram detectados a atrazina, metolacloro, carbofuram, imidacloprido, parationa-metílica e diurom, cujas concentrações estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Concentrações dos pesticidas detectados nos meses de coleta

Área	Mês	Pesticidas ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
		atrazina	carbofuram	parationa-metílica	diurom	imidacloprido	metolacloro
A	abr/02	0,07					0,41
	ago/02					3,41	
	nov/02						0,23
	fev/03			0,17			
C	abr/02	0,07	1,02				0,11
	nov/02				2,00		0,09
D	abr/02		1,08	0,17			0,12
	fev/03			0,14			
E	abr/02	0,07					

Na área B nenhum dos pesticidas analisados foi detectado no período de coleta. Dentre os pesticidas analisados, foram detectados com maior frequência a atrazina e o metolacloro. O imidacloprido e o diurom foram detectados apenas uma vez, mas em concentrações elevadas.

A atrazina foi detectada somente no mês de abril em baixas concentrações ($0,07 \mu\text{g L}^{-1}$) provavelmente devido a processos de degradação, pois na fazenda E foi detectado um de seus principais metabólitos (DEA) na concentração de $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$. Além disso, as concentrações detectadas são próximas do limite de detecção ($0,01 \mu\text{g L}^{-1}$) e qualquer pequena redução em sua concentração pode levar à não detecção nas amostras.

O carbofuram foi detectado nas fazendas C e D somente no mês de abril. Na cultura de algodão é aplicado o carbosulfam, porém, este possui meia-vida no solo de 2 dias e seu principal metabólito é o carbofuram, que é solúvel em água e apresenta pequeno K_{OC} . Portanto, é provável encontrá-lo em águas subterrâneas.

Panshin et al. (2000) analisaram atrazina e seus produtos de degradação em amostras de água percolada em lisímetros com profundidades de 0,9 e 1,5 m, em Indiana, EUA, nos anos de 1994 e 1995. A atrazina e seus produtos de degradação foram transportados rapidamente através da zona vadosa, com valores máximos de atrazina variando de 2,61 a $8,44 \mu\text{g L}^{-1}$ de 15 a 57 dias após a aplicação, a 1,5 m de profundidade. As concentrações máximas dos produtos de degradação ocorreram de 11 a 140 dias após aplicação, sendo que estes se mostraram mais persistentes do que a atrazina em água intersticial do solo. O DEA foi o produto de degradação predominante no primeiro ano e o DIDEA no segundo.

As concentrações encontradas de atrazina e metolacloro foram inferiores às reportadas em estudos recentes desenvolvidos em outros países.

Em Portugal, Cerejeira et al. (2003) reportaram que alacloro, atrazina, metolacloro, metribuzim e simazina foram encontrados em águas subterrâneas coletadas em poços situados em 7 áreas agrícolas de 1991 a 1998, em concentrações máximas de 13; 30; 56; 1,4 e 0,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Os herbicidas detectados com maior frequência foram atrazina (64 %), simazina (45 %) e alacloro (25 %).

Na Espanha, na região de Barcelona foram analisadas água subterrânea durante o ano de 2000, sendo a simazina o herbicida detectado com maior frequência (concentração máxima de 0,164 $\mu\text{g L}^{-1}$). Atrazina e seus metabólitos DIA e DEA foram também detectados, mas com menor frequência (QUINTANA et al., 2001).

Carabias-Martínez et al. (2002) analisaram herbicidas em águas subterrâneas (6 poços) na região de Salamanca na Espanha, no período de outubro de 2000 a janeiro de 2001 em 6 amostragens. Foram detectadas atrazina e seu metabólito DEA em águas subterrâneas em concentrações variando de 0,76 a 1,67 $\mu\text{g L}^{-1}$ de atrazina e 0,70 a 1,30 $\mu\text{g L}^{-1}$ de DEA em um poço, durante todo o período. Os autores verificaram que os níveis destes herbicidas foram independentes da época de coleta, indicando que a poluição nas águas subterrâneas é persistente e parece estar relacionada com a frequência de aplicação, permeabilidade do solo, frequência de precipitação chuvosa e velocidade de recarga do aquífero.

Os pesticidas analisados neste estudo apresentam valores reduzidos de K_{OC} , neste caso, o DT_{50} no solo pode exercer maior influência na lixiviação. Quanto maior a meia-vida maior será o potencial de contaminação das águas, devido ao maior tempo de degradação do pesticida e sua conseqüente persistência no solo.

Deve-se ressaltar, entretanto, que a ocorrência de pesticidas em águas subterrâneas não pode ser explicada somente pelo comportamento do pesticida no ambiente. Outros parâmetros precisam ser considerados, tais como: condições de manejo, dose de aplicação, índice pluviométrico, características do solo e temperatura.

