CONTAMINAÇÃO DO AMBIENTE AQUÁTICO POR PESTICIDAS. ESTUDO DE CASO: ÁGUAS USADAS PARA CONSUMO HUMANO EM PRIMAVERA DO LESTE, MATO GROSSO – ANÁLISE PRELIMINAR

Eliana Freire Gaspar de Carvalho Dores

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Av. Fernando Correa s/n., 78060-900 Cuiabá - MT

Ermelinda Maria De-Lamonica-Freire

Coordenadoria de Mestrado em Ciências da Saúde, Universidade de Cuiabá (UNIC)

Recebido em 18/11/99; aceito em 28/9/00

AQUATIC ENVIRONMENT CONTAMINATION BY PESTICIDES. CASE STUDY: WATER USED FOR HUMAN CONSUMPTION IN PRIMAVERA DO LESTE, MATO GROSSO – PRELIMINARY ANALYSES. A preliminary analyses of the possible contamination of superficial and underground water by the active ingredients of the pesticide products used in the surroundings of the urban area of Primavera do Leste, Mato Grosso, Brazil, was carried out. A description of the study region and of its environmental characteristics, which can favor the contamination of the local aquatic environment, was presented. The EPA screening criteria, the groundwater ubiquity score (GUS) and the criteria proposed by Goss were used to evaluate which pesticides might contaminate the local waters. Among the active ingredients studied, several present risks to the local aquatic environment.

Keywords: pesticides; contamination; water.

INTRODUÇÃO

A preocupação com a contaminação de sistemas aquáticos superficiais e subterrâneos por pesticidas tem crescido no meio científico.

Estudos desenvolvidos em várias regiões do mundo têm mostrado que a porcentagem dos produtos utilizados na agricultura que atingem os ambientes aquáticos é geralmente baixa¹⁻⁶. Entretanto, pesticidas persistentes e com grande mobilidade no ambiente têm sido detectados em águas superficiais e subterrâneas⁷⁻¹⁶.

A concentração da maioria dos pesticidas em água é baixa em parte devido ao fato de serem geralmente pouco solúveis em água e em parte devido ao efeito de diluição¹⁷. Isto, no entanto, não exclui a possibilidade de que concentrações muito altas venham a ocorrer após pesadas chuvas, especialmente quando as áreas ao redor de um pequeno córrego tenham sido recentemente tratadas com altas doses de pesticidas. Mesmo em concentrações baixas, os pesticidas representam riscos para algumas espécies de organismos aquáticos que podem concentrar estes produtos até 1000 vezes. Não existe nível seguro previsível para pesticidas em água quando pode ocorrer biomagnificação¹⁸.

Alguns trabalhos de revisão sintetizam os fatores que influenciam a dinâmica de pesticidas no ambiente^{1, 19-23}, onde mostram que é grande o grau de dificuldade na avaliação de riscos de contaminação de ambientes aquáticos decorrente do uso dessas substâncias, dada a grande quantidade de processos envolvidos nessa dinâmica. Entretanto, existem modelos matemáticos que auxiliam nesta avaliação e modelos de "screening" que permitem uma avaliação preliminar do risco potencial em função das características das substâncias usadas e do ambiente do local em estudo.

A preocupação com a contaminação de ambientes aquáticos aumenta, principalmente, quando a água é usada para o consumo humano. A Comunidade Econômica Européia estabeleceu em 0,1 µg/L a concentração máxima admissível de qualquer pesticida em águas destinadas para consumo humano e em 0,5 µg/L para o total de resíduos, sem deixar claro se deve-se, ou não, considerar também produtos de transformação⁸. Este limite tem sido motivo de questionamento uma vez que não considera a toxicidade de cada produto, e ainda, as metodologias

analíticas disponíveis para alguns compostos não atingem limites de detecção desta ordem de grandeza¹². Por outro lado, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA)⁸ e a Organização Mundial da Saúde²⁴ estabelecem níveis máximos para pesticidas individuais em água destinada ao consumo humano, baseados em estudos toxicológicos e epidemiológicos.

No Brasil, a portaria nº 020/CONAMA, de 18.06.86, estabelece limites máximos de contaminantes em águas dependendo de seu destino; sendo que, dentre estes, estão alguns pesticidas organoclorados, organofosforados e carbamatos. A Resolução 36/GM de 19.01.90 do Ministério da Saúde (Padrão de Potabilidade de Água Destinada ao Abastecimento de Populações Humanas) estabelece limites de pesticidas em águas destinadas ao consumo humano. No entanto, estas legislações não contemplam a maioria dos pesticidas em uso atualmente, como por exemplo: inseticidas piretróides e a maioria dos herbicidas.

É importante enfatizar que existe, ainda hoje, muita controvérsia com relação aos efeitos tóxicos crônicos dos pesticidas para o ser humano, principalmente quando consumidos em baixas doses ao longo de toda uma vida. Isto indica a necessidade de desenvolver estudos sobre a presença de resíduos no ambiente e seus efeitos sobre a saúde.

A ÁREA DE ESTUDO

Histórico

Desde 1970, o panorama econômico da região Centro Oeste do Brasil tem sofrido rápidas mudanças, devido aos subsídios fornecidos pelo governo para a ocupação da Região Amazônica, principalmente para a agricultura. O modo de ocupação desta região favoreceu a instalação de grandes latifúndios que possuíam condições econômicas para desenvolver a tecnologia necessária para a exploração do cerrado cujas principais características eram a topografia plana, que favorecia a mecanização, e os solos ácidos deficientes em nutrientes, que necessitavam de produtos químicos.

Assim, o rápido crescimento das áreas de agricultura em Mato Grosso introduziu a monocultura com lavouras altamente dependentes de insumos químicos, incluindo pesticidas. Devido aos processos naturais de movimento das águas superficiais é provável que resíduos destes produtos sejam transportados para compartimentos de acumulação no ambiente, contaminando recursos hídricos importantes²⁵. O transporte de pesticidas no ar atmosférico pode também ser uma das fontes de contaminação de águas superficiais^{26,27}.

A região do presente estudo, o município de Primavera do Leste, é um exemplo típico deste tipo de ocupação, cuja economia baseia-se na agricultura e pecuária. Sua principal lavoura é a soja, sendo que outras como arroz, milho, sorgo e feijão são também economicamente importantes. Em 1995 a área plantada de soja neste município foi 167.445 ha²⁸. Aproximadamente 35% do município é hoje ocupado por áreas de lavoura, além das áreas ocupadas por pastagens.

