

**DELBA FONSECA**

*Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado, apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Saúde Coletiva da Faculdade de Ciências Médicas da UNICAMP, para obtenção do Título de Doutor em Saúde Coletiva.*

*Campinas, 25 de Agosto de 2004.*

*Prof. Dr. Angelo Zanaga Trapé*  
*Orientador*

**MONITORAMENTO DOS NÍVEIS DE  
N-METILCARBAMATOS E SEUS IMPACTOS NA SAÚDE NAS  
ÁGUAS DA REPRESA DE FURNAS - BRASIL**

**CAMPINAS**

**2004**



**DELBA FONSECA**

**MONITORAMENTO DOS NÍVEIS DE  
N-METILCARBAMATOS E SEUS IMPACTOS NA SAÚDE NAS  
ÁGUAS DA REPRESA DE FURNAS - BRASIL**

*Tese de Doutorado apresentada à Pós-Graduação  
da Faculdade de Ciências Médicas da  
Universidade Estadual de Campinas para  
obtenção do título de Doutor em Saúde Coletiva*

**ORIENTADOR:** *Prof. Dr. Ângelo Zanaga Trapé*

**CAMPINAS**

**2004**

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	F733m
V	EX
TOMBO BC	64441
PROC.	16-P-0008605
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	22/06/05
Nº CPD	

Bibid: 353805

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA FACULDADE DE CIÊNCIAS MÉDICAS  
UNICAMP**

F733m Fonseca, Delba  
 Monitoramento dos níveis de N-metilcarbamatos e seus impactos na saúde nas águas da Represa de Furnas - Brasil / Delba Fonseca. Campinas, SP : [s.n.], 2004.

Orientador : Ângelo Zanaga Trapé  
 Tese ( Doutorado) Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Ciências Médicas.

1. Água - análise. 2. Monitoramento ambiental. 3. Contaminação do ambiente. 4. Contaminação. I. Ângelo Zanaga Trapé. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Ciências Médicas. III. Título.

## **BANCA EXAMINADORA**

AUTORA: Delba Fonseca

ORIENTADOR: Prof. Dr. Ângelo Zanaga Trapé

APROVADA EM: 25/08/2004

---

Prof. Dr. Ângelo Zanaga Trapé (Presidente)

---

Prof. Dr. Flávio Ailton Duque Zambrone

---

Prof. (a) Dr.(a) Vera Lúcia Ferracini

---

Prof. Dr. Paulo Roberto de Madureira

---

Prof. (a) Dr. (a) Cibele Marli Cação Paiva Corrêa



*Dedico este trabalho*

*Aos meus pais Wantuil e Justina, em especial  
ao meu irmão Oscar.*

*À Vera Lúcia Ferracini*

*“Nada melhor do que uma amizade  
compartilhada. Ao celebrar minha vitória,  
preciso estar consciente do que aprendi: o seu  
equilíbrio, a sua verdade e força para reagir .”*



## *AGRADECIMENTOS*

---

Muitos contribuíram para a realização deste trabalho. Seria impossível nomear a todos, entretanto, alguns estiveram diretamente presentes:

- Em especial ao meu orientador Prof. Dr. Ângelo Zanaga Trapé que acreditou em meu sonho e contribuiu para que se tornasse realidade.
- À Embrapa Meio Ambiente – Jaguariúna/SP, Centro de Química e Meio Ambiente-IPEN e a equipe técnica da Applied Biosystems do Brasil/SP pela colaboração nas análises de minha tese.
- A pesquisadora Dra. Sônia Cláudia do Nascimento de Queiroz pelo apoio ao desenvolvimento e incentivo ao meu trabalho.
- Gustavo, técnico do Laboratório de Dinâmica de Agroquímicos da Embrapa Meio Ambiente pela disposição e auxílio das análises.
- Aos colegas Walquíria, João Wagner e José Antonio que dividiram comigo em algum momento a realização do meu trabalho.
- Ao colega Prof. Luís Tanure do Laboratório de Pesquisa Ambientais de Recursos Hídricos da Universidade de Alfenas – UNIFENAS.
- Aos pesquisadores da Universidade Federal do Maranhão Dra. Gilvandra e Dr. Marcos Brasil.
- A Ipanema Agroindústria S/A pela colaboração quanto aos dados pluviométricos.
- A Incotech Supplies Ltda pela colaboração na doação de amostras de cartuchos carbograph para o teste de extração.



*“Penso sempre no liame que une todas as coisas no Universo e em sua mútua dependência. Todas as coisas estão interligadas umas com as outras, e por esta razão vinculam-se por laços de amizades, pois elas estão em relação umas com as outras devido à unidade de todas as substâncias. Harmoniza-te com as coisas que te foram dadas e ama sinceramente as pessoas que o destino te deu por companheiras.”*

*“Minha natureza é racional e cívica; eu tenho uma cidade e um país: como Marco, tenho Roma, e como homem tenho o universo. Por conseqüência, o que é benéfico para estas duas entidades é o único bem para mim.”*

*Marco Aurélio*  
*Filósofo e imperador romano*  
*(121-180 d.c.)*



---

	<i>Pág.</i>
<b>RESUMO</b> .....	xxxv
<b>ABSTRACT</b> .....	xxxix
<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	43
1.1 - Considerações gerais.....	45
1.1.1 - O paradigma para o novo século – reflexão sobre o estabelecimento de prioridades para a gestão dos recursos hídricos.....	45
1.1.2 - Situação dos recursos hídricos no Brasil - importância da água em termos sociais, econômicos e de saúde pública.....	46
1.2 - Potencialidades e situação dos recursos hídricos em Minas Gerais.....	48
1.2.1 - A Represa de Furnas – objeto de conflito nos recursos hídricos de Minas Gerais.....	53
1.2.2 - Impactos ambientais na Represa de Furnas.....	54
1.2.3 - Segurança alimentar e irrigação - administrando os conflitos na Represa de Furnas.....	56
1.3 - Indicadores de sustentabilidade para o monitoramento e gestão da Represa de Furnas.....	60
1.3.1 - Os N-Metilcarbamatos e metabólitos como indicadores de sustentabilidade na Represa de Furnas.....	62



1.3.2 - Aspectos Toxicológicos dos N-Metilcarbamatos e metabólitos.....	63
1.4 - Importância do monitoramento ambiental sobre a saúde e o ambiente.....	72
1.4.1 - Critérios para avaliar os riscos de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.....	74
1.4.2 - Técnicas analíticas empregadas para os N-Metilcarbamatos e metabólitos	87
<b>2 - OBJETIVOS.....</b>	<b>89</b>
<b>3 - JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>93</b>
<b>4 - MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>99</b>
4.1 - Caracterização da área de estudo.....	101
4.2 - Coleta das amostras de água.....	102
4.3 - Determinação do índice pluviométrico.....	104
4.4 - Instrumentação e condições de análise.....	105
4.4.1 - Solventes e pesticidas.....	105
4.4.2 - Sorvente para extração em fase sólida.....	105
4.4.3 - Filtros.....	105
4.4.4 - Equipamentos.....	105
4.4.5 - Preparação da solução estoque.....	106
4.4.6 - Preparação da amostra.....	106
<b>5 - RESULTADOS.....</b>	<b>109</b>
5.1 - Análise de N-Metilcarbamatos nas águas da Represa de Furnas por CLAE-UV-Vis.....	111



5.1.1 - Resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos nas águas da represa de Furnas no mês de outubro de 2003.....	113
5.1.2 - Resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos nas águas da represa de Furnas no mês de novembro de 2003.....	115
5.1.3 - Resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos nas águas da represa de Furnas no mês de dezembro de 2003.....	118
5.1.4 - Resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos nas águas da Represa de Furnas no mês de janeiro de 2004.....	120
5.1.5 - Resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos nas águas da Represa de Furnas no mês de fevereiro de 2004.....	123
5.1.6 - Resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos nas águas da Represa de Furnas no mês de março de 2003.....	125
5.1.7 - Somatória de resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos nas águas da Represa de Furnas durante seis meses de amostragem....	127
5.1.8 - Contribuição relativa da água para beber no total da exposição - Critérios para avaliar o risco crônico da ingestão de agrotóxico....	129
5.1.9 - Contribuição das condições climática para avaliar a concentração de resíduos de N-Metilcarbamatos nas águas da Represa de Furnas.....	130
<b>6 - DISCUSSÃO.....</b>	<b>133</b>
<b>7 - CONCLUSÃO.....</b>	<b>155</b>
<b>8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>159</b>



## ***LISTA DE ABREVIATURAS***

---

<b>AChE</b>	Acetilcolinesterase
<b>ANA</b>	Agência Nacional de Águas
<b>ANVISA</b>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
<b>ASUL</b>	Associação dos Usuários do Lago de Furnas
<b>BNDES</b>	Banco de Desenvolvimento de Minas Gerais
<b>BPA</b>	Boas práticas agrícolas
<b>CETEC</b>	Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais
<b>CLAE-UV</b>	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector Ultravioleta
<b>CL<sub>50</sub></b>	Concentração Letal para 50% dos animais em experimentação
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>DL50</b>	Dose letal para 50% dos animais em experimentação
<b>EMATER</b>	Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural
<b>EMBRAPA</b>	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
<b>EPA</b>	(Environmental Protection Agency): Agência de Proteção Ambiental
<b>FAEMG</b>	Federação da Agricultura e Pecuária do Estado de Minas Gerais
<b>FEAM</b>	Fundação Estadual do Meio Ambiente
<b>IBGE</b>	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

.

<b>IEF</b>	Instituto de Engenharia Florestal
<b>IGAM</b>	Instituto Mineiro de Gestão de Águas de Minas Gerais
<b>IMA</b>	Instituto Mineiro de Agropecuária
<b>LC-MS</b>	(Liquid Chromatography-Mass Spectrometer): Cromatografia Líquida com Detector por Espectrometria de Massas
<b>LMR</b>	Limites Máximos de Resíduos
<b>LOQ</b>	Limite de Quantificação
<b>MG</b>	Minas Gerais
<b>ng</b>	nanograma
<b>OP</b>	Organofosforados
<b>SINDAG</b>	Sindicato Nacional de Indústria de Defensivos Agrícolas
<b>SPE</b>	(Solid-Phase Extration): Extração em Fase Sólida
<b>UHEF</b>	Usina Hidroelétrica de Furnas
<b>UV</b>	Ultra Violeta
<b>WHO</b>	(World Health Organization): Organização Mundial de Saúde



## *LISTA DE TABELAS*

---

	<i>Pág.</i>
<b>Tabela 1</b> - Potencial hídrico brasileiro e concentração populacional segundo as regiões.....	47
<b>Tabela 2</b> - Distribuição por regiões brasileiras de déficits em abastecimento de água e esgotamento sanitário.....	47
<b>Tabela 3</b> - Os valores padrões do Índice de Qualidade de Águas (IQA) para determinar a presença de esgotos sanitários e outros materiais orgânicos, nutrientes e sólidos na água.....	50
<b>Tabela 4</b> - Caracterização da contaminação em função das concentrações observadas.....	50
<b>Tabela 5</b> - Caracterização geral da Bacia do Rio Grande.....	53
<b>Tabela 6</b> - Principais atividades econômicas na região do sul de Minas Gerais (2002).....	57
<b>Tabela 7</b> - Produção, produtividade cultivadas pela Ipanema.....	57
<b>Tabela 8</b> - Água ou recurso hídricos renováveis.....	58
<b>Tabela 9</b> - Áreas irrigadas pelos diferentes métodos de irrigação: Brasil, região sudeste (99/2000).....	59
<b>Tabela 10</b> - Classificação dos N-Metilcarbamatos segundo a via de absorção e toxicidade aguda.....	66
<b>Tabela 11</b> - Características físico-químicas e toxicológicas do aldicarbe e metabólito.....	67
<b>Tabela 12</b> - Características físico-químicas e toxicológicas do carbaril.....	69
<b>Tabela 13</b> - Características físico-químicas e toxicológicas do carbofurano e metabólito.....	70



<b>Tabela 14</b> - Características físico-químicas e toxicológicas do metomil.....	71
<b>Tabela 15</b> - Descrição quantitativa por categoria de toxicidade em peixes e invertebrados aquáticos.....	73
<b>Tabela 16</b> - Principais propriedades físico-químicas dos N-Metilcarbamatos usadas para avaliar o risco de contaminação de águas subterrâneas, conforme critérios da EPA.....	74
<b>Tabela 17</b> - Quantidade de hectare em formação e produção em tonelada na região em estudo, 2003.....	78
<b>Tabela 18</b> - Médias de áreas tratadas e cultivadas e de N-Metilcarbamatos aplicados na área de estudo.....	79
<b>Tabela 19</b> - Critérios sugeridos pela EPA.....	80
<b>Tabela 20</b> - Propriedades dos N-Metilcarbamatos usadas para avaliação de risco de contaminação de águas subterrâneas e utilizadas no calculo do índice de GUS.....	81
<b>Tabela 21</b> - Calculo da lixiviação e valores de GUS e critérios da EPA.....	81
<b>Tabela 22</b> - Método screening – GUS.....	82
<b>Tabela 23</b> - Classificação dos N-Metilcarbamatos em estudos de acordo com seu potencial de contaminar águas superficiais de acordo com critérios de Goss.....	82
<b>Tabela 24</b> - Método screening – Goss.....	83
<b>Tabela 25</b> - Valores concentrações de agrotóxico na água beber que são significativos para a saúde baseados WHO, EPA.....	85
<b>Tabela 26</b> - Pontos de coleta na área nas águas de Represa de Furnas.....	103
<b>Tabela 27</b> - N-Metilcarbamatos usados na região.....	104