A influência da alta radiação solar na região deve ser considerada, pois pode favorecer a degradação fotoquímica de alguns pesticidas, contribuindo para a redução da meia-vida no solo. Além disso, a temperatura da região pode favorecer a volatilização dos pesticidas, acelerando sua dissipação no solo.

Apesar dos pesticidas terem sido detectados em concentrações baixas, uma vez que os fatores responsáveis pela degradação destas substâncias, tais como luz solar, atividade bacteriana, concentração de oxigênio, dentre outros, estão ou ausentes ou presentes em muito menor intensidade nas camadas mais profundas do solo, a presença destas substâncias em águas subterrâneas é um indicativo da sua vulnerabilidade à contaminação.

CONCLUSÃO

Dentre os pesticidas analisados foram detectados a atrazina, metolacloro, carbofuram, imidacloprido e diurom. A ocorrência de pesticidas em águas de poços tubulares com profundidades variando de 12 a 70 m, mostra a vulnerabilidade das águas subterrâneas na região de estudo, sendo que poderão eventualmente vir a atingir concentrações mais elevadas caso continuem a ser usados intensivamente.

AGRADECIMENTOS

Ao FACUAL (Fundo de Apoio à Cultura do Algodão), pelo apoio financeiro. À AMPA (Associação Mato-grossense de Produtores de Algodão) pela parceria no desenvolvimento do estudo. Aos proprietários das áreas de estudo pelo apoio logístico às coletas de amostra.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BARROS, A. M. et al. Geologia. Prometo RADAMBRASIL, In: Brasil, M. M. E. Folha SD.21 Cuiabá, vol. 26, p. 25-256, 1982.
- [2] CARABIAS-MARTÍNEZ, R.; GONZALO, E. R.; HERRERO-HERNANDEZ, E.; SAN ROMAN, F. J. S.; FLORES, M. G. P. Determination of herbicides and metabolites by solid-phase extraction and liquid chromatography. Evaluation of pollution due to herbicides in surface and groundwaters. **Journal of Chromatography A**, v. 950, p. 157–166, 2002.
- [3] CASTRO, S. S.; SALOMÃO, F. X. T. Compartimentação morfofopedológica e sua aplicação: Considerações Metodológicas. In: GEOUSP, Revista do Departamento de Geografia – FFLCH – USP, Nº.7, São Paulo, Humanitas, p. 21-37, 2000.
- [4] CEREJEIRA, M. J.; VIANA, P.; BATISTA, S.; PEREIRA, T.; SILVA, E.; VALÉRIO, M. J.; SILVA, A.; FERREIRA, M.; SILVA-FERNANDES, A. M. Pesticides in Portuguese surface and ground waters. **Water Research**, v. 37, p. 1055–1063, 2003.
- [5] DORES, E. F. G. C.; DE-LAMÔNICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: Águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso - Análise preliminar. **Quim. Nova**, vol. 24, n. 1, 27-36, 2001.
- [6] EXTTOXNET – Extension Toxicology Network. Pesticides Information Profile.. Disponível em: <http://ace.orst.edu/info/exttoxnet/pips/pips.html>. Acesso em: 02 de julho 2004.
- [7] FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F. ; FERREIRA, C. J. A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e

subterrânea na região de Guairá. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002.

- [8] FRIGHETTO, R. T. Impacto ambiental decorrente do uso de pesticidas agrícolas. In: MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. (eds.) **Microbiologia Ambiental**. Jaguariúna: EMBRAPA, 1997. Cap. 17, p. 415-438.
- [9] LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A. A.; ZECH, W. Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. **J. Environ. Qual.**, v. 31, p. 256-268, 2002.
- [10] MARQUES, P. R. B. O.; NUNES, G. S.; QUEIROZ, M. E. R.; ORLANDA, J. F. F.; SOUSA, H. S. Análise de pesticidas em amostras ambientais oriundos da barragem de Boa Esperança (PI/MA BRASIL): Avaliação preliminar. **Pesticidas. R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, p. 13-30, 2002.
- [11] SPADOTTO, C.A. Screening method for assessing pesticide leaching potential. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, p. 69-78, 2002.
- [12] PANSHIN, S. Y.; CARTER, D.; BAYLLES, E. R. Analysis of Atrazine and Four Degradation Products in the Pore Water of the Vadose Zone, Central Indiana. **Environ. Sci. Technol.**, v. 34, p. 2131-2137, 2000.
- [13] QUINTANA, J.; MARTÍ, I.; VENTURA, F. Monitoring of pesticides in drinking and related waters in NE Spain with a multiresidue SPE-GC-MS method including an estimation of the uncertainty of the analytical results. **Journal of Chromatography A**, v. 938, p. 3-13, 2001.
- [14] TOMLIN. **A World Compendium The e-Pesticide Manual**. 12^a ed. CDS; version 2.1, 2001-2002.