A origem deste município foi um loteamento à beira da rodovia que liga Cuiabá a Barra do Garças implantado em 1978. A partir dessa época, este núcleo urbano cresceu rapidamente, sendo criado, em 1986, o município de Primavera do Leste, com área de 5664 km². Sua população, em 1996, já era estimada em 20.996 habitantes nas zonas urbana e rural²8.

A primeira etapa de um estudo sobre a contaminação aquática por pesticidas deve ser um levantamento sobre o uso de pesticidas na região do estudo, características ambientais e propriedades físico-químicas dos princípios ativos usados que permitam avaliar quais pesticidas apresentam possibilidade de contaminar ambientes aquáticos²³. No presente estudo desenvolveu-se uma análise preliminar dos pesticidas que apresentam risco potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso.

Descrição da área de estudo

O município de Primavera do Leste situa-se na latitude 15°33'45" Sul e longitude 54°17'41,8" Oeste, sobre a Chapada dos Guimarães com altitude média de 636 m. O clima da região é tropical e seu relevo é constituído por um chapadão de planícies, cujo solo é formado por latossolos consorciados com podzólicos e litólicos. Sua vegetação característica é de cerrados apresentando manchas de matas nas cabeceiras dos rios.

Como consequência do espantoso crescimento da cidade de Primavera do Leste, já mencionado anteriormente, surgiram diversos problemas de infraestrutura. Um destes é o abastecimento de água da cidade. O Departamento de Águas e Esgotos (DAE) abastece a cidade através de quatro poços tubulares (com profundidades e vazões de 78 m e 12,90 m³/h; 94 m e 15 m³/h; 65 m e 15 m³/h, 93 m e 10,50 m³/h, respectivamente) e uma estação de captação de água que fornece uma vazão média de 95 m³/h, atendendo a aproximadamente 2.300 domicílios. Esta estação de captação localiza-se em um reservatório de área de 1 ha, abastecido por um pequeno córrego, cuja nascente situa-se a cerca de 1000 m do reservatório. Tanto a água dos poços como a da represa sofrem somente cloração antes de ser enviada aos domicílios. Cerca de um terço da população da cidade não é abastecida pelo DAE, sendo que existe uma quantidade elevada de residências com poços particulares com profundidades entre 5 e 40 m.

Além disso, as fazendas, geralmente, também utilizam poços para obtenção de água para consumo doméstico.

Tendo em vista este panorama, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma análise preliminar do risco potencial de contaminação por pesticidas de águas superficiais e subterrâneas na região.

MATERIAIS E MÉTODOS

Análise do solo local

Para fazer a descrição do perfil do solo da região, foram escavadas quatro trincheiras com 1,80 m de profundidade, 2 m de comprimento e 1,5 m de largura. Foi escolhida uma vertente,

contemplando a área urbanizada de Primavera do Leste e a área de ocupação agrícola. Ao longo dessa vertente, foram definidos três locais para a descrição do solo, sendo um no setor de montante, outro no setor intermediário e o último em posição mais a jusante, próximo ao fundo do vale. Esses locais estavam distantes entre si aproximadamente 1000 m. A quarta trincheira localizou-se em uma das fazendas, próxima à cidade, onde foram coletadas informações sobre o uso de pesticidas.

Descrição dos perfis de solo

Para descrição dos perfis do solo foram verificadas as seguintes características de cada horizonte: cor, textura, estrutura, porosidade e consistência, seguindo o manual da Sociedade Brasileira de Ciências do Solo²⁹ e a classificação pedológica foi realizada baseada em Vieira (1988)³⁰.

Coleta de amostras de solo

Para análise da granulometria do solo, foram coletadas amostras deformadas de cada horizonte das trincheiras (aproximadamente 2 kg), acondicionadas em sacos plásticos, identificadas e transportadas para o laboratório na temperatura ambiente. As informações sobre a granulometria e permeabilidade do solo local têm o objetivo de subsidiar a discussão sobre o risco de contaminação de águas subterrâneas.

Foram coletadas, também, amostras indeformadas de perfis dos horizontes A e B de cada trincheira para estudo de permeabilidade do solo.

A análise granulométrica foi procedida de acordo com o método NBR-7181 da ABNT³¹. A permeabilidade do solo foi determinada usando o método apresentado por Cauduro & Dorman³², que consiste, em resumo, da determinação do coeficiente de permeabilidade (K) através de um permeâmetro, usando carga variável a uma temperatura de 20 °C, de amostras indeformadas de solo saturadas com água por 24 horas.

Dados meteorológicos da região

Os seguintes dados: temperatura média, mínima e máxima diária e mensal, pluviosidade diária e mensal, umidade relativa do ar e incidência luminosa, referentes ao ano de 1997, foram obtidos junto à Estação Meteorológica de Primavera do Leste, que se localiza dentro do perímetro urbano.

Levantamento dos pesticidas usados ao redor da cidade de Primavera do Leste

Foi realizado, em setembro de 1997, um levantamento, com questionários semi-estruturados, dos pesticidas usados ao redor da cidade de Primavera do Leste, através de entrevistas com os proprietários ou responsáveis pela produção agrícola ou pecuária nas proximidades da área urbana correspondendo a aproximadamente 30.000 ha. Foram solicitadas informações sobre área plantada, produto plantado e período, freqüência, época e forma de aplicação de pesticidas.

As propriedades físico-químicas dos princípios ativos dos produtos usados na região foram obtidas consultando-se a literatura^{21,22,33,34}.

Critérios usados para avaliação dos riscos de contaminação de águas superficiais e subterrâneas em Primavera do Leste

Para discutir o risco potencial de contaminação de águas subterrâneas na região de estudo, foram usados os seguintes critérios de "screening":

- Critérios da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – EPA³⁵;
- GUS "Groundwater Ubiquity Score" 36

Para discutir as possibilidades dos pesticidas atingirem as águas superficiais, foi utilizado o método de Goss³⁷.