<b>Tabela 28</b> - Limite de quantificação e coeficiente de variação dos N-Metilcarbamatos pelo sistema LC/MS/MS.....	112
<b>Tabela 29</b> - Concentração de resíduos de N-meticarbamatos encontrados na águas da represa de Furnas em ppt ( $\text{ngL}^{-1}$ ). Coleta realizada em outubro de 2003.(Primeira Coleta).....	115
<b>Tabela 30</b> - Concentração de resíduos de N-meticarbamatos encontrados na águas da represa de Furnas em ppt ( $\text{ngL}^{-1}$ ). Coleta realizada em novembro de 2003.(Segunda Coleta).....	116
<b>Tabela 31</b> - Concentração de resíduos de N-meticarbamatos encontrados na águas da represa de Furnas em em ppt ( $\text{ngL}^{-1}$ ). Coleta realizada em dezembro de 2003 (Terceira Coleta).....	119
<b>Tabela 32</b> - Concentração de resíduos de N-meticarbamatos encontrados na águas da represa de Furnas em ppt ( $\text{ngL}^{-1}$ ). Coleta realizada em janeiro de 2004.(Quarta Coleta).....	121
<b>Tabela 33</b> - Concentração de resíduos de N-Meticarbamatos encontrados na águas da represa de Furnas em ppt ( $\text{ngL}^{-1}$ ). Coleta realizada em fevereiro de 2004.(Quinta Coleta).....	123
<b>Tabela 34</b> - Concentração de resíduos de N-Meticarbamatos encontrados na águas da represa de Furnas em ppt ( $\text{ngL}^{-1}$ ). Coleta realizada em março de 2004.(Sexta Coleta).....	125
<b>Tabela 35</b> - Concentração de todos os resíduos de N-Meticarbamatos encontrados na águas da represa de Furnas em ppt ( $\text{ngL}^{-1}$ ) por coleta.	128
<b>Tabela 36</b> - Concentração média de todos os resíduos de N-Meticarbamatos encontrados na águas da represa de Furnas em ppt ( $\text{ngL}^{-1}$ ) por coleta.	129
<b>Tabela 37</b> - Estimativas da dose de exposição por ingestão de água (Idag) usando a concentração média de todos os resíduos de N-Meticarbamatos encontrados na águas da represa de Furnas em ppb ( $\mu\text{g} / \text{Kg}/\text{dia}$ ) por coleta.....	129



## LISTA DE FIGURAS

	<i>Pág.</i>
<b>Figura 1 -</b> Evolução temporal dos dados de qualidade das águas de acordo com o Índice de Qualidade das Águas no estado de Minas Gerais, 2002....	51
<b>Figura 2 -</b> Evolução temporal dos dados de qualidade das águas em relação à contaminação por tóxicos no estado de Minas Gerais, 2002.....	52
<b>Figura 3 -</b> Freqüência da ocorrência de parâmetros avaliados e responsáveis pela contaminação por tóxicos considerada alta e média na bacia hidrográfica, Rio Grande, 2002.....	52
<b>Figura 4 -</b> Ocorrência de parâmetros de metais acima dos limites da legislação, Rio Grande, 2002.....	53
<b>Figura 5 -</b> Reação química na transmissão do impulso nervoso na sinapse colinérgica.....	65
<b>Figura 6 -</b> Reação química reversível da acetilcolinesterase com a molécula carbamato.....	66
<b>Figura 7 -</b> Fatores governantes do destino do agrotóxico no meio ambiente.....	75
<b>Figura 8 -</b> Distribuição ambiental e transporte intercompartimental de agrotóxicos.....	77
<b>Figura 9 -</b> Estimação da dose de exposição por ingestão de água.....	86
<b>Figura 10 -</b> Localização geográfica do Lago de Furnas e os pontos de amostragem.....	103
<b>Figura 11 -</b> Cromatograma (CLAE-UV-Vis) de uma mistura de padrões na concentração de 250 mgL <sup>-1</sup> .....	111



<b>Figura 12</b> - Cromatograma do sistema LC/MS/MS de uma mistura de padrões.....	113
<b>Figura 13</b> - Concentração de resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos encontrados nas águas da Represa de Furnas. Coleta realizada em outubro de 2003.....	114
<b>Figura 14</b> - Concentração de resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos encontrados nas águas da Represa de Furnas. Coleta realizada em novembro de 2003.....	117
<b>Figura 15</b> - Concentração de resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos encontrados nas águas da Represa de Furnas. Coleta realizada em dezembro de 2003.....	120
<b>Figura 16</b> - Concentração de resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos encontrados nas águas da Represa de Furnas. Coleta realizada em janeiro de 2004.....	121
<b>Figura 17</b> - Concentração de resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos encontrados nas águas da Represa de Furnas. Coleta realizada em fevereiro de 2004.....	124
<b>Figura 18</b> - Concentração de resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos encontrados nas águas da Represa de Furnas. Coleta realizada em março de 2004.....	126
<b>Figura 19</b> - Concentração de todos os resíduos de N-Metilcarbamatos encontrados nas águas da represa de Furnas em ppt (ngL <sup>-1</sup> ) por coleta.	127
<b>Figura 20</b> - Precipitação pluviométrica média mensal na bacia hidrográfica da Represa de Furnas.....	130
<b>Figura 21</b> - Temperaturas médias mensais na bacia hidrográfica da Represa de Furnas.....	131

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100

<b>Figura 22</b> - Relações entre presença de cultura e manejo, animais e represa de Furnas.....	135
<b>Figura 23</b> - Lavoura de café as margens da Represa de Furnas.....	136
<b>Figura 24</b> - Descrição da cultura e declividade do local.....	137
<b>Figura 25</b> - Descrição da topografia e solo no local.....	138
<b>Figura 26</b> - Descrição da cultura de batata e café no local.....	138
<b>Figura 27</b> - Descrição do manejo de cultura por meio de irrigação.....	139
<b>Figura 28</b> - Preparo mecanizado do solo para plantio de batata, milho e feijão.....	144
<b>Figura 29</b> - Descrição do preparo do solo e disposição dos agrotóxicos.....	151





## *RESUMO*



**Título: Monitoramento dos níveis de N-Metilcarbamatos e seus impactos na saúde nas águas da Represa de Furnas - Brasil**

Palavras-chave: Água-análise; Monitoramento ambiental; Contaminação do ambiente; Contaminação

O presente trabalho foi realizado no sul de Minas Gerais, nas águas da Represa de Furnas, entre outubro de 2003 a março de 2004. A represa representa um importante manancial hídrico para 34 municípios localizada na região de expressiva produção de café, batata, cana-de-açúcar, milho e feijão. Portanto, a represa pode estar sujeita a receber vários tipos de resíduos entre os quais incluem agrotóxicos e suas águas são utilizadas sem tratamento, pela população que vive as suas margens, e após tratamento pela população residente nas áreas urbanas. Este estudo tem por objetivo avaliar os níveis de contaminação por N-metilcarbamatos: aldicarbe, aldicarbe sulfona, metomil, carbofurano, 3-hidroxicarbofurano e carbaril nas águas superficiais da referida represa e seus impactos na saúde. Amostras de água foram coletadas, mensalmente em 7 pontos e foram utilizadas garrafas de vidro âmbar previamente esterilizadas com ácido nítrico e detergente, e enxaguadas várias vezes com água destilada. A avaliação dos níveis destes compostos em amostra de água foi através de extração em fase sólida e cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta visível (CLAE/UV-VIS) e confirmadas por Cromatografia Líquida com detector de espectrometria de massa do tipo triploquadruplo (LC/MS/MS). Como controle negativo foram utilizadas amostras de água da nascente do rio Machado localizado na região, mas em área distante, sem terras cultivadas ao redor. Os resultados das análises mostraram-se concentrações abaixo dos limites estabelecidos pela legislação brasileira e internacional. Estes resultados diferem entre os pontos com concentração entre 0,1 a 48,8 ngL<sup>-1</sup> para N-metilcarbamatos individuais. Por outro lado a somatória de todos em cada ponto variou de 0,24ngL<sup>-1</sup> a 314ngL<sup>-1</sup>. É importante sugerir que além da utilização recente dos carbamatos, o regime de uso, fatores climatológicos, propriedades do solo e agrotóxicos foram relevantes para a detecção. Ainda que as amostras tenham apresentado valores dentro de limites aceitáveis o monitoramento revela níveis de resíduos nas águas superficiais e sugerir a de peixes e sedimento o que tornaria sob risco o meio ambiente e a população que utiliza a represa nos locais de estudo.





***ABSTRACT***

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100

**Title: Monitoring of the levels of N-Metilcarbmates and its impacts in the health in the waters of lake Furnas – Brazil**

Key-words: water analysis; environmental monitoring; environment contamination; contamination

The present study was accomplished in the south of Minas Gerais in the waters of the lake of Furnas from october of 2003 to march of 2004. It represents important spring water for 34 (thirty four) cities it is located in an area of expressive production of coffee, potatoes, sugar-cane and bean. Therefore, the lake can be subject to receive several types of residues among which include pesticides, having its water used, without treatment, for the population that lives its margins, and after treatment for the resident population in the urban areas. This study has for objective to evaluate the levels of contamination for N-Metilcarbmates: aldicarb, aldicarb sulfone, methomyl, carbofuran, 3-OH-carbofuran and carbaryl in the superficial waters of the referred lake and its impacts in the health. Samples water were collected monthly in 7 points of lake were used bottles of glass previously sterilized with acid nitric and detergents, and rinsed several times with distilled water. The evaluation of the levels of these components in sample of water was get through solid-phase extraction was employed in sample preparation. Reversed-phase High-Performance Liquid Chromatography (HPLC), with 220 nm UV detection, was used separation and quantification of the pesticides. The results obtained for confirmed by Liquid Chromatography – Mass Spectrometer. As negative control was used samples of water collected in the spring of river Machado located in the same area, but in distant area, without land cultivated from one side to the other. The results of the analyses concentrations were shown below the established limits by the Brazilian and International legislation. These results differ among the points with concentration among 0,1 to 48,8ngL<sup>-1</sup> in the event of individual N-Metilcarbmates. On the other hand the sum of all in each point varied from 0,24ngL<sup>-1</sup> to 314ngL<sup>-1</sup>. It is important to suggest that besides the recent use of the N-Metilcarbmates, the regimen of use, factors climatological, properties of the ground and pesticides are important for detection. Although the samples have presented values inside of acceptable limits the monitoring reveal of the indicator of alarm of contamination levels of the superficial waters and suggest that fishes and sediments that

would turn under risk the environment and population that it uses the lake in the study places.



## ***1 - INTRODUÇÃO***

100  
101  
102  
103  
104  
105  
106  
107  
108  
109  
110  
111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130  
131  
132  
133  
134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141  
142  
143  
144  
145  
146  
147  
148  
149  
150  
151  
152  
153  
154  
155  
156  
157  
158  
159  
160  
161  
162  
163  
164  
165  
166  
167  
168  
169  
170  
171  
172  
173  
174  
175  
176  
177  
178  
179  
180  
181  
182  
183  
184  
185  
186  
187  
188  
189  
190  
191  
192  
193  
194  
195  
196  
197  
198  
199  
200

## **1.1 - Considerações gerais**

### **1.1.1 - O paradigma para o novo século – reflexão sobre o estabelecimento de prioridades para a gestão dos recursos hídricos**

A água, componente integrado ao sistema global, vem sendo fortemente alterada com as mudanças demográficas, pela velocidade e a extensão da globalização e o desenvolvimento sócio-econômico impulsionado pelo avanço tecnológico. Esses fatores têm sido observados como preponderantes para o aumento da demanda sobre os recursos hídricos, refletindo na escassez e deterioração dos mananciais. Dessa forma, a água passou a ser uma preocupação crescente não apenas no que se refere à quantidade disponível, mas, principalmente, em relação à sua qualidade acarretando prejuízos e restrições nos seus múltiplos usos (SILVA e PRUSKI, 1997).

O Brasil é um país com elevada disponibilidade de recursos hídricos, com cerca de 257.790m<sup>3</sup>/s escoando pelos rios e um volume armazenado de água subterrânea de ordem de 58.000 km<sup>3</sup>, resultante da precipitação de 1.954mm/ano, dos quais 1.195mm correspondem a evapotranspiração e 759mm restante constituem a parcela do deflúvio superficial anual e percolação para os aquíferos (ANA, 2002).

Com a publicação da Lei nº 9.433, em 8/01/97, o Brasil, ingressou no rol dos países que têm um marco legal específico para a gestão dos recursos hídricos. Fruto de anos de discussão, englobando conceitos mais modernos e que tiveram aplicação prática eficaz em vários países do mundo. Entre os pontos de destaque está a adoção da bacia hidrográfica como unidade de planejamento; os usos múltiplos sem hegemonia, em princípio, para qualquer setor usuário da água; o reconhecimento desta como bem finito, de valor econômico e a gestão participativa e descentralizada (FREITAS, 1999).

O modelo proposto fornece um protocolo de aplicação de critérios a cada um dos efeitos sócio-ambientais relacionados com os recursos hídricos numa bacia hidrográfica, e cada um dos fatores, definidos como estratégicos para a implantação da gestão, nessa mesma bacia. O processo inicia-se com a aplicação de critérios padronizados a cada um dos efeitos sócio-ambientais relacionados com os recursos hídricos mais comumente detectados nas bacias hidrográficas, independente do domínio de suas águas,

denominados hidro-ambientais. Entre os efeitos hidro-ambientais mais comuns estão a escassez, poluição, inundação, conflito e proteção de ecossistemas naturais, sendo que os quatro primeiros são adversos e, o último, benéfico.

GARRIDO (2000), destaca que a conservação ambiental exige uma gestão integrada dos recursos hídricos o que significa o estabelecimento de prioridades entre os usos, a definição de limites sócio-ambientais para o aproveitamento de cada bacia hidrográfica, a fixação de metas de qualidade e recuperação dos corpos hídricos e a elaboração de planos de conservação e uso racional. A busca por novas fontes, tecnologias e formas de uso mais eficientes da energia, com o intuito de reduzir a pressão sobre os recursos hídricos, também deve ser considerada uma prioridade.

### **1.1.2 - Situação dos recursos hídricos no Brasil - importância da água em termos sociais, econômicos e de saúde pública**

Dados oficiais do Instituto Brasileiro de Meio Ambiente (IBAMA) - SISAGUA possui 3.129 rios e 7.226 estações cadastradas, das quais apenas 1.729 realizam monitoramento de qualidade de água, distribuídas entre as bacias hidrográficas, com 148 laboratórios de análises ambientais distribuídos em 18 estados. No presente momento, o monitoramento, em grande parte, está sob a gerência da Agência Nacional de Águas (ANA) e concentra-se na bacia hidrográfica do Paraná e uma das instituições participantes é a Fundação do Estado do Meio Ambiente - FEAM/MG, com 52 estações.