Critérios da EPA

Em resumo, os critérios de "screening" sugeridos pela EPA na análise preliminar de riscos de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas são os seguintes:

- Solubilidade em água > 30 mg/L
- Coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo K_{OC}
 300-500
- Constante da Lei de Henry $K_H < 10^{-2} \text{ Pa.m}^3/\text{mol}$
- Especiação: negativamente carregado a pH normal do ambiente (5-8)
- Meia-vida no solo > 2-3 semanas
- Meia-vida na água > 25 semanas
- Condições de campo que favorecem a percolação no solo:
 - Pluviosidade anual > 250 mm
 - Aqüífero não confinado
 - · Solo poroso

"Groundwater ubiquity score" - GUS

O índice GUS (índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas) é calculado através dos valores de meia-vida do composto no solo e do coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo, não levando em consideração outras propriedades como solubilidade em água³⁶. As faixas de classificação dos compostos de acordo com sua tendência à lixiviação são:

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

Método de Goss

Os critérios propostos para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais são:

- Alto potencial de transporte associado ao sedimento $\begin{array}{ll} \mbox{Meia-vida no solo} \geq 40 \mbox{ dias ou Meia-vida no solo} \geq 40 \mbox{ dias } \\ \mbox{K}_{OC} = 1000 & \mbox{K}_{OC} \geq 500 \end{array}$

- Baixo potencial de transporte associado ao sedimento

Meia-vida no solo < 1 dia ou Meia-vida no solo ≤ 40 dias ou $K_{OC} \leq 500$ $Solubilidade \ em \ água \geq 0,5 \ mg/L$

Solubilidade em água = 0,5 mg/L

Meia-vida no solo ≤ 2 dias ou Meia-vida no solo ≤ 4 dias ou $K_{OC} \leq 500$ $\qquad \qquad K_{OC} \leq 900$

 $K_{OC} \le 500$ $K_{OC} \le 900$ Solubilidade em água ≥ 0.5 mg/L

Meia-vida no solo ≤ 40 dias $K_{OC} \leq 900$ Solubilidade em água ≥ 2 mg/L

- Alto potencial de transporte dissolvido em água

Meia-vida no solo > 35 dias ou $K_{OC} \le 700$ $K_{OC} < 1.000.000 \qquad \qquad 10 \le solubilidade \le 100 \ mg/L$ Solubilidade $\ge 1 \ mg/L$

- Baixo potencial de transporte dissolvido em água

 $K_{OC} \geq 1.000.000$ ou Meia-vida no solo ≤ 1 dia ou $K_{OC} \leq 100$

Meia-vida no solo < 35 dias Solubilidade < 0,5 mg/L

- As substâncias que não se enquadram em nenhum dos critérios acima são consideradas como tendo potencial médio para contaminarem águas superficiais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Descrição do solo local

As características dos perfis de solo observadas na área estudada correspondem às do Latossolo Vermelho Amarelo, segundo Vieira³⁰. Conforme este autor, os Latossolos são solos não hidromórficos que apresentam horizonte B latossólico em um perfil normalmente profundo, onde o teor de argila se dilui lentamente em profundidade. São também solos ácidos a fortemente ácidos e de boa drenagem apesar de serem, muitas vezes, bastante argilosos.

A análise granulométrica mostrou um solo argilo arenoso com altas porcentagens de areia fina (41 a 60%) e argila coloidal (22 a 45%), assim como mostraram as observações no campo. Sua estrutura é granular e apresenta poros pequenos e muito pequenos em grande quantidade. A constante de permeabilidade determinada nos ensaios variou de 7,96 x 10⁻³ a 5,09 x 10⁻² cm/seg, o que permite classificar esses solos como de permeabilidade média³².

Southwick et al. ³⁸ estudando a lixiviação dos herbicidas atrazina e metribuzina no solo sugeriram que o mecanismo predominante de penetração no solo é o de fluxo preferencial, onde se observa que a presença de material no solo com alta capacidade de adsorção como as argilas, pode não representar uma menor probabilidade de contaminação de águas subterrâneas, dependendo da estrutura do solo.

Foram entrevistados seis perfuradores de poços que informaram que até a profundidade de aproximadamente 40-50 m não existe nenhuma camada impermeável no subsolo, indicando que o aqüífero explorado na cidade é livre, o que aumenta sua vulnerabilidade à contaminação.

Apesar de não haverem dados suficientes sobre a hidrologia local, essas características indicam que existe uma boa possibilidade de percolação de contaminantes para águas subterrâneas. Além disso, existe também a possibilidade de contaminação de cursos d'água pelo lençol freático que os alimentam.

Laabs et al.³⁹ estudaram a percolação de oito pesticidas em Latossolos de uma região próxima a Primavera do Leste, com características semelhantes às do solo deste estudo. Observaram que atrazina, simazina e metolaclor percolaram moderadamente no solo, enquanto clorpirifós, endossulfan, trifluralina e lambda cialotrina permaneceram na camada superior do solo (15 cm).

Dados meteorológicos de Primavera do Leste

Os dados meteorológicos referentes ao ano de 1997, obtidos junto à Estação Meteorológica de Primavera do Leste, encontram-se resumidos nos parágrafos que se seguem. Devido a um defeito técnico no sistema de aquisição de dados da Estação Meteorológica de Primavera do Leste, não foi possível obterem os dados atualizados de 1998 e 1999. Somente os dados de pluviosidade de 1998 foram obtidos com a empresa Armazéns Gerais Cuiabá Ltda, Filial de Primavera do Leste.

Em 1997, as temperaturas do ar em Primavera do Leste se mantiveram na faixa de 9 a 38°C com médias mensais oscilando de 22 a 27°C, sendo que as temperaturas mais elevadas ocorreram nos meses de setembro a novembro. Os meses de temperaturas médias e máximas mais elevadas foram os de setembro a novembro.

Quanto às temperaturas do solo, também no ano de 1997, as mais altas ocorreram na camada de 5 cm do solo nos meses de setembro, outubro e novembro, meses de seca em que a temperatura do ar também atinge valores mais elevados. Nestes meses as diferenças entre as temperaturas na camada de 5 cm e nas de 15 e 25 cm é maior. Nos demais meses, essas diferenças são pequenas. Durante este mesmo ano, as temperaturas na camada de 5 cm variaram de 11,05 a 62,55 °C; na camada de 15 cm variaram de 19,25 a 31,75 °C e na camada de 25 cm oscilaram entre 20,81 e 29,73 °C.

Dores
80
De-Lamonica-
T

Classe	Nome comercial Princípio ativo		Classe química	Lavoura	Área Cultivada (ha)	Período de aplicação	Forma de aplicação
	Lanate	metomil	carbamato	uva, milho, soja, arroz	491	ano inteiro	bomba manua
inseticida	Lorsban	clorpirifós etil	organofosforado	soja, arroz, milho	1493	outubro a fevereiro	trator ou avi
	Nuvacron	monocrotofós	organofosforado	soja	280	dezembro a janeiro	trator ou avi
	Karate	lambda cialotrina	piretróide	soja, milho	1433	outubro a março	trator ou avi
	K-otrine	deltametrina	piretróide	tomate	0,5	ano inteiro	bomba manı
. <u>E</u>	Piredam	permetrina	piretróide	arroz, soja	920	dezembro a fevereiro	trator ou avi
	Tedion	tetradifon	clorodifenil sulfona	uva	2	junho e julho	bomba manı
	Thiodam	endosulfan	organoclorado	soja	3480	outubro a março	trator ou avi
	Round-up	glifosato	glicina	soja, tomate	2110	ano inteiro	trator
	Cobra	lactofen	difenil éter	soja	3960	outubro e novembro	trator
	Fusiflex	fomesafen +	difenil éter				
		fluazifop-p-butil	aril-oxifenoxi propionato	soja	6630	novembro a janeiro	trator ou avi
	Fusilade	fluazifop-p-butil	aril-oxifenoxi propionato	soja	500	novembro	trator
	Verdict	haloxifop metil	aril-oxifenoxi	soja	3200	outubro a dezembro	trator
herbicida	Classic	clorimuron etil	sulfonil uréia	soja	11090	novembro a janeiro	trator
	Gesaprim	atrazina	triazina	milho	995	outubro	trator
	Primatop	atrazina + simazina	triazina	milho	535	outubro	trator
	Primestra	atrazina +	triazina				
		metolaclor	acetanilida	milho	2100	outubro e novembro	avião ou tra
	Dual	metolaclor	acetanilida	milho	995	outubro	trator
	Corsun	metolaclor +	acetanilida				
		metribuzina	triazina	soja	2480	outubro	trator
	Scepter	imazaquin	imidazolinona	soja	280	novembro e dezembro	trator ou avi
	Pivot	imazetapir	imidazolinona	soja	3200	outubro a dezembro	trator
	Trifluralina	trifluralina	dinitroanilina	soja	760 outubro		avião ou tra
	Premerlin	trifluralina	dinitroanilina	arroz	160	dezembro a janeiro	avião ou tra
	Scorpion	flumetsulan	sulfonamida	soja	480	outubro	avião ou tra

Tabela 2. Fungicidas usados nas vizinhanças da cidade de Primavera do Leste, MT, em 1997

Sulfato de cobre s Curzate + Zn S Combilan ox Manzate Bayleton	sulfato de cobre cimoxanil + maneb+ sulfato de zinco oxicloreto de cobre + mancozeb maneb triadimefon	inorgânico acetamida carbamato inorgânico inorgânico carbamato carbamato rriazol	tomate uva uva tomate tomate	Area (ha) 0,5 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	Período de aplicação ano inteiro junho e julho ano inteiro iunho e iulho	Forma de aplicação trator bomba manual bomba manual bomba manual bomba manual bomba manual
Cercobin	tiofanate metil	bezimidazol	uva	2	iunho e julho	bomba manual

A umidade relativa do ar média apresenta valores mais elevados nos meses de novembro a março (em torno de 80 a 90%) e a umidade relativa do ar adquire valores mais baixos (em torno de 20%) nos meses de julho a outubro.

As chuvas mais intensas ocorreram nos meses de novembro a abril, período este que coincide com a época de safra das principais lavouras da região, soja, milho e arroz, e por conseqüência, também com a época de aplicação de pesticidas conforme mostram as Tabelas 1 e 2. Assim, a infiltração no solo e o escoamento superficial das águas são grandes nesse período, facilitando a percolação de pesticidas no perfil do solo ou seu carreamento lateral. Chuvas muito intensas em períodos curtos ocorreram em janeiro e dezembro de 1997, o que favorece o carreamento superficial dos pesticidas quando a quantidade de chuva excede a taxa de infiltração no solo.

O total de chuva no ano de 1997 foi de 1791mm, sendo que a média anual de chuva dos anos de 1981 a 1998 foi de 1660 mm, muito superiores aos 250mm sugeridos pela EPA para caracterizar áreas com alto potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

Soma-se a este fator de risco o fato de que os solos da região de Primavera possuem horizonte B latossólico. Estes tipos de solo são geralmente profundos e bem drenados (na região de estudo, são de permeabilidade média como já mencionado acima), o que favorece o processo de lixiviação de pesticidas até as águas subterrâneas⁴⁰.

A alta radiação solar da região (médias entre 800 a 900 W/ m^2) favorece a degradação de pesticidas por fotólise, o que pode reduzir a meia-vida dos princípios ativos no solo em relação aos dados encontrados na literatura, pois estes últimos se referem, na sua maioria, a dos obtidos para regiões temperadas 22 .

Nota-se aqui, que as características de solo e pluviosidade da região favorecem a contaminação de águas subterrâneas e superficiais, enquanto as altas temperaturas e radiação solar favorecem a vaporização e degradação dos pesticidas por fotólise, o que contribui para a redução da meia-vida destas substâncias no solo. Laabs et al.³⁹, em um estudo realizado sobre a dissipação de pesticidas em Latossolos brasileiros, constataram que, em contraste com regiões temperadas, as meias-vidas eram bastante menores, principalmente devido à maior degradação e perdas por volatilização, entretanto observaram também que alguns dos pesticidas estudados percolaram moderadamente no solo.

Deve-se considerar também que, quando pesadas chuvas ocorrem pouco tempo após a aplicação dos pesticidas, a possibilidade de penetração no solo aumenta devido ao menor tempo que as substâncias estiveram expostas a mecanismos de dissipação. Uma vez que, a época de aplicação de pesticidas, em geral, coincide com o período de chuvas mais intensas, esta hipótese torna-se bastante provável.

Pesticidas usados na região

As tabelas 1 e 2 apresentam a relação de pesticidas usados pelos agricultores entrevistados, lavouras, áreas e forma de aplicação. Especificaram-se também o(s) princípio(s) ativo(s) dos produtos comerciais bem como sua classe química.

Pode-se observar que as principais lavouras são soja, milho e arroz, existindo também pequenas áreas de plantio de uva e tomate. A grande maioria dos pesticidas citados foram herbicidas seguindo a tendência nacional em que, dentre os pesticidas, os herbicidas são os mais comercializados. Em seguida, vieram os inseticidas, cujo uso foi mencionado em quase todas as culturas, em geral, com mais de uma aplicação por safra e os fungicidas que só foram utilizados em lavouras de tomate e uva.

Dentre as formas de aplicação, a pulverização por trator e a aplicação direta ao solo também com uso de trator foram as mais citadas. Os produtores mencionaram utilizar pulverização aérea somente quando se fizesse necessário, ou seja, quando a infestação de alguma praga exigisse aplicação rápida.

O período das safras de soja, arroz e milho é de outubro a março e o tomate é plantado o ano inteiro. Foi também citado o plantio de milheto, sorgo, milho precoce, arroz e painço entre as safras principais de soja, arroz e milho como forma de cobrir o solo e diminuir o desenvolvimento de ervas daninhas enquanto o solo estivesse sem uso.