Hoje, existem esforços por parte de alguns estados com objetivo de manter uma rede de monitoramento, contudo, esses esforços são independentes, necessitando de haver integração de método, parâmetros analisados, frequência de amostragem e coleta entre as várias redes de qualidade.

No Brasil, os recursos hídricos estão distribuídos em maior quantidade nas regiões onde existe menor concentração populacional, Tabela 1. Com distribuição desigual dos mananciais, justamente às áreas de maior demanda por água – sejam porque concentram grandes contingentes populacionais ou intensa atividade econômica – têm grande parte de seus recursos hídricos comprometidos pela poluição de origem doméstica e/ou industrial e agrícola (SILVA e PRUSKI, 1997).

**Tabela 1 - Potencial hídrico brasileiro e concentração populacional segundo as regiões.**

<b>Regiões Brasileiras</b>	<b>Potencialidades das águas superficiais (%)</b>	<b>População (%)</b>	<b>Quantidade de água para atendimento da população (%)</b>
Norte/Centro-Oeste	89	14,5	9,2
Nordeste/Sul/Sudeste	11	85,5	90,8

SILVA E PRUSKI, 1997

Segundo o dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a população urbana aumentou 163% em 30 anos, passando de 52 milhões de pessoas em 1970 para 137 milhões em 2000 e o nível de abastecimento de água dos domicílios ligados à rede cresceu de 60% para 86%. Quase 7 milhões de pessoas (4%), que residem em cidades, ainda não têm acesso à água através de rede e ainda utilizam água de poço ou nascente. O decréscimo da população rural para 18,8% e o aumento de concentração da população urbana de 81,2 % e esgotamento sanitário, fazem com que os grandes centros urbanos estejam enfrentando sérios problemas de disponibilidade de água para o abastecimento público, Tabela 2, (IBGE, 2000).

**Tabela 2 - Distribuição por regiões brasileiras de déficits em abastecimento de água e esgotamento sanitário.**

Região	Nº de domicílios	Abastecimento de água	Esgotamento sanitário:
		Déficit (%)	rede e fossa séptica Déficit (%)
Norte	2.809.912	51,99	64,38
Nordeste	11.401.385	33,61	62,05
Sudeste	20.224.269	11,67	17,67
Sul	7.205.057	19,94	36,22
Centro-Oeste	3.154.478	26,81	59,21
Brasil	44.795.101	22,18	37,80

Fonte: Censo 2000, IBGE

Na região Sudeste, que abriga 45% dos domicílios do País, as internações hospitalares provocadas por doenças relacionadas com ausência ou insuficiência de saneamento representam 21% do total, e os déficits de água é 12% e esgoto de 18%.

Independente das disparidades, o crescimento econômico e a diminuição da pobreza, definidos como prioridades das políticas públicas, pressupõem a universalização do acesso à água potável e ao saneamento básico, o que justifica plenamente a necessidade da racionalização de seu uso, já antevendo à multiplicação de conflitos pela água e a elevação do seu valor.

## **1.2 - Potencialidades e situação dos recursos hídricos em Minas Gerais**

O Estado de Minas Gerais pertence à região Sudeste – a mais desenvolvida economicamente do país, e sua importância histórica, política, cultural e econômica o coloca como segundo maior parque industrial do País, com 853 municípios distribuídos numa área de 59600 km<sup>2</sup> e uma população de 16 milhões de habitantes.

É um estado tradicional na atividade agropecuária, mineração, sendo o maior produtor de leite, café e detém o segundo maior rebanho bovino. Destaca-se na produção nacional de milho, soja, batata, ovos, tomate, frutas e hortaliças. É principal estado reflorestador do país, com uma área de 2 milhões de hectares e uma produção de 9 milhões de metros cúbicos de carvão de florestas plantadas.

De acordo com o Sistema de Informação de Recursos Hídricos, Minas Gerais, possui 14 bacias hidrográficas que são responsáveis pelo abastecimento dos demais estados do Sudeste e de 4 estados do Nordeste. Nas regiões sul e sudoeste do estado, localizam-se as nascentes dos principais rios, São Francisco, Doce, Paraíba do Sul e Grande, de grande importância na economia mineira no que se refere ao abastecimento, irrigação, navegação, geração de energia, pesca e lazer.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente, através da Resolução CONAMA 20/86, estabeleceu as concentrações máximas permitidas para os agrotóxicos nas águas doces destinadas ao abastecimento doméstico. Neste documento, as águas são classificadas

em: a) *Classe Especial* – águas destinadas: ao abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção; à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; b) *Classe 1* – águas destinadas: ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho); à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolveram rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; à criação natural e/ou intensiva (aqüicultura) de espécies destinadas à alimentação humana; d) *Classe 3* – águas destinadas: ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional; à irrigação de cultura arbóreas, cerealíferas e forrageiras; à dessedentação de animais; têm-se ainda a Classe 4 usos menos exigentes e a classificação para águas salobras e salinas. No entanto, a legislação não contempla a maioria dos agrotóxicos em uso atualmente, como exemplo inseticidas piretróides, e a maioria dos herbicidas.

Em 1996, foi firmado convênio entre Ministério do Meio Ambiente/Secretaria de Recursos Hídricos/Secretaria do Estado e Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável – SEMAD/Fundação Estadual do Meio Ambiente – FEAM, para execução do Projeto Águas de Minas, objetivando a implantação do sistema de monitoramento físico-químico e bacteriológico da qualidade das águas superficiais das principais bacias hidrográficas de Minas Gerais.

Desde o final de 1999, o Governo do Estado de Minas Gerais, por intermédio do Conselho Estadual de Recursos Hídricos, também destina recursos para o monitoramento, e o Instituto Mineiro de Gestão de Águas – IGAM passou a integrar a coordenação do Projeto Águas de Minas. A rede de monitoramento consta de 242 estações de coleta.

Com a colaboração da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC), as atividades de amostragem e coleta e análises laboratoriais são executadas com uma frequência trimestral. Os dados são tratados em programas específicos e utilizados na elaboração de Relatórios de Qualidade de Água baseados nos parâmetros do IQA – Índice de Qualidade de Água da NSF – *National Sanitation Foundation* – USA (pH, OD, Coliformes fecais, DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), NO<sub>2</sub>, fosfato, temperatura, turbidez e sólidos totais). Para o cálculo do IQA é utilizado um software

desenvolvido pelo CETEC o qual determina que os valores do índice variam entre 0 a 100, conforme especificado, Tabela 3. Assim definido, o IQA reflete a interferência por esgotos sanitários e outros materiais orgânicos, nutrientes e sólidos.

**Tabela 3** - Os valores padrões do Índice de Qualidade de Águas (IQA) para determinar a presença de esgotos sanitários e outros materiais orgânicos, nutrientes e sólidos na água.

Nível de qualidade	Faixa
Excelente	$90 < IQA \leq 100$
Bom	$70 < IQA \leq 90$
Médio	$50 < IQA \leq 70$
Ruim	$25 < IQA \leq 50$
Muito ruim	$0 \leq IQA \leq 25$

www.igam.mg.gov.br

Em função das concentrações observadas, a contaminação é caracterizada como Baixa, Média ou Alta. A contaminação por tóxicos é avaliada considerando-se os limites de classe definidos pelo Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) na deliberação normativa nº10/86, Tabela 4. A denominação Baixa refere-se à ocorrência de concentrações iguais ou inferiores a 1, 2 vezes os limites de classe de enquadramento do trecho do curso de d'água onde se localiza a estação de amostragem. A Média refere-se a faixa de concentração entre 1,2 a 2,0 vezes os limites mencionados, enquanto que a contaminação Alta refere-se às concentrações superiores ao dobro dos limites.

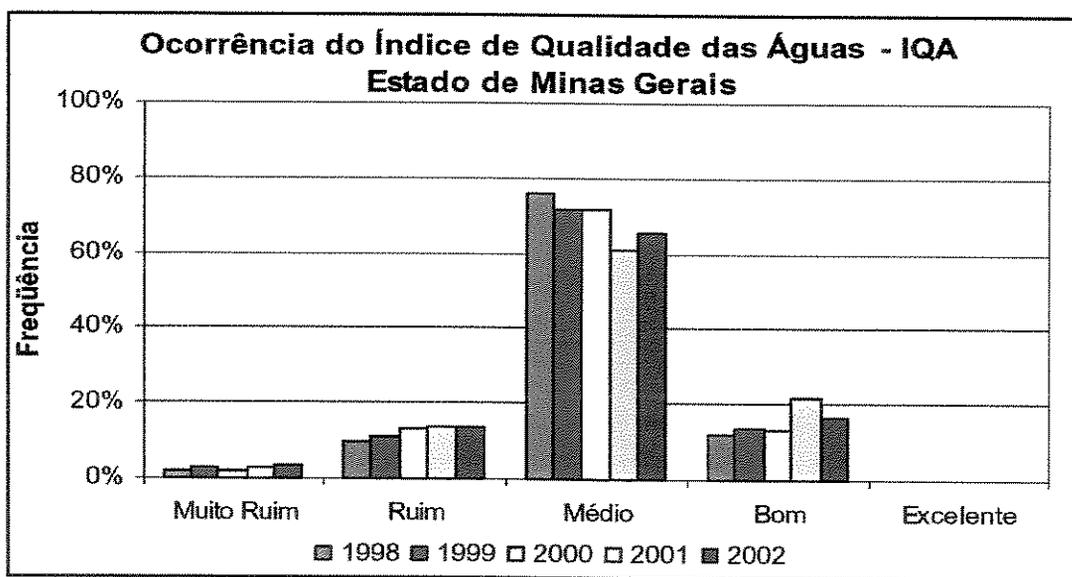
**Tabela 4** - Caracterização da contaminação em função das concentrações observadas.

Contaminação	Concentração em relação à classe de enquadramento
Baixa	Concentração $\leq 1,2.P$
Média	$1,2.P < \text{concentração} \leq 2.P$
Alta	Concentração $> 2.P$

P = limite de classe definido na Deliberação Normativa COPAM, Nº 10/86

A contaminação por tóxicos é avaliada considerando-se os seguintes parâmetros: amônia, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cianetos, cobre, cromo hexavalente, índice de fenóis, mercúrio, nitritos, nitratos e zinco.

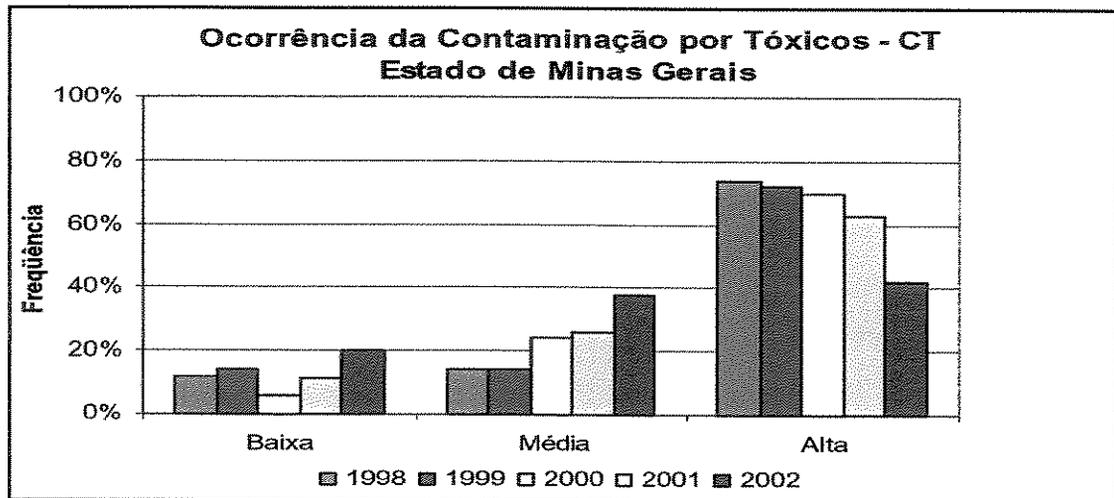
Conforme a Figura 1, pode-se observar que os cursos d'água do estado de Minas Gerais se mantêm com valores de IQA médio. A análise comparativa da distribuição dos valores médios anuais de IQA demonstra que não houve variação significativa das condições de qualidade das águas ao longo desses cinco anos. Com relação ao ano de 2001, observa-se um aumento na ocorrência do IQA bom, estando este situado, em torno de 22% das ocorrências totais. As faixas de qualidade muito ruim e ruim foram observadas em cerca de 3 e 13%, respectivamente, dos pontos monitorados em todo o estado.



www.igam.mg.gov.br

**Figura 1** - Evolução temporal dos dados de qualidade das águas de acordo com o Índice de Qualidade das Águas no estado de Minas Gerais, 2002.

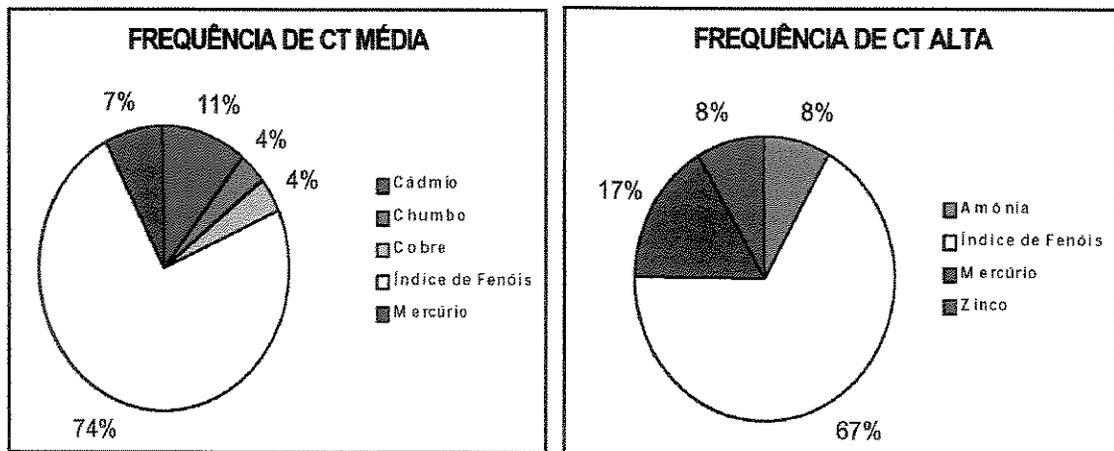
Considerando os dados da Figura 2, verificou a predominância de alta contaminação por tóxicos como alumínio, amônia, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cianetos, cobre, cromo hexavalente, índice de fenóis, mercúrio, zinco, nitritos, nitratos.