Propriedades físico-químicas e toxicológicas dos pesticidas usados

As propriedades físico-químicas dos pesticidas usadas nos critérios de avaliação de seu potencial de risco para ambientes aquáticos foram: constante da Lei de Henry (K_H) , solubilidade em água, coeficiente de partição octanol-água $K_{\rm ow}$, coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo $K_{\rm OC}$, constante de ionização ácida ou básica $(pK_a$ ou $pK_b)$, meia-vida (DT_{50}) no solo e na água.

A Tabela 3 apresenta as propriedades físico-químicas dos princípios ativos dos produtos comerciais listados nas Tabelas 1 e 2.

O comportamento de pesticidas no ambiente deve ser diferente entre condições temperadas e tropicais. Segundo Castillo et al. 41, alguns dados sugerem que as taxas de degradação devem ser mais altas em países tropicais devido a temperaturas mais elevadas e à radiação mais intensa. Por outro lado, alguns estudos mostram que a toxicidade deve aumentar com o aumento da temperatura.

Uma vez que existem muito poucos estudos sobre pesticidas em ambientes tropicais, optou-se por usar os dados publicados na literatura para ambientes temperados, de modo que fosse possível uma comparação entre eles.

As constantes de ionização ácida, pKa e básica, pKb dos princípios ativos ionizáveis estão listados abaixo:

```
pKa na faixa de pH 5-8 (ambiente normal):
fomesafen = 2,7 (sal de sódio) atrazina = 1,7
glifosato = 3,8 (sal de isopropilamina) simazina = 1,7
imazaquin = 3,8 (sal amoniacal) clorimuron etil = 4,2
imazetapir = 2,2; 3,9 (ácido múltiplo)
pKb na faixa de pH 5-8 (ambiente normal):
atrazina = 12,32
metribuzina = 13,00
simazina = 12,35
```

Quanto à sua toxicidade aguda, a maioria dos princípios ativos, apresentados na Tabela 3, pertence às classes toxicológicas III e IV, ou seja, são considerados de medianamente tóxicos a poucos tóxicos. Somente os inseticidas monocrotofós e endosulfan pertencem à classe toxicológica I, extremamente tóxicos e o clorpirifós etil, deltametrina e permetrina são de classe II, altamente tóxicos.

É importante notar na Tabela 3 que as propriedades físicoquímicas diferem grandemente entre os diversos compostos de classes químicas diferentes ou de uma mesma classe química, tornando extremamente difícil a tarefa de fazer generalizações sobre os destinos e impactos de pesticidas no ambiente.

Análise preliminar do risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas de Primavera do Leste

Águas subterrâneas

A Tabela 4 apresenta os resultados da análise do potencial de contaminação de águas subterrâneas usando os critérios de "screening" propostos pela EPA. Foram consideradas as propriedades apresentadas na Tabela 3 e os critérios citados anteriormente para analisar o risco dos pesticidas usados na região atingirem águas subterrâneas.

Apesar da falta de alguns dados para esta análise, não encontrados na literatura consultada, podem-se classificar alguns dos princípios ativos como compostos que apresentam maior probabilidade de atingir as águas subterrâneas, pois apresentam elevada solubilidade em água, baixa adsorção à matéria orgânica do solo, meia-vida no solo relativamente alta. Dados de meia-vida em água e de resistência à fotólise são os menos citados na literatura por dependerem grandemente das características do ambiente e, portanto, não estão descritos para a grande maioria dos princípios ativos pesquisados. A maior parte dos compostos são não-iônicos e, assim sendo, não possuem dados de constante de ionização. Também os valores do índice GUS ("Groundwater Ubiquity Score") não foram encontrados na literatura consultada para a maior parte dos princípios ativos.

Foram considerados contaminantes em potencial aqueles princípios ativos para os quais a maioria das propriedades físico-químicas disponíveis indicava uma possibilidade de contaminação de águas subterrâneas, com as seguintes considerações:

- Embora a meia-vida média do triadimefon no solo não atenda ao critério, as demais propriedades o fazem, colocando-o sob suspeita de contaminação de água subterrânea quando as propriedades do solo não favorecerem a degradação.
- A solubilidade em água da simazina é menor do que 30 mg/L, porém ainda assim é medianamente solúvel em água e suas demais propriedades a colocam sob suspeita de contaminar águas subterrâneas.
- Apesar de adsorver fortemente ao solo, o glifosato poderá contaminar águas subterrâneas quando as características do solo não favorecerem a adsorção.
- Embora a meia-vida do metomil em água seja muito baixa (<2 dias) ainda assim preferiu-se classificá-lo como provável contaminante, pois outras propriedades importantes como solubilidade em água, K_{OC} e meia-vida no solo favorecem sua percolação no solo.

Uma vez que esses critérios são gerais e têm como objetivo fazer uma avaliação preliminar de quais princípios ativos apresentam alguma possibilidade de contaminação de mananciais de água, optou-se por fazer sempre uma opção conservadora, de modo que não se deixasse de considerar um caso limite

Quando as informações disponíveis foram insuficientes para se concluir sobre o potencial de contaminação do pesticida, o resultado foi apresentado como inconclusivo.

Segundo COHEN et al.³⁵ compostos classificados na faixa de transição e de lixiviação provável de acordo com o índice GUS requerem investigação adicional usando métodos mais detalhados. Compostos classificados como improváveis de sofrerem lixiviação podem, seguramente, ser considerados como não contaminantes de águas subterrâneas.

Considerando esta afirmação e os critérios da EPA (Tabela 4) pode-se dizer que para os seguintes princípios ativos: metomil, maneb, triadimefon, atrazina, metribuzina, simazina, clorimuron etil, flumetsulan, fomesafen, glifosato, imazaquin, imazetapir e metolaclor seriam recomendados estudos futuros de contaminação de águas subterrâneas na região. Dentre estes têm sido detectados em águas subterrâneas com freqüência os seguintes: atrazina, metolaclor, simazina, metribuzina e metomil^{12-14, 16, 42-48}. Por outro lado, os princípios ativos: clorpirifós etil, monocrotofós, endosulfan, deltametrina, lambda cialotrina, permetrina, mancozeb, oxicloreto de cobre, fluazifop-p-butil, haloxifop metil, lactofen e trifluralina podem ser considerados como não contaminantes potenciais de águas subterrâneas. Com relação aos demais, por falta de dados sobre diversas de suas propriedades físicas, nada se pode afirmar sobre seu potencial de contaminação.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas a 20-25°C dos princípios ativos dos pesticidas usados em Primavera do Leste, MT, em 1997.

Classe	Princípio Ativo	Pressão de Vapor (Pa)	Solubilidade em água (mg/L)	Log K _{OW} (1)	K_{OC} (cm ³ /g) ⁽²⁾	DT ₅₀ ⁽³⁾ no solo (dias)	DT ₅₀ à hidrólise (dias)	K _H ⁽⁴⁾ (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	GUS
	Clorpirifós etil	2,7 x 10 ⁻³	1,4	4,7	4981	94	50 (pH 7)	1,75	2,57
	Monocrotofós	2.9×10^{-4}	miscível	-0,22	1	30	17 (pH 7)	1,73	2,37
	Endosulfan	8,3 x 10 ⁻⁴	0,32	4,74 - 4,79	12.400	50	17 (p11 7)	2,9 x 10 ⁻²	
Inseticidas	Deltametrina	<1,33 x 10 ⁻⁵	$< 0.2 \times 10^{-4}$	4,6	460.000 - 1.630.000	< 23	2,5 (pH 9)	>0,5	
etic	Lambda cialotrina	1 x 10 ⁻⁶	0,005 (pH6,5)	6,8	180.000	4-12 semanas	2,5 (P11))	> 0,5	
Ins	Permetrina	4.5×10^{-5}	0,2	6,1	100.000	30			
	Metomil	$6,65 \times 10^{-3}$	57.900	1,24	72	30	< 2	6,5 x 10 ⁻⁵	
	Tetradifon	3,2 x 10-8	0,08	4,61	, -		` -	0,0 11 10	
	Cimoxanil	8 x 10-5	890 (pH5)	4,9		< 2 semanas	(6) (pH=7)	1,6 x 10-5	
	Mancozeb	desprezível	6	,	>2.000	70	1-2 (pH5-9)	,	
Fungicidas	Maneb	desprezível	0,5 x 10-3		479	56	4 /		2,31
	Oxicloreto de cobre	desprezível	< 10-5						,
	Sulfato de cobre	desprezível	230.500		adsorve fortemente	(3)			
	Tiofanate metil	9,5 x 10 ⁻⁶	3,5	1,50	$1830E^{(7)}$	3-4 semanas			
	Triadimefon	2 x 10 ⁻⁵	64	3,11	340	40	> 1 ano (pH 3-9)		2,35
Herbicidas	Atrazin	3,9 x 10 ⁻⁵	33	2,5	124	50	105-200	2,9 x 10 ⁻⁴	3,24
	Metribuzina	5,8 x 10 ⁻⁵	1.050	1,58	60	1-2 meses	7	$< 2,4 \times 10^{-4}$	r
	Simazina	2,94 x 10 ⁻⁶	6,2	2,1	115	59		3,4 x 10 ⁻⁴	3,43
	Clorimuron etil	2×10^{-3}	1.200 (pH7)	2,3 (pH 7)	110 (pH 7)	7,5 semanas	17-25 (pH 5)		
	Fluazifop-p-butil	5.5×10^{-5}	1	4,5	5.700	< 1 semana	< 1 semana		
	Haloxifop metil	$8,0 \times 10^{-3}$	8,74	log 11.700		< 24 horas	5 (pH7) e 33 (pH5)		
	Flumetsulan	$3,7 \times 10^{-8}$	49 (pH 2,5)	0,21	5 a 182	1-2 meses			
	Fomesafe	$< 1x 10^{-4}$	50	2,9 (pH 1)	60 (sal de sódio)	>6 meses			
	Lactofen	1 x 10 ⁻¹¹	< 1	5	10.000E	3	5-10		
	Glifosato ⁽⁵⁾	desprezível	900.000	log 0,17x10 ⁻²	24.000	47			2,81
	Imazaquin	$<1,3 \times 10^{-5}$	60-120	2,2		4-6 meses	5,5 meses (pH 9)		
	Imazetapi	$<1,3 \times 10^{-5}$	1.400	31	10E (pH 7)	1-3 meses			
	Metolaclor	4.2×10^3	488	2,9	175	101	>200 (pH 2-10)	9 x 10 ⁻⁴	3,52
	Trifluralina	9.5×10^{-3}	0,221	5,2	6.417	170	- '	4,02	0,43

 $^{^{(1)}}K_{oW}$ = coeficiente de partição octanol/água; $^{(2)}K_{OC}$ = coeficiente de adsorção à matéria orgânica; $^{(3)}DT_{50}$ = meia-vida; $^{(4)}K_H$ = constatne da Lei de Henry; $^{(5)}$ sal de isopropilamina; $^{(6)}$ degrada rapidamente; $^{(7)}$ adsorve fortemente à argila e húmus; $^{(8)}E$ = estimativa

Tabela 4. Resultados da avaliação de risco de contaminação de águas subterrâneas com base nos critérios de "screening" estabelecidos pela EPA e no índice GUS (Primavera do Leste, MT, 1997)

Critérios de Classe	"screening" Princípio Ativo	Solub.	K_{OC}	DT_{50}^{6} solo	DT ₅₀ hidr.	K_H^7	Espec. ⁵	GUS	Result. ³
	Clorpirifós etil	x 1	X	✓				X	NC
	Monocrotofós	\checkmark^2	X	X					NC
SI	Endosulfan	X	X	✓				X	NC
Inseticidas	Deltametrina	X	X	X					NC
	Lambdacialotrina	X	X	✓					NC
	Permetrina	X	X	✓					NC
	Metomil	✓	✓	✓	X	✓			PC
	Tetradifon	X							I
	Cimoxanil	✓		X	X	✓			I
	Mancozeb	X	X	X	X				NC
ida	Maneb	X	X	✓				✓	PC
gic	Oxicloreto de cobre	X							NC
Fungicida	Sulfato de cobre	✓	X						I
	Tiofanate metil	X	X	✓					NC
	Triadimefon	✓	✓	X	✓			✓	PC
	Atrazina	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	PC
	Metribuzina	✓	✓	✓		✓			PC
	Simazina	X	✓	✓		✓	✓	✓	PC
	Clorimuron etil	✓	✓	✓	✓		X		PC
	Fluazifop-p-butil	X	X	X	X				NC
æ	Haloxifop metil	X		✓	X				NC
cid	Flumetsulan	✓	✓	✓					PC
Herbicida	Fomesafen	✓	✓	✓			✓		PC
	Lactofen	X	X	X	X				NC
	Glifosato	✓	X	✓			✓	✓	PC
	Imazaquin	✓	✓	✓	✓		✓		PC
	Imazetapir	✓	✓	✓			✓		PC
	Metolaclor	✓	✓	✓	✓	✓		✓	PC
	Trifluralina	X	X	✓		X			NC

Obs.: 1x - não atende ao critério; $^2\checkmark$ - substância atende ao critério como potencialmente perigoso; 3PC -contaminante em potencial; NC - não contaminante; I - inconclusivo; 4 em branco - dado não disponível na literatura consultada; 5E spec. - especiação; $^6DT_{50}$ - meia-vida; 7K_H - constante da Lei de Henri 58 .