WWW.igam.mg.gov.br

**Figura 2** - Evolução temporal dos dados de qualidade das águas em relação à contaminação por tóxicos no estado de Minas Gerais, 2002.

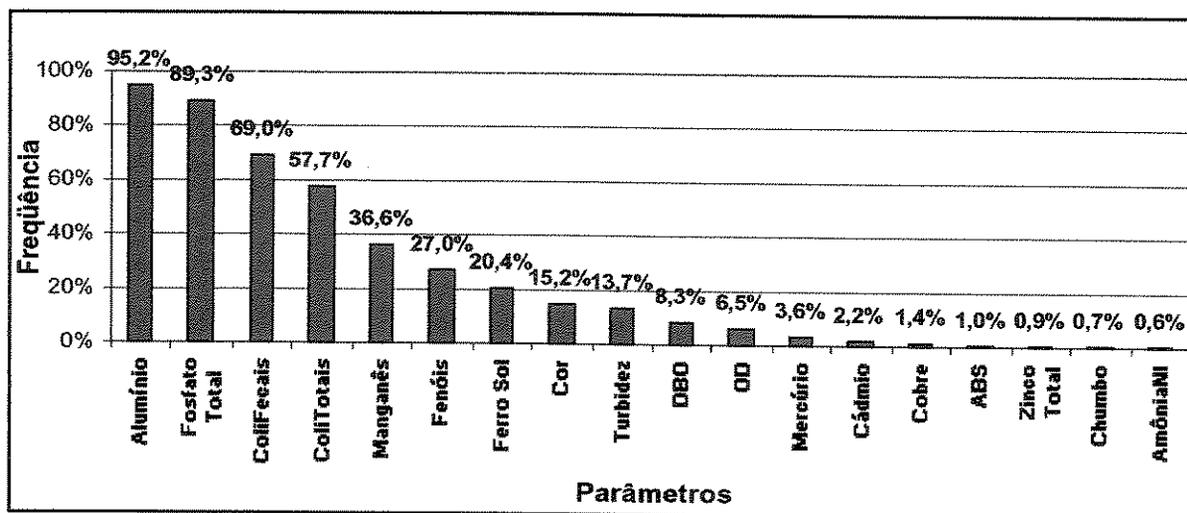
Os resultados dos parâmetros de contaminação apresentados pelo IGAM contribuem para conhecer e acompanhar as condições de qualidade (Figuras 3 e 4) das águas superficiais para divulgação aos usuários, fornecer subsídios para a efetivação do enquadramento dos corpos de água e para o planejamento dos Recursos Hídricos em geral, fornecer subsídios para o planejamento das ações de controle ambiental e verificar a efetividade das ações de controle implantadas.



www.igam.mg.org.br

**Figura 3** - Frequência da ocorrência de parâmetros avaliados e responsáveis pela contaminação por tóxicos considerada alta e média na bacia hidrográfica, Rio Grande, 2002.

Pode-se observar que, das análises totais realizadas, as determinações de alumínio se destacou em maior quantidade seguido do fosfato (Figura 4).



www.igam.mg.org.br

Figura 4 - Ocorrência de parâmetros de metais acima dos limites da legislação, Rio Grande, 2002.

### 1.2.1 - A Represa de Furnas – objeto de conflito nos recursos hídricos de Minas Gerais

A Bacia Hidrográfica do Rio Grande situa-se na região Sudeste do Brasil, predominantemente no Sul de Minas Gerais, com pequena porção no Estado de São Paulo, na região da Serra da Mantiqueira. A Tabela 5 mostra a caracterização geral da Bacia do Rio Grande, com os principais rios: Grande, Aiuruoca, Baependi, Das Mortes, Machado, Peixe, Grande, Ingaí, Jacaré, Lambari, Muzambo, Santana, Santana, São Francisco, São João, Sapucaí, Turvo Grande, Uberaba e Verde.

Tabela 5 - Caracterização geral da Bacia do Rio Grande.

Área de drenagem	86.400 km <sup>2</sup>
Municípios com sede na bacia	206 municípios
População (IBGE, 2000)	2.733.472 urbana
	663.993 rural
Outorgas superficiais 2001	1,69 m <sup>3</sup> /s
Outorgas subterrâneas 2001	1.129,55 m <sup>3</sup> /h

www.hidricos.mg.gov.br/in-bacia

Quanto aos usos do solo as atividades econômicas variam de acordo com a sub-bacia: garimpo de ouro, exploração de calcário, indústrias metalúrgicas, alimentícias, químicas e fertilizantes. Os usos da água são diversificados que incluem abastecimento doméstico, industrial, irrigação, diluição de agrotóxicos, dessedentação de animais, geração de energia elétrica, pesca, piscicultura, recreação e paisagismo.

O reservatório tem cerca de 1.500 km<sup>2</sup> de superfície em sua cota máxima (768 m – nível máximo normal de operação) e perímetro de 3.500km, banhando 34 municípios, com população de 800.000 habitantes. O enchimento do reservatório ocorreu em 1963, quando do início da operação da usina hidrelétrica de Furnas. O projeto de aproveitamento prevê uma oscilação de dezoito metros do nível da água no reservatório, da cota 768 m – nível máximo normal de operação. A operação do volume útil de 15 x 10<sup>9</sup> m<sup>3</sup> (quinze bilhões de metros cúbicos) previa regularização plurianual.

A região de atuação do Lago de Furnas compreende o Distrito Federal e os Estados de São Paulo, Minas Gerais, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Goiás e Tocantins, onde vive atualmente metade da população brasileira consumindo 66% da energia elétrica produzida no País, e onde se situam 67% da produção industrial. O Sistema FURNAS é composto por nove usinas hidrelétricas, duas termelétricas e 41 subestações e 18000 km de linhas de transmissão.

### **1.2.2 - Impactos ambientais na Represa de Furnas**

A Represa de Furnas, resultado de um projeto de aproveitamento hidrelétrico do Rio Grande foi, a sua época, fator decisivo para o desenvolvimento econômico, calcado na atividade industrial do Estado de São Paulo. Este projeto resultou no súbito empobrecimento da população das cidades do Sul de Minas, atingidas pelas desapropriações. Tal população tinha a pecuária leiteira como forte componente, a principal, fonte de renda da atividade agrícola. O impacto decorrente da implantação do lago de Furnas na região foi muito negativo para a economia local, quer pela perda da fonte de alimento para o gado no período da entressafra, quer pelos baixos valores das indenizações pagas aos proprietários das terras inundadas.

Passadas quase quatro décadas, com o crescimento da atividade agrícola cafeeira, a região vem se recompondo do trauma sofrido. Nota-se uma crescente utilização do lago de Furnas em atividades como irrigação, pesca, lazer e turismo.

Segundo a Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural (EMATER), a pesca, como usualmente ocorre, é um dos principais usos que se faz do reservatório. Ao contrário do distanciamento da população face aos impactos negativos produzidos inicialmente, o reservatório de Furnas tem hoje, cadastrados, cerca de 5.000 pescadores profissionais nas colônias das cidades de Alfenas e Formiga. A pesca amadora tem sido o principal atrativo para o lazer e para o turismo na região. A empresa Furnas Centrais Elétricas, no sentido de apoiar a pesca na represa, tem um programa de repovoamento do Lago com estações de piscicultura.

O turismo vem se desenvolvendo com maior velocidade em função da duplicação da rodovia Fernão Dias, facilitando o acesso à Região dos Lagos, tanto para Belo Horizonte como para São Paulo, dois importantes mercados. Investimentos importantes ocorreram na região, alguns financiados pelo Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social – BNDES, através do Banco de Desenvolvimento de Minas Gerais – BDMG, que criou linha especial para financiar pequenos empreendimentos turísticos.

O Governo de Minas contratou, por volta de 1995, uma empresa de consultoria espanhola para um estudo de planejamento do turismo no Lago de Furnas. Esse estudo permitiu identificar um potencial de cerca de 4.000.000 milhões de visitantes por ano para a região, o que poderia gerar uma renda de US\$ 450.000.000,00 (quatrocentos e cinquenta milhões de dólares) anualmente. O estudo aponta a necessidade de estarem disponíveis condições adequadas de infra-estrutura turística, a partir de investimentos do Estado em rodovias e energia elétrica, e da iniciativa privada, em acomodações e instalações de lazer para o turista. Outras condições indicadas no estudo como fundamentais para o desenvolvimento do turismo na região é a manutenção da qualidade e dos níveis de água na Represa de Furnas (BNDES, 1998).

A navegação na região visa a complementar o sistema viário e não se têm dados para avaliar a importância socioeconômica desta atividade no lago.

O setor de saneamento básico utiliza-se das águas superficiais para o abastecimento da população e para o lançamento dos esgotos dos 34 municípios lindeiros.

### **1.2.3 - Segurança alimentar e irrigação - administrando os conflitos na Represa de Furnas**

O rebaixamento prolongado do nível das águas do reservatório, resultante de condições hidrológicas desfavoráveis e de redução nos investimentos do setor elétrico brasileiro, somado aos percalços na programação de entrada em operação de novas usinas (Angra II) e de linhas de transmissão, resultou em perdas significativas para os usuários das águas da represa. Estes passaram a pleitear uma cota mínima de operação da represa (762), além de recursos para tratamento dos esgotos urbanos.

As informações coletadas pela Associação dos Usuários da Represa de Furnas (ASUS), permitem avaliar os conflitos de uso das águas relatados a seguir:

Turismo: redução e correspondente perda da ocupação das unidades de hospedagem e de alimentação disponíveis na região chegou a 70%;

Agricultura: geadas nos cafezais, ocorrida em julho de 2000, reduziu em cerca de 40% a produção das plantações vizinhas ao reservatório;

Pecuária: transtornos nas propriedades lindeiras para a dessedentação do gado e necessidade de ampliação das cercas de divisa;

Pesca: redução na qualidade e na quantidade de peixes. A perda no volume de diluição agravou o problema de poluição e do oxigênio dissolvido nas águas do lago;

Saneamento básico: redução no volume de diluição piorou sensivelmente a qualidade da água, ultrapassando os limites estabelecidos para a classe II. O visível aumento da população de algas nas regiões a montante do reservatório foi concomitante à ocorrência de diversos surtos de doenças de veiculação hídrica – como hepatite tipo A e as gastroenterites – em cidades abastecidas pelo lago.

Os dados da Tabela 6 mostram o desenvolvimento das atividades em entorno do reservatório favorecidas pelo microclima que permite a proteção contra as geadas. Atualmente, dentre os trinta maiores produtores de café do Sul de Minas, 17 situam-se no entorno do Lago de Furnas. O café situa-se entre as atividades econômicas a mais importantes da região, representando 44% do agronegócio e 11,8% do total do Estado, gerando renda e empregos (FEAM, 2003).

**Tabela 6 - Principais atividades econômicas na região do sul de Minas Gerais (2002).**

<b>Produtos</b>	<b>Ranking</b>	<b>% da produção nacional</b>
Café em coco	1º	45,2
Batata inglesa	1º	32,6
Rebano bovino	2º	12,0
Feijão	2º	15,9

Faemg=Federação da Agricultura e Pecuária de Minas Gerais-2002

A Tabela 7 apresenta a produção da Ipanema, localizadas nos municípios de Alfenas e Machado, no coração do Sul de Minas Gerais, região tradicionalmente reconhecida pela qualidade de seus cafés. Localizada às margens da Represa de Furnas esta região possui clima subtropical ameno, excelente condição para a cultura do café. Considerada uma das maiores empresas produtoras de café do mundo, a produção média anual supera a de muitos países produtores. Sua infra-estrutura, localizada em dois centros de benefício (Fazenda Capoeirinha e Fazenda Conquista) tem capacidade para preparar 140.000 sacas/ano (IPANEMA, 2003).

**Tabela 7 - Produção, produtividade cultivadas pela Ipanema.**

<b>Ano</b>	<b>1998</b>	<b>1999</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>
Produção	111.000	86.000	71.000	48.000	113.098	85.000*
Produtividade média - 4 anos (em saca/ha)	28	33	31	33	31	30

[www.fazendaipanema.com.br](http://www.fazendaipanema.com.br) \*previsão

Dados do Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada – USP/Esalq, (2003), sul de Minas Gerais é o maior produtor de batata do país, somando-se a produção dessa região mais a de outros tradicionais produtores, como São Paulo, Paraná, Rio Grande do Sul, têm-se 90% da produção nacional. Essa região de Minas Gerais, marcada principalmente por pequenos produtores, com nível tecnológico inferior, alcança uma produtividade média de 20 toneladas/ha. As condições climáticas locais favorecem a produção o ano todo, inclusive durante a safra das águas, quando a região se destaca como principal abastecedora do mercado interno.

A base essencial deste avanço, dentre outros fatores, foi à prática da irrigação, mostrada na Tabela 8, que hoje ocorre em cerca de 270 milhões de hectares no planeta (3,1 milhões de hectares no Brasil) e é responsável por 40% da produção total agrícola. A face de apoio da agricultura irrigada à produção alimentar sustentável, com o uso de menores quantidades de água, leva a observar a evolução do sub-setor no País e as alternativas, do ponto de vista instrumental, das políticas públicas e da evolução humana (CHRISTOFIDIS, 1999).

**Tabela 8 - Água ou recurso hídricos renováveis.**

Descrição	1990		2000		2010		2025	
	Km <sup>3</sup>	%						
Abastecimento	321	9,0	386	9,8	464	10,6	645	12,43
Uso agrícola	2.412	67,4	2.595	66,6	2.792	64,0	3.162	61,00
Uso industrial	681	19,0	748	19,0	863	19,8	1.106	21,30
Efetivamente consumida		60,5		59,7		58,5		55,50

Christofidis, D., 1999

No que se refere ao impacto ambiental da irrigação deve-se conjugar esforços para obtenção de dados capazes de permitir a quantificação das variáveis que indicam os impactos derivados da inadequação dos métodos ou do próprio uso da irrigação, quais sejam: modificação do meio ambiente, consumo exagerado de água, contaminação dos

recursos hídricos, salinização do solo nas regiões semi-áridas, erosão dos solos, assoreamento dos corpos d'água, falta de controle no uso de fertilizantes e biocidas e problemas de saúde pública, como por exemplo contaminação dos mananciais de uso para abastecimento doméstico que muitas vezes é contaminado por esses ingredientes ativos.

Os levantamentos da situação da irrigação, Tabela 9, por vários métodos indicam que na região sudeste, Minas Gerais é o estado com superfície (total de 303.956 hectare de área irrigada por diferentes métodos de irrigação) no ano de 2000.

**Tabela 9 - Áreas irrigadas pelos diferentes métodos de irrigação: Brasil, região sudeste (99/2000).**

Método	Área irrigada por método (ha)					
	Região	Superfície	Aspersão Convencional	Pivô Central	Localizada	Total
Brasil		599.662	594.299	666.102	261.664	3.156.079
Sudeste		241.079	246.135	354.580	80.278	922.072
Minas Gerais		107.881	73.535	87.950	34.590	303.956
Espírito Santo		12.200	36.950	12.060	8.236	69.446
Rio de Janeiro		43.108	31.440	210	5.442	80.200
São Paulo		77.890	104.210	254.360	32.010	468.470

CHISTOFIDIS, 1999.

Sendo a agricultura a atividade que mais demanda consumo de água, é importante que se monitore e avalie regularmente a qualidade das águas que são escoadas dessas áreas irrigadas, uma vez que em sua dinâmica elas retornam aos lençóis d'água pelo escoamento superficial e sub-superficial. Neste sentido a definição dos indicadores de sustentabilidade para essa atividade busca ampliar ao máximo as possibilidades de identificar variáveis essenciais à esta tarefa (AGENDA XXI, 1992).

Além da contaminação das águas há outro problema complexo que é a dos alimentos. A complexidade se dá por vários fatores. Imagine-se a quantidade de alimentos cultivados no planeta, a quantidade de pesticidas disponíveis no mercado para cada uma destas culturas e a possível combinação de produto ou mistura (como também é conhecida e amplamente utilizada na agricultura) realizada nas várias partes do mundo. Imagine-se ainda que muitos dos ingredientes ativos que constituem os pesticidas são combinados com outros produtos químicos chamados de ‘inertes’.

Para explicitar a complexidade do problema há um grande uso de misturas de agrotóxicos, ou seja, o agricultor mistura dois ou mais agrotóxicos dando origem a um novo produto, que nem sempre é analisado pelas agências de regulação, e muito menos realizadas pesquisas para efeito de detecção de resíduos nos alimentos. Portanto, à lista dos inúmeros agrotóxicos disponíveis no mercado, deve-se acrescentar um número incontável de misturas destes produtos que deveriam ser analisados para se saber o grau de contaminação dos alimentos.

Associado a este fato o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos, realizado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA - (2002), atende as questões de segurança alimentar, sob o ponto de vista do uso de agrotóxicos no processo de produção agrícola e a conseqüente contaminação dos alimentos, alvo de constante preocupação no âmbito da saúde pública.

### **1.3 - Indicadores de sustentabilidade para o monitoramento e gestão da Represa de Furnas**

O uso de indicadores de sustentabilidade para a gestão de recursos hídricos representa uma nova direção do desenvolvimento, pois eles facilitarão a construção de um sistema de informação que possibilite a integração de diversos aspectos das atividades econômicas com os ecológicos e permitirão a produção de estatísticas facilitadoras da interpretação da dinâmica do processo de monitoramento e de avaliação da sustentabilidade do modelo econômico adotado.

No que se refere à promoção do desenvolvimento agrícola e rural sustentável, abordado no capítulo 14, da Agenda 21 da Comissão para o Desenvolvimento Sustentável (CDS), os principais indicadores são os que investigam o uso de agrotóxicos, de fertilizantes, o percentual de terras aráveis com irrigação, o uso de energia na agricultura, à quantidade de terra aráveis *per capita* e inclusive a educação agrícola. O monitoramento dessas variáveis é importante devido à percolação dessas substâncias tóxicas para os rios, lagos e lençol freático, que alteram a qualidade das águas.

A poluição das águas por substâncias químicas é um fator de risco para a saúde humana. Dentre os principais contaminantes químicos os agrotóxicos, metais pesados e compostos orgânicos. A origem desses contaminantes pode ser pelas atividades agrícolas, industriais e de mineração. Além disso, o desgaste e uso de materiais metálicos podem aumentar o teor de alguns metais pesados na água distribuída à população. A exposição a estes agentes químicos pode gerar uma grande diversidade de doenças, que, no entanto, são difícil detecção e registro pelos sistemas de informação em saúde existentes. A ocorrência de intoxicações através do consumo de água é, em geral, rara, com grande período de latência e com sinais e sintomas difusos, o que dificulta sua captação.

Segundo dados fornecidos pelo Sindicato Nacional da Indústria de Defensivos Agrícolas –SINDAG-, em 2001 o Brasil consumiu 328.413 toneladas de produtos formulados, correspondendo a 151.523 toneladas de ingredientes ativos. Desta forma, considerando-se o consumo em dez países que representam 70% do mercado mundial de agrotóxicos, o Brasil aparece em 7º lugar no “ ranking”. O emprego de agrotóxicos nos estados de São Paulo, Paraná e Minas Gerais representam atualmente 50% do total utilizado no País.

O uso de agrotóxicos é diversificado segundo as áreas de interesse em sua aplicação, sendo a mais importante à área agrícola e, em seguida, a área de saúde pública (controle de vetores), especialmente nos países em desenvolvimento. Além disso, a utilização destes compostos na pecuária não é computada nas estatísticas por não serem normalmente percebidos ou considerados como agrotóxicos.

Como forma de subsidiar a própria manutenção da qualidade e disponibilidade de água é necessário, também que outros fatores, ou temas sejam alvo de ações paralelas para a proteção, como por exemplo, a atmosfera, as atividades de produção que consomem água e o controle da poluição ambiental.

### **1.3.1 - Os N-Metilcarbamatos e metabólitos como indicadores de sustentabilidade na Represa de Furnas**

O amplo uso de carbamatos na agricultura estabelece o interesse sobre o estudo de possível poluição de águas de abastecimento e solos. Por estas razões, tem sido enfatizada a necessidade de serem estabelecidos métodos de detecção de resíduos de agrotóxicos no alimento, água, solo e fluidos biológicos.

A utilização excessiva e indiscriminada citada anteriormente se reflete nos índices extremamente elevados de envenenamento humanos e, freqüentemente, há registros de morte associados a estas intoxicações. De fato, não há compostos completamente seguro. Porém, tais compostos poderiam e deveriam ser usados de forma racional, segura ou seletiva, com baixo nível de risco para a saúde ambiental e humana. Com respeito às normas de segurança, conhecimentos insuficientes sobre os perigos dos agrotóxicos, a livre comercialização de produtos altamente tóxicos e a grande pressão comercial das empresas distribuidoras e produtoras, constituem as principais causas que agravam este quadro.

Em grande parte, estes elementos são favorecidos pela falta de informação e/ou fiscalização aliada a culpabilização dos trabalhadores, tornando assim, a utilização de agrotóxicos um dos maiores problemas de saúde pública no meio rural, principalmente nos países em desenvolvimento (PIMENTEL, 1996).

Estimativas mundiais apresentadas pela World Health Organization (WHO, 1989) indicam que o uso de agrotóxicos provoca cerca de 3 milhões de casos de intoxicação aguda, que desencadeiam aproximadamente 220.000 mortes. Dentre tais substâncias químicas, a maioria dos casos de intoxicação é causada por pesticidas anticolinesterásico, pelas diversas razões anteriormente descritas. O uso intensivo nos países em desenvolvimento, inclusive no Brasil, tem sido responsável por um grande número de mortes e intoxicações em trabalhadores rurais.

Dados oficiais (IBGE1995) demonstram que no Brasil, aproximadamente 23.000.000 pessoas são expostas aos agrotóxicos nas atividades laborais e aproximadamente 3.000.000 utilizam estas substâncias químicas regularmente. Acredita-se que aproximadamente 150.000 casos de envenenamento acontecem anualmente no Brasil que resultam em 3.000 a 4.000 mortes.

De acordo com Sistema de Informações Tóxico-Farmacológicas –SINITOX (2001) os números de casos registrados de intoxicação humana por agentes tóxicos, entre os quais os agrotóxicos contribuíram com um valor total de 2.811 casos na região sudeste em 2001.

A inclusão dos N-Metilcarbamatos e metabólitos para análise se baseia no uso intensivo em uma variedade de culturas existente na região como café, feijão, batata, milho e cana-de-açúcar justificando o seu potencial significado para o meio ambiente e saúde pública.

As condições da qualidade da água da Represa de Furnas podem sugerir as condições da água de abastecimento urbano como a de uso rural podem vir apresentar resíduos de agrotóxicos que são tipicamente usados com alta intensidade e frequência no local de estudo.

### **1.3.2 - Aspectos Toxicológicos dos N-Metilcarbamatos e metabólitos**

Segundo Henao e Corey (1986) “resíduo de agrotóxico” é definido como compostos ou mistura de compostos remanescentes ou existentes em alimentos ou no meio ambiente, decorrente do uso ou da presença de agrotóxicos e afins, inclusive quaisquer derivados específicos, como produtos de conversão e de degradação, produtos de degradação, produtos de reação e impurezas consideradas de importância toxicológica e ambiental. Variedade de agentes que podem ser classificados com base no padrão de uso (desfolhantes, repelentes, dessecantes, etc.), no organismo alvo (inseticidas, herbicidas, acaricidas, etc.), na estrutura química (piretróides, atrazinas, organofosforados, organoclorados, etc.), no mecanismo tóxico de ação (anticolinesterásicos, anticoagulantes,

etc) e na toxicidade (classe toxicológica que utiliza DL<sub>50</sub> oral ou dérmica de ratos como parâmetro) esta última é recomendada pela Organização Mundial de Saúde, que classifica as substâncias segundo seu grau de periculosidade.

No entanto, sobre o ponto de vista toxicológico a classificação mais importante se dá através do mecanismo de ação. Segundo esta classificação os agentes anticolinesterásicos, organofosforados e carbamatos, merecem destaque devido a sua grande utilização e alta toxicidade quando comparado a outros compostos.

Os N-Metilcarbamatos são ésteres derivados do ácido carbâmico (NH<sub>2</sub>COOH) com substituinte alifático ou aromático nos átomos de oxigênio ou nitrogênio, característica essa explorada nas análises de resíduos. Estas substâncias foram primeiramente sintetizadas na década de 30 e foram comercializadas como fungicidas. Os ésteres alifáticos possuíam baixa atividade inseticida e o interesse nesta classe permaneceu estagnado até meados dos anos 50, quando foram sintetizados potentes ésteres de aril do ácido metilcarbâmico, alcalóide anticolinesterásico extraído da planta, *Physostigma venenosum* (ECOBICHON, 1999).

Os N-Metilcarbamatos podem ser tóxicos para um amplo espectro de espécies porque os sistemas fisiológicos e/ou vias metabólicas foram, em parte, conservados durante a evolução das espécies, sendo assim semelhantes.

A absorção dos N-Metilcarbamatos (carbofurano, aldicarbe, metomil, carbaril e metabólitos) pode se dar pelas vias digestiva, pulmonar e cutânea. Entretanto, em exposições ocupacionais, ocorre em maior frequência através da derme. Seu mecanismo de ação no organismo envolve a enzima acetilcolinesterase crítica no controle da transmissão do impulso nervoso atuando sobre o neurotransmissor acetilcolina (WOLF et al., 1992; McCracken et al., 1993).

A Figura 5 apresenta a ação fisiológica da acetilcolina sintetizada sendo liberada nas sinapses nervosas interagindo com os receptores, produzindo suas respostas características: estímulo e tono dos músculos esqueléticos, estímulos geral das secreções, esvaziamento da bexiga. Ação fisiológica da acetilcolinesterase esta relacionada às regiões ativas existentes em sua superfície permitindo à interação enzima substrato, resultando da ação hidrolítica do centro esteárico, ocorrendo à transformação em colina e ácido acético.



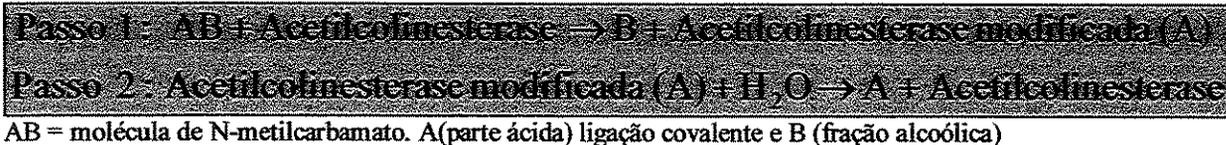
**Figura 5** - Reação química na transmissão do impulso nervoso na sinapse colinérgica.

O mecanismo tóxico de ação carbamatos mostrado na Figura 6, baseia-se na inibição da (AChE) no sistema nervoso central (SNC), periférico e das junções musculares, causando assim, uma síndrome colinérgica, derivada do acúmulo do neurotransmissor acetilcolina (RANG et al., 1995). A AChE, bem como as serino-esterases, apresentam dois sítios de interação com os substratos: um denominado sítio aniônico ou de posicionamento e outro esterásico ou catalítico. Após o posicionamento do substrato ou inibidor, ocorre a interação de grupamentos eletronegativos com o sítio catalítico. Neste instante, a enzima sofre uma modificação conformacional que promove a torção molecular destes compostos. A ligação éster, por ser a mais polar da molécula, é então rompida (FERNANDEZ et al., 1996).

Esta reação de ativação é na verdade uma reação de dessulfuração oxidativa, realizada *in vivo*, através da ação de um sistema enzimático denominado oxidases de função mista; presente na fração microsomal do tecido hepático de mamíferos (SORANNO e SULTATOS, 1992). Após sofrerem ativação hepática, estes compostos tornam-se extremamente tóxicos, apresentando, neste estado, grande afinidade pelos seus alvos no sistema nervoso periférico e central (PADILLA et al., 1994).