Águas superficiais

De acordo com os critérios de Goss³⁷ usados para avaliar se um pesticida pode atingir águas superficiais ao ser usado na agricultura, pode-se dividí-los entre aqueles que podem ser transportados dissolvidos em água e aqueles que são transportados associados ao sedimento em suspensão.

A Tabela 5 apresenta os princípios ativos usados em Primavera do Leste classificados segundo estes critérios. Nessa tabela pode-se observar que um grande número de princípios ativo pode ser transportado dissolvido em água: clorpirifós etil, lamda cialotrina, metomil, mancozeb, triadimefon, atrazina, metribuzina, simazina, flumetsulan, fomesafen, glifosato, imazetapir, imazaquin, metolaclor, clorimuron etil, sendo que destes, somente o clorpirifós etil, a lambda cialotrina e o mancozeb não são também contaminantes potenciais de águas subterrâneas devido à sua alta afinidade pela matéria orgânica do solo e podem ser transportados superficialmente, tanto dissolvidos em água como associados ao sedimento.

Dentre aqueles com alto potencial de transporte associado ao sedimento destaca-se a trifluralina devido à sua elevada meia-vida no solo (170 dias).

Dos pesticidas levantados neste estudo, atrazina, simazina, metribuzina, clorpirifós etil, metolaclor e trifluralina foram detectados em águas superficiais, em diversos países, com elevada freqüência^{5-7, 9, 10, 15, 16, 41, 49-58}.

CONCLUSÕES

A análise dos dados apresentados nos mostra que, dentre os pesticidas usados em áreas agrícolas próximas à cidade de Primavera do Leste, Mato Grosso, aqueles que possuem maior mobilidade no ambiente são: metomil, triadimefon, atrazina, metribuzina, simazina, clorimuron etil, imazetapir, flumetsulan, fomesafen, glifosato e metolaclor. Quanto à persistência no solo o clorpirifós etil, endosulfan, lambdacialotrina, tiofanate metil, atrazina, metribuzina, simazina, fomasafen, imazetapir e trifluralina apresentam meia-vida de um mês a mais de seis meses. Dentre estes, atrazina e seus metabólitos desetil atrazina e desipropil atrazina, simazina, metribuzina e metolaclor são os princípios ativos que foram detectados mais freqüentemente em águas superficiais e subterrâneas, em diversos países.

Considerando-se as características do clima e do solo da região, e considerando ainda que as chuvas mais intensas co-

Tabela 5. Classificação dos princípios ativos usados em Primavera do Leste, MT, em 1997, de acordo com seu potencial de contaminar águas superficiais

Alto potencial de contam	inação de águas superficiais				
Dissolvidos em água	Associados ao sedimento				
	em suspensão				
- Clorpirifós etil - Lamda cialotrina - Metomil - Mancozeb - Triadimefon - Atrazina - Metribuzina - Simazina - Flumetsulan - Fomesafen - Glifosato - Imazetapir - Imazaquin - Metolaclor - Clorimuron etil	- Clorpirifós etil - Endosulfan - Lambda cialotrina - Mancozeb - Trifluralina - Glifosato				
Dissolvidos em água	Associados ao sedimento				
	em suspensão				
MonocrotofósEndosulfanFluazifop-p-butilTrifluralina	 Permetrina Deltametrina Maneb Atrazina Simazina Fluazifop-p-butil Fomesafen Metolaclor 				
Baixo potencial de contaminação de águas superficiais					
Dissolvidos em água	Associados ao sedimento				
	em suspensão				
DeltametrinaPermetrinaTiofanate metilHaloxifop metilManeb	 Monocrotofós Metomil Cimoxamil Triadimefon Metribuzina 				

incidem com o período em que os pesticidas são aplicados, os riscos de contaminação de águas superficiais e subterrâneas da região não podem ser desprezados.

- Flumetsulan

- Glifosato

- Haloxifop metil

- Clorimuron etil

REFERÊNCIAS

- Triadimefon

- Jury, W. A.; Winer, A. M.; Spencer, W. F.; Focht, D. D.; Rev. Environ. Contam. Toxicol. 1987, 99, 119.
- Helling, C. S.; Zhuna, G. W.; Gish, T. J.; Coffman, C. B.; Isensee, A. R.; Kearney, P. C.; Hoagland, D. R.; Woodward, M. D.; Chemosphere 1988, 17, 175.
- 3. Huang, L. Q.; Frink, C. R.; Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1989, 43, 159.
- 4. Leonard, R. A.; In: *Environmental Chemistry of Herbicides*, Grover, R., Ed.; v.I; CRC Press Inc.; Boca Raton, FL, 1989; p 45.
- Brown, C. D.; Hadgkinson, R. A.; Rose, D. A.; Syers, J. K.; Wilcockson, S. J.; Pesticide Science 1995; 43, 131.