Após essa seqüência de reações que culminam na hidrólise do substrato, o composto eletropositivo uma vez formado é liberado no meio, ao passo que a outra molécula permanece ligada à enzima. O tempo de dissociação é superior à meia vida da enzima, o que os caracterizam como inibidores irreversíveis deste sistema enzimático (MARRS, 1993).

Em relação aos carbamatos o tempo de dissociação destes agentes é menor que a meia vida da enzima. Por esta razão tais compostos são classificados como inibidores reversíveis da AChE. O efeito anticolinesterásico dos inseticidas carbamatos é explicado pela sua configuração química semelhante a acetilcolina apresentando regiões de alta e baixa densidade eletrônica praticamente iguais.



**Figura 6** - Reação química reversível da acetilcolinesterase com a molécula carbamato.

A inibição AChE causa acúmulo de acetilcolina nos sítios sinápticos e conseqüentemente uma estimulação maciça do sistema colinérgico, resultando em todas as conseqüências sobre as transmissões nervosas, responsáveis pelo aparecimento de uma sintomatologia grave e polimorfa. No cérebro causas sensoriais, distúrbios de comportamento, incoordenação, depressão cognitiva e falência respiratória. Outras manifestações clínicas são variáveis e dependem do balanço da inibição da enzima na junção neurotransmissora colinérgica (efeito muscarínico) e na junção nervo-muscular esquelética e gânglios autônomos (efeito nicotínico), contudo para os carbamatos os efeitos muscarínicos são predominantes.

A classificação entre o mais e menos perigoso para cada agrotóxico é baseada na toxicidade e formulação do composto, é feita para o menos perigoso para os sólidos quando comparado com os líquidos. É baseada primeiramente na toxicidade aguda oral e dermal em ratos, uma vez que estas determinações são procedimentos padrões na toxicologia.

A Tabela 10 apresenta o grau de toxicidade e os valores de DL<sub>50</sub> dos N-Metil carbamatos estudados no presente trabalho. A DL<sub>50</sub> é o valor estimado da dose, em mg/kg de peso corpóreo, requerida para matar 50% de um grupo de animais em experimentação.

**Tabela 10** - Classificação dos N-Metilcarbamatos segundo a via de absorção e toxicidade aguda.

Grau de toxicidade	N-Metilcarbamato	DL <sub>50</sub> (mg/kg) em ratos	
		Oral	Dérmica
I <sub>a</sub> – Extremamente Perigoso	Aldicarbe	< 5 (s)	<10 (s)
	Carbofurano	< 20 (l)	< 40 (l)
I <sub>b</sub> – Altamente Perigoso	Metomil	20 – 200 (l)	40 – 400 (l)
II – Moderadamente Perigoso	Carbaril	200 – 2000 (l)	400 – 4000 (l)

(s) sólido e (l) líquido se referem ao estado físico do ingrediente ou da formulação. Fonte: HENAO e COREY, 1986.

A distinção entre mais ou menos perigoso para cada forma de agrotóxico é baseada na toxicidade do ingrediente ativo e na sua formulação. Em particular, à consideração para a aprovação, é feita para moderadamente perigoso para a forma sólida comparada com a líquida. A classificação é baseada primariamente na toxicidade oral aguda e dermal consideradas padrões em procedimento de toxicologia.

A toxicidade dos N-Metilcarbamatos pode ser compreendida através das suas características físico-químicas. O Aldicarbe, por exemplo, é um inseticida sistêmico extremamente tóxico, pela via oral e dérmica. É aplicado diretamente no solo e amplamente usado para a proteção de várias culturas, banana, café, batata, cana-de-açúcar, feijão, algodão, tabaco etc. Após sua aplicação, gradualmente transforma-se em seus metabólitos: Aldicarbe sulfoxide, Aldicarbe sulfona e degradar para oximas e formas nitrilas, de conhecida variabilidade tóxica, Tabela 11.

**Tabela 11** - Características físico-químicas e toxicológicas do Aldicarbe e metabólito.

	Aldicarbe	Aldicarbe sulfona
Estrutura		
Fórmula molecular	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S
massa molecular (g mol <sup>-1</sup> )	190,3	222,1
Solubilidade (g.L <sup>-1</sup> , a 20°C)	6	10
LD <sub>50</sub> oral em ratos (mg.Kg <sup>-1</sup> )	1	-
PV (mP <sup>a</sup> ) a 20°C	13,0	12,0
λ <sub>max</sub> (nm)	200	200

www.inchem.org

PV - Pressão de vapor

A primeira rota de exposição humana ao Aldicarbe é o consumo de alimento e água contaminados. A exposição ocupacional para altos níveis de Aldicarbe é devido a preparação e em muitos casos durante a aplicação do produto. Quando preparado em óleo

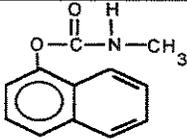
ou outro solvente orgânico é absorvido rapidamente através da pele, apresentando-se maior absorção quando comparado a outros carbamatos. A inibição da acetilcolinesterase resulta em variedade de sintomas incluindo dor de cabeça, visão turva, náusea, fraqueza, lacrimejar, sudorese, tremor. Em altas doses pode resultar em morte devido à paralisia do sistema respiratório. Existe pouca evidência de efeitos crônicos, há estudos epidemiológicos que sugerem a ligação com anormalidades imunológicas, resultando em ampla discussão e feito reprodutivo para humanos pode ser esperado para diferentes níveis de exposição (BARON e MARRIAM, 1988).

O aldicarbe é altamente tóxico para os pássaros e moderadamente tóxico para os peixes. A umidade e pH têm importante impacto no processo de degradação principalmente se for em meio alcalino. O composto é muito solúvel e móvel no solo, principalmente em sedimento e solo argiloso. Encontrado em lagos de 25 países acima da concentração máxima permitida em água para beber (WHO, 2003).

Há amplo uso do aldicarbe no Brasil, principalmente na cultura de batata, café, feijão, cana-de-açúcar levando a aumento da demanda de monitoramento de seus resíduos na cultura e no meio ambiente. Destacando o seu produto de degradação, aldicarbe sufoxide, como o mais importante e com alta atividade sistêmica, sendo mais tóxico do que seu próprio produto de origem, uma vez que tem ação inibidora sobre a AChE e longo tempo de permanência no solo e menos tóxico o outro metabólito, o aldicarbe sulfona (NUNES et al., 2000).

O inseticida carbaril é apresentado numa variedade de formulações (pó molhável, solução concentrada, suspensão), de baixa volatilidade e solubilidade em água, estável ao sol e calor, porém facilmente hidrolisado em meio alcalino de acordo com as propriedades apresentadas na Tabela 12.

**Tabela 12** - Características físico-químicas e toxicológicas do carbaril.

<b>Carbaril</b>	
Estrutura	
fórmula molecular	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
massa molecular (g mol <sup>-1</sup> )	201,2
Solubilidade (g.L <sup>-1</sup> , a 20°C)	0,04
LD <sub>50</sub> oral em ratos (mg.Kg <sup>-1</sup> )	850
PV (mP <sup>a</sup> ) a 25°C	5,3
λ <sub>max</sub> (nm)	200

[www.inchem.org](http://www.inchem.org)

PV - Pressão de vapor

É um inseticida de amplo espectro podendo controlar mais de 100 espécies de insetos em cultura de frutas e vegetais. As pessoas se expõem ao carbaril quando consomem resíduos no alimento, água contaminada, área próxima da aplicação ou no trabalho.

De acordo com sua toxicidade, a classificação do carbaril é de moderado para muito tóxico, produzindo efeitos em humanos pelo contato com pele, inalação e ingestão e os sintomas de toxicidade aguda são semelhantes aos outros carbamatos. O contato direto com pele e olhos em nível moderado pode causar ardor. Inalado ou ingerido em grande quantidade pode ser tóxico para o sistema nervoso e respiratório, resultando em náusea, dor no estômago, diarreia e salivação excessiva, sudorese, visão turva, incoordenação e convulsão. Há evidência de feitos teratogênicos, mutagênicos e no sistema imune em animais de laboratório (CRANMER, 1986).

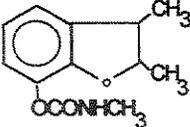
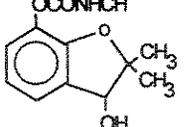
Em geral, devido ao rápido metabolismo e degradação do carbaril, o risco de bioacumulação não é significativo em águas alcalinas, o mesmo não acontece em condições ácidas. A degradação no solo é feita pelo sol e ação de bactérias, variando para sedimento

argiloso, ligado a matéria orgânica pode ser transportado por lixiviação. Detectado em solo, águas subterrâneas e superficiais e sua meia-vida varia com acidez e temperatura (RICHEY et al., 1977).

A Organização Mundial de Saúde (2002) classificou o carbofurano como altamente perigoso. É inseticida sistêmico disponível na formulação granular ou suspensão concentrada para amplo espectro de insetos aplicado no solo e folhas de frutas e vegetais. Inalado ou ingerido é extremamente tóxico e moderado para absorção dérmica. Como para outros carbamatos os efeitos agudos e crônicos são decorrentes da inibição da acetilcolinesterase, salivação, câimbra, tremor e sedação.

Para pássaros, abelhas e peixes é altamente tóxico, porém a bioacumulação e concentração é de baixo potencial. As propriedades físico-químicas, Tabela 13, o caracteriza como solúvel em água e moderadamente persistente no solo. Degradado rapidamente em solo e água sob condições alcalinas por hidrólise, fotodegradação e bactérias. Apresenta alto potencial de contaminação de águas subterrâneas, mobiliza em solos ricos em argila e encontrado em águas superficiais (BUSHWAY et al., 1992).

**Tabela 13** - Características físico-químicas e toxicológicas do carbofurano e metabólito.

	Carbofurano	3-hidroxicarbofurano
Estrutura		
fórmula molecular	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub>
massa molecular (g mol <sup>-1</sup> )	221,02	237,1
Solubilidade (g.L <sup>-1</sup> , a 20°C)	0,32	-
LD <sub>50</sub> oral em ratos (mg.Kg <sup>-1</sup> )	850	-
PV (mP <sup>o</sup> ) a 33°C	2,7	-
λ <sub>max</sub> (nm)	200	200

www.inchem.org

PV - Pressão de vapor

O metomil é efetivo por duas vias; de contato porque ele mata os insetos pelo contato com pele e sistêmico por ser capaz após ser absorvido é transportado todas as partes do organismo da praga e da planta tratada. A sua formulação pode ser encontrada na forma de solução concentrada, utilizada para tratamento foliar de uma variedade de insetos de culturas de frutas e vegetais.

Extremamente tóxico por via oral, o metomil causa sintomas similares a de outros carbamatos inibidores de acetilcolina. Os quais podem incluir fraqueza, dor de cabeça, visão turva, náusea, dor abdominal, tremor muscular, queda de pulsação. Moderadamente tóxico pela via inalatória e leve para a dérmica. Manifestações crônicas por exposição prolongada ou repetida podem causar sintomas similares aos efeitos agudos.

O composto é extremamente tóxico para pássaros, abelhas, peixes e animais aquáticos, porém não há bioacumulação em meio alcalino. De acordo com suas propriedades físico-químicas, Tabela 14, tem baixa afinidade para ligar-se ao solo, sua alta solubilidade em água pode favorecer a contaminação de águas subterrâneas e mover em solo argilosos, ser degradado por processos microbianos, em condições aquosas alcalinas (COX e COMEJO, 1993).

Tabela 14 - Características físico-químicas e toxicológicas do metomil.

<b>Metomil</b>	
Estrutura	$\text{CH}_3\text{NHCO}_2\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{SCH}_3 \\ \diagdown \text{SCH}_3 \end{array}$
fórmula molecular	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$
massa molecular ( $\text{g mol}^{-1}$ )	162,2
Solubilidade ( $\text{g.L}^{-1}$ , a $20^\circ\text{C}$ )	58
$\text{LD}_{50}$ oral em ratos ( $\text{mg.Kg}^{-1}$ )	21
PV ( $\text{mP}^{\text{a}}$ ) a $25^\circ\text{C}$	6,65
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	200

[www.inchem.org](http://www.inchem.org)

VP Pressão de vapor

#### **1.4 - Importância do monitoramento ambiental sobre a saúde e o ambiente**

A adoção de técnicas alternativa ou adjuvante ao uso de agrotóxico poderia promover uma diminuição à exposição ocupacional e degradação ambiental. Alguns países têm estratégias com o objetivo de manter os níveis dos resíduos de agrotóxicos os mais baixos possíveis, como exemplo, o governo Belga que estabeleceu uma série de medidas de Boas Práticas Agrícolas (BPA). Incluindo várias ações como, dosagem ótima do agrotóxico utilizado, número de aplicações e intervalo mínimo de tempo entre aplicação e colheita (DEJONCKHEERE et al., 1996).

Esta preocupação também é observada por parte de agências reguladoras nacional e internacionais, como exemplo em relação aos riscos e perigos acerca do uso extensivo de agrotóxico em áreas agrícolas. Devido ao alto grau de toxicidade, muitos compostos são classificados como “substâncias prioritárias”. O termo “prioritária” se aplica a todos os compostos que são identificados em fontes de águas em concentrações maiores que  $0,1\mu\text{g L}^{-1}$ , que são relevantes à saúde pública, suspeitos de serem carcinogênicos ou mutagênicos e que são às vezes, encontradas em água potável (JIMÉNEZ et al., 1998).

De acordo com HIGASHI (1991), a concentração da maioria dos agrotóxicos em água é baixa em parte devido ao fato de serem geralmente pouco solúveis em água e por outro lado devido ao efeito de diluição. Isto, no entanto, não exclui a possibilidade de que concentrações muito altas venham ocorrer após pesadas chuvas, especialmente quando as áreas ao redor de um pequeno córrego tenham sido tratadas com altas doses de agrotóxicos. Mesmo em concentrações baixas, os agrotóxicos representam riscos para algumas espécies de organismos aquáticos que podem concentrar estes produtos até 1000 vezes (LARSON et al., 1995).

Evidência dos resultados analíticos sobre limites dos carbamatos estabelecidos pela EPA – Office of Pesticide Program (OPP) para proteção da vida aquática, Tabela 15 (U.S EPA, 2003) mostram que em ambientes aquáticos a geoacumulação é uma fonte de poluição tão importante quanto a bioacumulação.

**Tabela 15** - Descrição quantitativa por categoria de toxicidade em peixes e invertebrados aquáticos.

LC <sub>50</sub> ou EC <sub>50</sub> ppm	Categoria de descrição
< 0,1	Extremamente tóxico
0,1 – 1	Altamente tóxico
> 1 < 10	Moderadamente tóxico
> 10 < 100	Levemente tóxico
>100	Praticamente não tóxico

ZUCKER, 1985

Embora alguns dados, resultantes de intoxicação humana causada por exposição ocupacional, estejam disponíveis, muito poucos estudos informam problemas causados por contaminação ambiental no Brasil. Esta rota de exposição é igualmente importante e pode expor um maior número de pessoas.

Assim, o amplo uso dos carbamatos aumentou o interesse sobre a possível poluição de águas de abastecimento e solos. Por estas razões, tem sido enfatizada a necessidade de serem estabelecidos métodos de detecção de pequenas quantidades destes inseticidas, seus produtos de degradação em alimentos, água, solo, tecidos e fluidos biológicos.

Os usos das águas da Usina Hidrelétrica de Furnas – UHE - devem ser disciplinados de forma a garantir o melhor aproveitamento econômico e social d' água. Considerar as necessidades da população, definir usos do manancial, estabelecer de critérios de qualidade da água para esses usos, e da adoção de medidas de controle da qualidade do líquido (TUNDISI, 1999).

Para assegurar um determinado uso, ou um conjunto de usos é necessário que tais águas possuam certas características mensuráveis, de natureza física, química e biológica, mantidas dentro de intervalos de variação permissíveis. Tais características

constituem uma nova dimensão da água, a qual denomina-se qualidade. Sempre que alterações indesejáveis acarretam a diminuição do nível e qualidade da água, impedindo ou dificultando um uso benéfico para ela definido, caracteriza-se um fenômeno de poluição.

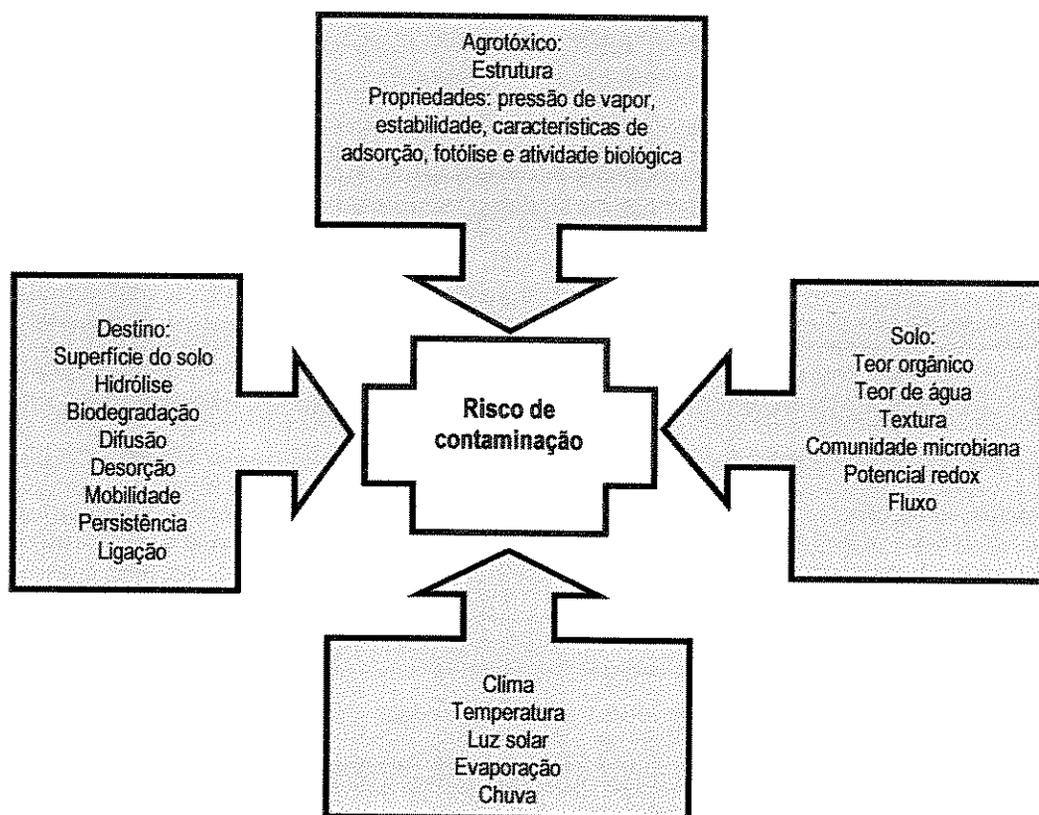
#### 1.4.1 - Critérios para avaliar os riscos de contaminação de águas superficiais e subterrâneas

Para ser avaliada a importância dos agrotóxicos para a saúde pública e meio ambiente em relação a represa é necessário obter informações tais como: a) a entrada dos agrotóxicos no ambiente; b) o transporte dos mesmos entre os diversos compartimentos do ecossistema (ar, água, solo e biota); c) fatores que agem produzindo transformações e determinam o destino dos agrotóxicos Figura 7; d) os efeitos produzidos pelos agrotóxicos sobre o meio abiótico e principalmente nos seres vivos e processos naturais a eles associados; e) e as principais propriedades físico-químicas, Tabela 16.

Tabela 16 - Principais propriedades físico-químicas dos N-Metilcarbamatos usadas para avaliar o risco de contaminação de águas subterrâneas, conforme critérios da EPA.

N-Metilcarbamato	Solubilidade em água (g.L <sup>-1</sup> a 20°C)	Pressão de vapor (mPa) A 25°C	Partição água octanol	Constante de Henry (K <sub>H</sub> )
Aldicarbe	6	13,0	1,359	1,30
Aldicarbe sulfona	10	12,0	-	-
Carbaril	0,04	5,30	-	2,80
Carbofurano	0,32	5,30	1,6 – 2,3	3,90
3-hidroxicarbofurano	-	-	-	-
Metomil	58	6,65	-	6,5

www.inchem.org



(Adaptado de Marques et al., 2002)

**Figura 7** - Fatores governantes do destino do agrotóxico no meio ambiente.

Solubilidade de um agrotóxico é definida como a quantidade máxima de agrotóxico que se dissolve em água pura a uma determinada temperatura. Dos vários parâmetros que afetam o destino e transporte de agrotóxicos no ambiente, a solubilidade em água é um dos mais importantes. Moléculas altamente solúveis são rapidamente distribuídas no ciclo hidrológico. Estas moléculas tendem a ter coeficientes de adsorção para solos e sedimentos relativamente baixos e fatores de bioconcentração na vida aquática relativamente baixos; tendendo a rápida biodegradação pelos microrganismos no solo e superfície da água. Ou degradadas por fotólise, hidrólise e oxidação e por fim serem transportadas por volatilização da solução e lavagem da atmosfera pela água da chuva.

Quanto ao coeficiente de partição octanol-água tem relação com o balanço entre as propriedades hidrofílicas e lipofílicas, portanto influência o transporte de uma molécula orgânica após sua aplicação ao solo. Agrotóxicos hidrofílicos ou polares, com valores de

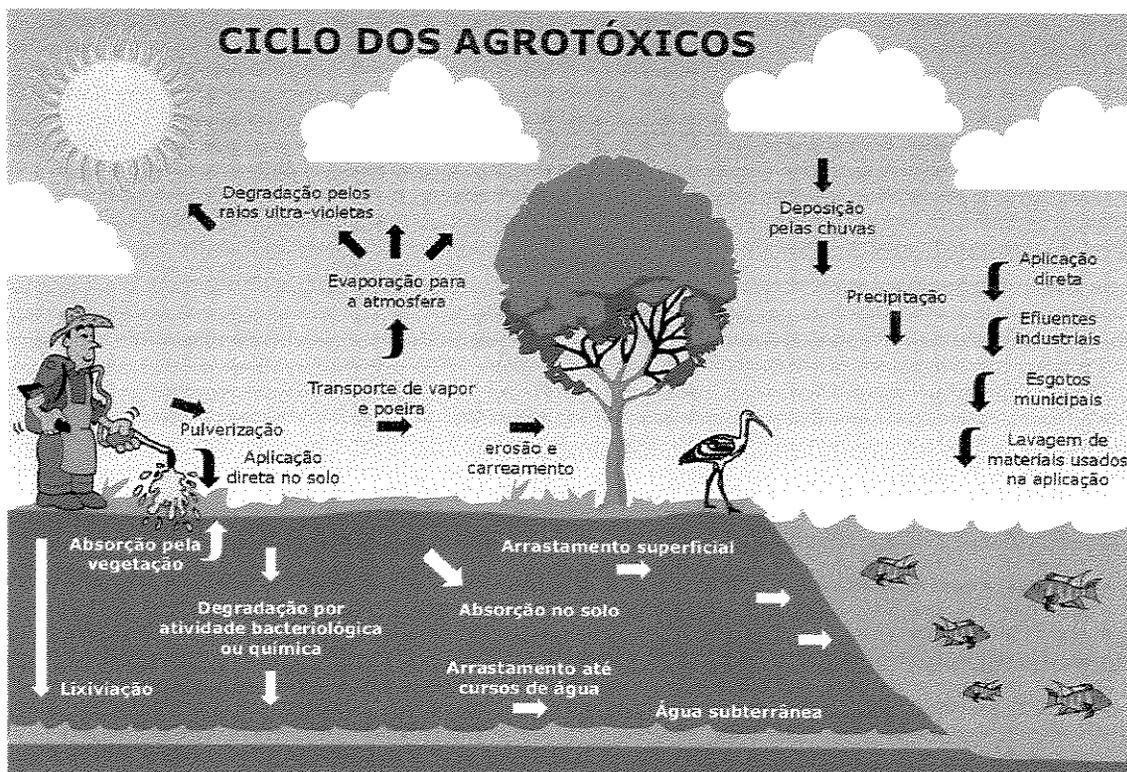
$K_{ow}$  baixos, são pouco atraídos aos materiais lipídicos e, naturalmente, são mais solúveis em água, e possuem coeficientes de adsorção solo/sedimento e fatores de biococentração para a vida aquática pequenos. A acumulação e transporte de um agrotóxico nos organismos vivos são contralados pela polaridade, solubilidade em água, afinidade por tecidos gordurosos, e a natureza do potencial de ligação aos receptores biológicos (CHIOU, et. al. 1977).

De acordo com Gustafson (1989), o  $K_{oc}$  é o parâmetro que determina a proporção entre o agrotóxico adsorvido por unidade de peso de carbono orgânico do solo e concentração de soluto. O grau de adsorção pode afetar não somente a mobilidade do agrotóxico, mas tornou-se importante parâmetro nos processos de destinos como lixiviação, volatilização, fotólise, hidrólise e biodegração.

Quando aplicados na agricultura podem sofrer transformação, em metabólitos com mesmo potencial, similar ou de maior risco quando comparados com os agrotóxicos de origem. Embora dados para alguns agrotóxicos confirmam estes fatos, para muitos compostos é impossível diante da literatura existente para conclusões definitivas sobre potencial de risco ou perigo atual. O conhecimento do destino no ambiente, toxicidade e ocorrência de metabólitos da ampla quantidade de agrotóxicos usados é um espaço a ser estudado (BELFROID et al., 1998).

Uma vez no solo, o agrotóxico pode ser sorvido às partículas do solo, volatilizando, ficar dissolvido em água, ser absorvido por raízes ou organismos, ser percolado ou carregado pela água das chuvas, erosão e/ou lixiviação, podendo ainda ser degradado química ou biologicamente. A Figura 8 mostra estes fatores e como podem interagir entre si, implicando no destino do agrotóxico no ambiente.

A mesma figura apresenta os diferentes destinos que dependem significativamente da forma de aplicação, que pode ser diretamente no solo, pulverizado com trator ou manualmente. A variação da forma de aplicação, já funciona como fator importante na previsão de rotas de degradação de um agrotóxico no ambiente, podendo resultar em contaminações diretas de águas superficiais e de poços subterrâneos.



(Adaptado de Dores e Lamônica-Freire, 1999)

**Figura 8 - Distribuição ambiental e transporte intercompartimental de agrotóxicos.**

E a formulação é um fator importante e significativo quando se considera a lixiviação dos agrotóxicos. Os pós-molháveis, por exemplo, são bastante susceptíveis à dispersão; formulações líquidas, por sua vez, podem ser dispersas de forma muito mais rápida que as granulares (DORES e LAMONICA-FREIRE, 1999).

Mecanismos físicos e biológicos auxiliam na distribuição de agrotóxicos no ambiente, seja pelo ar, água ou solo e até mesmo por migração de organismos. A diversidade e complexidade de indicadores de saúde dos ecossistemas tornam a definição do que se constitui impacto significativo em um sistema, uma tarefa muito difícil. O entendimento dos processos básicos que ocorrem no ambiente é de extrema importância na compreensão da dissipação e degradação do agrotóxico entre diferentes ambientes, o que depende de condições ambientais (BECK e JONES, 1993).

Outros fatores correlacionados com são as características climáticas e hidrológicas como as chuvas, processo de irrigação, principalmente em solos áridos podem aumentar o potencial de contaminar águas subterrâneas e as superficiais por arrastamento superficial. E por fim a intensidade, frequência, consumo/ha, associadas com as boas práticas de preparo e aplicação dos agrotóxicos (AHARONSON, 1987).

Admite-se que há muitas variáveis que podem afetar o movimento dos agrotóxicos para as águas subterrânea e superficial, portanto, é importante a interação destas para avaliar esta possibilidade de contaminação.

A Tabela 17 mostra a frequência, intensidade e concentração de agrotóxicos que são aplicadas na área, considerada economicamente importante pelo número de hectares e produção em toneladas, Tabela 18.