- Solomon, K. R.; Baker, D. B.; Richards, R. P.; Kenneth, R. D.; Klaine, S. J.; Lapoint, T. W.; Kendall, R.J.; Weisskopf, C. P.; Giddings, J. M.; Giesy, J. P.; Hall Jr, L. W.; Williams, W. M.; Environ. Toxicol. Chem. 1996, 15, 31.
- 7. Buser, H. R.; Environ. Sci. Technol. 1990, 24, 1049.
- 8. Barceló, D.; J. Chromatogr. 1993, 643, 117.
- Pereira, W. E.; Rostettler, F. D.; Environ. Sci. Technol. 1993, 27, 1542.
- Gandraß, J.; Bormann, G.; Wilken, R. D.; Frezenius J. Anal. Chem. 1995, 353, 70.
- 11. Maurer, D.; Robertson, G.; Gerlinger, T.; Gosset, R.; Water Environ. Res. 1996, 68, 1024.
- 12. Walls, D.; Smith, P. G.; Mansell, M. G.; Intern. J. Environ. Health Research 1996, 6, 55.
- Richards, R. P.; Baker, D. B.; Creamer, N. L.; Kramer, J. W.; Ewing, D. E.; Merryfield, B. J.; Wallrabenstein, L. K.; J. Environ. Qual. 1996, 25, 389.
- Kolpin, D. W.; Sneck-Fahrer, D.; Hallberg, G. R.; Libra,
 R. D.; J. Environ. Qual. 1997, 26, 1007.
- Chong, S. K.; Klubek, B. P.; Weber, J. T.; J. Am. Water Res. Assoc. 1998, 34, 687.
- Balinova, A. M.; Mondesky, M.; J. Environ. Sci. Health 1999, B34, 33.
- 17. Higashi, K. Relatório do XV Encontro Nacional de Analistas de Resíduos de Pesticidas, (São Paulo) 1991, 68.
- 18. Eichelberger, J.W.; Lichtenberg, J.J.; Environ. Sci. Technol. 1971, 5, 541.
- Aharonson, N.; Cohen, S. Z.; Drescher, N.; Gish, T. J.;
 Gorbach, S.; Kearney, P. C.; Otto, S.; Roberts, T. R.;
 Vonk, J. W.; Pure Appl. Chem. 1987, 59, 1419.
- 20. Prasad, S. S.; JAOAC Int. 1992, 5, 916.
- Wauchope, R. D.; Buttler, T. M.; Hornsby, A. G.; Augustijn-Beckers, P. W. M.; Burt, J. P.; Rev. Environ. Contam. Toxicol. 1992, 123, 1.
- 22. Barceló, D.; Hennion, M. C.; Trace determination of pesticides and their degradation products in water. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry v.19, Elsevier Science B. V.; Amsterdan, 1997; p 1.
- 23. Dores, E. F. G. C.; De-Lamonica-Freire, E. M.; Pesticidas: R. Ecotoxicol. Meio Ambiente 1999, 9, 1.
- OMS Organização Mundial da Saúde Guías para la calidad del água potable. V.1 Recomendaciones. 2ª ed., Genebra, 1995.
- Albanis, T. A.; Hela, D. G.; Sakellarides, T. M.; Konstantinou, I. K.; J. Chromatogr. A 1998, 823,59.
- Alegria, H. A.; Shaw, T. J.; Envrion. Sci. Tech. 1999, 30, 850.
- Van-den-Berg, F.; Cúbica, R.; Benjey, W. G.; Majewaski, M. S.; Yates, S. R.; Reeves, G. L.; Smelt, J. H.; Van-der-Linden, A. M. A.; Water, Air, Soil Pollution 1999, 115, 195.
- 28. Empresa Matogrossense de Pesquisa, Assistência e Extensão Rural S/A EMPAER MT Anuário Agropecuário e Agroindustrial de Mato Grosso 1978-1996, 1997, v. 1, 429 p.
- 29. SBCS Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Material de método de trabalho de campo. Campinas: Comissão de Métodos de Trabalho de Campo, Instituto Agronômico, 1978. 36 p.
- Vieira, L. S. Manual de ciência do solo com ênfase aos solos tropicais, 2ª ed., São Paulo: Ed. Agronômica Ceres Ltda, 1988, p. 375.
- 31. ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. Análise granulométrica de solos. Método NBR 7181, 1982.
- Cauduro, F. A.; Dorman, R. Manual de Ensaios de Laboratório e de Campo para Irrigação e Drenagem. PRONI-IPH UFRGS, 1986, 216.
- 33. Tomlin, C.; Ed.; *The Pesticide Manual*, 10^a ed., Crop Protection Publication and Royal Chemical Society, The Bath Press, 1995, 1150p.
- 34. EXTOXNET Extension Toxicology Network. Pesticides

- active ingredient profiles. 11.03.1999. Disponível: http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet (capturado em 15.04.1999)
- Cohen, S. Z.; Wauchope, R. D.; Klein, A. W.; Eadsporth,
 C. V.; Graney, R.; Pure Appl. Chem. 1995, 67, 2109.
- 36. Funari, E.; Bottoni, P.; Giuliano, G. In: *Chemistry, Agriculture and the Environment;* Richardson, M. L., Ed.; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991, p 235.
- 37. Goss, D. W.; Weed Technol. 1992, 6, 701.
- 38. Southwick, L. M.; Willis, G. H.; Johnson, D. C.; Selim, H. M.; *J. Environ. Qual.* **1995**, *24*, 684.
- 39. Laabs, V.; Amelung, W.; Pinto, A.; Altstaedt, A.; Zech, W. Chemosphere 2000, 41, 1441.
- Spadotto, C. A.; Gomes, M. A. F.; Rodrigues, G. S.; Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente 1998, 8, 111.
- 41. Castillo, L. E.; De La Cruz, E.; Ruepert, C.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1997**, *16*, 41.
- 42. Ritter, W. F. J. Environ. Qual. 1990, B25, 1.
- 43. Burkart, M. R.; Kolpin, D. W.; J. Environ. Qual. 1993, 22, 646.
- 44. Skark, C.; Zullei-Seibert, N.; *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* **1995**, *59*, 387.
- 45. Kolpin, D. W.; Goolsby, D. A.; Thurman, E. M.; *J. Environ. Qual.* **1995**, *24*, 1125.

- 46. Smith, N. J.; Martin, R. C.; Croix, R. G. S.; Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1996, 57, 759.
- Fenelon, J. M.; Moore, R. C.; J. Environ. Qual. 1998, 27, 884.
- 48. Kolpin, D. W.; J. Environ. Qual. 1997, 26, 1025.
- 49. Buttle, J. M.; J. Environ. Qual. 1990, 19, 531.
- Ahel, M.; Evans, K. M.; Fileman, T. W.; Mantoura, R. F. C.; Anal. Chim. Acta 1992, 268, 195.
- Squillace, P. J.; Thurman, E. M.; Environ. Sci. Technol. 1992, 26, 538.
- Moody, J.; Golsby, D. A.; Environ. Sci. Technol. 1993, 27, 2120.
- Albanis, T. A.; Danis, T. G.; Kourgia, M. K.; Sci. Total Environ. 1994, 156, 11.
- Richards, R. P.; Baker, D. B.; Christensen, B. R.; Tierney,
 D. P.; *Environ. Sci. Technol*, **1995**, 29, 406.
- 55. Dupas, S.; Scribe, P.; Etcheber, H.; Saliot, A.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1995**, *58*, 397.
- Rawn, D. F. K.; Halldorson, T. H. J.; Woychuk, R.; Muir,
 D. C. G.; Water Qual. Res. J. Canada 1999, 34,183.
- Steen, R. J. C. A.; Leonards, P. E. G.; Brinkman, U. A. T.; Barceló, D.; Tronczynski, J.; Albanis, T. A.; Cofino, W. P.; Environ. Toxicol. Chem. 1999, 18, 1574.
- 58. Jaynes, D. B.; Hatfield, J. L.; Meek, D. W.; *J. Environ. Qual.* **1999**, 28, 45.