**Tabela 17** - Quantidade de hectare em formação e produção em tonelada na região em estudo, 2003.

<b>Cultura</b>	<b>Area em Formação (ha)</b>	<b>Produção (t)</b>
Cana-de-Açúcar	266,92	320,480
Feijão	14,508	14,380
Batata	2,736	39,952
Milho	42,378	226,974
Café	133,870	142.698,420
Total	460,412	143.300,206

Relatório sintético da Emater-MG (2003)

**Tabela 18** - Médias de áreas tratadas e cultivadas e de N-Metilcarbamatos aplicados na área de estudo.

Cultura	Quantidade média aplicada				Área cultivada (ha)
	Aldicarbe	Carbaril	Carbofurano	Metomil	
	*ocasião do plantio café (início e final das chuvas)	*ano inteiro	*durante o plantio / início e final das chuvas (café) ou ano inteiro (batata, feijão, milho)	*ano inteiro	
Batata	13,0 – 26 Kg/ha	150g/100 L água (800 a 1000 L de calda/ha)	30 – 60 Kg/ha	100mL/100L de água	2,736
Feijão	-	1,2 – 2,25 Kg/há (800 a 1000 L de calda/ha ou 15 – 20 Kg/ha)	1 – 1,5 L/100 semente ou 20 Kg/há ou 30 – 40 Kg/ha	0,6 L/ha	14,508
Milho	-	1,9 – 2,25 L/ha	2 – 3 L/100Kg semente ou 30 – 60 Kg/ha	0,6 L/ha	42,378
Cana-de-açúcar	-	1,9 – 2,25 L/há ou 15 – 20 Kg/ha	30 Kg/há ou 50 – 60 Kg/ha	0,6 L/ha	266,92
Café	-	-	5g/cova até 120 Kg/cova ou 1mL/cova	-	133,870

Relatório sintético da Emater-MG (2003)

\* Período de aplicação

Em termos de caracterização da taxa de produção agrícola, na área de estudo cerca de 142.698,420 toneladas de café foram produzidas em uma área de 133,870 mil hectares. As diferentes utilizações do solo constituem um fator a analisar enquanto potenciais geradores de outras culturas que são rotativas perfazendo um total de três (03) safras ao ano como acontece com o feijão, batata e milho. A sensibilidade do solo aos diferentes tipos de degradação tratados depende das suas características, que dependo do

ano tornam-se secas necessitando de irrigação, terrenos com declive médios e acentuados, risco de erosão médio e alto. Há existência de áreas degradadas devido onde condições de uso e conservação do solo utilizando parâmetros de erosão do solo e chuva, qualidade do clima e dos solos (EMATER, 2003).

Para avaliar o risco potencial de contaminação de águas subterrâneas foram usados os seguintes critérios de “screening”: i) COHEN et al., 1995, Tabela 19 apresenta os critérios da EPA ii) Método screening de GUS “Groundwater Ubiquity Score” (GOSS, 1995), Tabela 21. iii) GOSS para avaliar as possibilidade dos agrotóxicos atingirem as águas superficiais (GUSTAFSON, 1989), Tabela 22.

**Tabela 19 - Critérios sugeridos pela EPA.**

Solubilidade em água	> 30 mg L <sup>-1</sup>
Coefficiente de adsorção à matéria orgânica do solo	K <sub>oc</sub> < 300 - 500
Coefficiente de Lei de Henry (K <sub>H</sub> )	K <sub>H</sub> < 10 <sup>-2</sup> Pa.m <sup>3</sup> /mol
Especificação: negativamente carregado a pH normal do ambiente	pH 5 - 8
Meia-vida no solo (DT <sub>50</sub> )	> 2 – 3 semanas
Meia-vida na água (T <sub>1/2</sub> )	> 25 semanas
Condições de campo que favorecem a percolação no solo	Pluviosidade anual >250mm
	Aquífero não confinado
	Solo arenoso

Os valores do coeficiente de adsorção (K<sub>oc</sub>), meia vida no solo (DT<sub>50</sub>), solubilidade em água e constante de Henry (K<sub>H</sub>) são propriedades físico-químicas mais relevantes no resultado final para a classificação dos N-Metilcarbamatos em relação à contaminação das águas.

As Tabelas 20 e 21 apresentam os resultados da análise do potencial de contaminação de águas subterrâneas usando os critérios de “screening” propostos pela EPA e índice de GUS.

**Tabela 20** - Propriedades dos N-Metilcarbamatos usadas para avaliação de risco de contaminação de águas subterrâneas e utilizadas no cálculo do índice de GUS.

N-Metilcarbamatos	DT <sub>50</sub> no solo - Constante de degradação k (dias <sup>-1</sup> )	Coefficiente de adsorção K <sub>oc</sub> (mL/g)
Aldicarb	0,023	30
Carbaril	0,028	300
Carbofurano	0,014	22
Metomil	0,030	72

COHEN et al. (1995)

A combinação de duas propriedades, DT<sub>50</sub> e K<sub>oc</sub> e propriedades do local de estudo pode indicar a possibilidade de lixiviação dos agrotóxicos.

**Tabela 21** - Cálculo da lixiviação e valores de GUS e critérios da EPA.

N-Metilcarbamatos	EPA*	Índice de GUS**
Aldicarbe	PC	3,73
Carbaril	PC	2,10
Carbofurano	PC	4,52
Metomil	PC	3,16

\*FERRICINI et al. (2001) \*\*SPADOTTO (2002) \*\*\*GUSTAFSON (1989).

PC: contaminante em potencial

Os N-Metilcarbamatos aldicarbe, carbofurano, metomil atenderam a todos critérios estabelecidos, indicando o potencial à contaminação de águas subterrâneas por lixiviação de acordo com GUS (> 2.8) e o cabaril encontra-se na faixa de transição 1,8>GUS>2,8 , Tabela 22.

A lixiviação é a movimentação do agrotóxico ao longo do perfil do solo, juntamente com a percolação da solução do solo, é influenciada pela frequência da chuva e irrigação, geralmente quanto maior a quantidade de água recebida, maior a quantidade e mais fundo o agrotóxico é lixiviado através do solo.

**Tabela 22 - Método screening – 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 água. As faixas de classificação dos compostos de acordo com sua tendência à lixiviação são:**

$GUS \leq 1,8$	Não sofre lixiviação
$1,8 < GUS < 2,8$	Faixa de transição
$GUS \geq 2,8$	Provável lixiviação

De acordo com os critérios de Goss, usados para avaliar se um agrotóxico pode atingir águas superficiais ao ser utilizado na agricultura, pode-se dividi-los entre aqueles que podem ser transportados dissolvidos em água e aqueles que são transportados associados ao sedimento em suspensão apresentados pelas Tabelas 23 e 24.

**Tabela 23 - Classificação dos N-Metilcarbamatos em estudos de acordo com seu potencial de contaminar águas superficiais de acordo com critérios de Goss.**

<b>Alto potencial de contaminação de águas superficiais</b>		
Dissolvidos em água		Associados ao sedimento em suspensão
Metomil	Carbofurano	
Aldicarbe	Carbaril	
<b>Baixo potencial de contaminação de águas superficiais</b>		
Dissolvidos em água		Associados ao sedimento em suspensão
		Metomil
		Carbofurano
		Aldicarbe
		Carbaril

**Tabela 24 - Método screening – Goss.**

<b>Alto potencial de transporte associado ao sedimento:</b>		
Meia-vida no solo $\geq 40$ dias	ou	Meia-vida no solo $\geq 40$ dias
$K_{oc} = 1000$		$K_{oc} \geq 500$
		Solubilidade em água = $0,5 \text{ mg L}^{-1}$
<b>Baixo potencial de transporte associado ao sedimento:</b>		
Meia-vida no solo $< 1$ dia	ou	Meia-vida no solo $\leq 40$ dia ou
		$K_{oc} \leq 500$
		Solubilidade em água $\geq 0,5 \text{ mg L}^{-1}$
Meia-vida no solo $\leq 2$ dias	ou	Meia-vida no solo $\leq 4$ dias ou
$K_{oc} \leq 500$		$K_{oc} \leq 900$
		Solubilidade em água $\geq 0,5 \text{ mg L}^{-1}$
Meia-vida no solo $\leq 40$ dias		
$K_{oc} \leq 900$		
Solubilidade em água $\geq 2 \text{ mg L}^{-1}$		
<b>Alto potencial de transporte dissolvido em água:</b>		
Meia-vida no solo $> 35$ dias	ou	$K_{oc} \leq 700$
$K_{oc} < 1.000.000$		$10 \leq \text{solubilidade} \leq 100 \text{ mg L}^{-1}$
Solubilidade $\geq 1 \text{ mg L}^{-1}$		
<b>Baixo potencial de transporte dissolvido em água:</b>		
$K_{oc} \geq 100.000$	ou	Meia vida no solo $\leq 1$ dia ou $K_{oc} \leq 100$
Meia-vida no solo $< 35$ dias		
Solubilidade $< 0,5 \text{ mg L}^{-1}$		

#### **1.4.1.1 - Contribuição relativa da água para beber no total da exposição - Critérios para avaliar o risco crônico da ingestão de agrotóxico**

Para estabelecer a possível exposição de um composto químico na água potável, primeiro deve ser identificado e monitorado mediante técnicas de coleta e análise adequadas. A água potável é monitorada periodicamente por estações de tratamento quando a presença de íon, amônia, pH, cloro, carbono dissolvido. Os metais pesados e compostos orgânicos que estejam relacionados com problemas de saúde.

Água limpa significa vida, água contaminada significa doença e muitas vezes a morte. A saúde humana depende do suprimento de água potável segura, adequada, acessível e confiável. A água para beber segura significa que não causará prejuízo à saúde humana, e que está livre de organismos capazes de provocar doenças, assim como de outras substâncias que potencialmente induzem danos fisiológicos. Precisa ser esteticamente aceitável: sem cor, sem cheiro ou sabor. Estas condições formam o padrão aceito para a água de beber e quando esse padrão é respeitado a água é considerada potável.

A identificação de um novo, possível e perigoso composto na água potável tem se tornado uma importante tarefa. Em uma situação ideal onde os padrões para diferentes rotas de exposição por ingestão são adequadas para cada agrotóxico. O regular monitoramento de compostos que podem ser genotóxicos, carcinogênicos ou quando sua relativa exposição total na água pode ultrapassar os ingestão diária aceitável (VAN DIJK-LOOIJARD e VAN GENDEREN, 2000).

Estima-se que metade da população de países em desenvolvimento sofrem de problemas de saúde associados com a falta de água potável ou com a presença de microrganismo contaminando a água (WHO, 1992). Embora esta preocupação continua nos dias atuais uma atenção especial tem aumentado pela sociedade e por agências reguladoras sobre qualidade química a medida que amplia o conhecimento sobre o perigo de exposição a estas substâncias.

É assumido que existe exposição aos contaminantes na água através da água de beber por toda a população, em especial os grupos potencialmente maior risco como crianças e pessoas com problemas de saúde em áreas de atividades agrícolas que merecem

atenção especial. Até janeiro de 2004, 396 ingredientes ativos tiveram seu uso agrícola aprovado no País, com mais de 2000 produtos registrados, os quais incluem inseticidas, fungicidas, herbicidas, acaricidas, reguladores de crescimento, feromônios, moluscicidas e protetores de sementes. Cerca de 2.300 limites máximos de resíduos foram estabelecidos em 265 culturas (ANVISA, 2004).

Embora a água de beber seja uma matrix mais fácil de determinar os agrotóxicos quando comparada com o alimento, ar, solo, porém é difícil de detectar compostos hidrofílicos. Portanto, o alimento produz grande contribuição do total de exposição pela população. É difícil obter dados da ingestão diária para os agrotóxicos, normalmente não estão presentes na água potável.

Guias elaborados WHO para água potável e por outras agências reguladoras são baseados no risco para a saúde, obtidos com base de dados internacionais de acordo com procedimento de avaliação de risco. Podem ser utilizados para orientar países para colocar padrões de qualidade na água potável (Tabela 25).

**Tabela 25** - Valores concentrações de agrotóxico na água beber que são significativos para a saúde baseados WHO, EPA.

<b>N-Metilcarbamatos</b>	<b>WHO</b> <b>µg L<sup>-1</sup></b>	<b>EPA</b> <b>µg L<sup>-1</sup></b>
Aldicarbe	10	7
Aldicarbe sulfona	10	7
Carbaril	-	-
Carbofurano	7	40
Metomil	-	-

Hamilton et. al, 2003

Em geral, a avaliação de risco crônico da ingestão de agrotóxico é o estudo do processo na qual a exposição humana a um dado composto por meio da dieta é comparada a um parâmetro toxicológico considerado seguro. Risco pode existir quando a exposição

ultrapassa o parâmetro toxicológico (WHO, 1997). Os governos conduzem estudos de avaliação de risco durante o processo de registro do agrotóxico, e os resultados podem influir no estabelecimento de limites máximos de resíduos permitindo ou restringir o uso em culturas. Fora do Brasil a Reunião Conjunta de Peritos em Resíduos de Pesticidas da Organização para Alimentação e Agricultura (FAO) e Organização Mundial de Saúde (OMS) conduzem estes estudos e comunicam os resultados ao Comitê do *Codex Alimentarius* para avaliação pelos governos membros (CALDAS, 1999).

A Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Enfermidades (ATSDR) (1986), publicou o Manual de Avaliação de Riscos para a Saúde por Exposição a Resíduos Perigosos com informações técnicas que podem colaborar no estudo que resíduos e suas implicações para a saúde pública. A elaboração de Guias para Avaliação dos Meios Ambientais (EMEG) como água, solo, ar tem ajudado a estabelecer a possível exposição da população e é baseado nos Limites Máximos Recomendado pelas agências reguladoras.

No guia consta de metodologia que propõe a avaliação da dose de exposição por ingestão de água (Figura 9) podendo ser comparada com valores de referência (Tabela 25) elaborados por agências reguladoras.

$$IDag = \frac{C \times TI \times FE}{PC}$$

IDag = Dose de exposição por ingestão de água (mg/Kg/dia)  
C = Concentração do resíduo (mg/L)  
TI = Taxa de ingestão de água = 2 L  
FE = Fator de exposição (sem unidade) = 1  
PC = Peso Corporal (Kg) = 70 Kg (adulto)

ATSDR, 1986

Figura 9 - Estimação da dose de exposição por ingestão de água

#### 1.4.2 - Técnicas analíticas empregadas para os N-Metilcarbamatos e metabólitos

Apesar de menos persistentes do que os clorados, os agrotóxicos atuais são tóxicos, especialmente seus produtos de degradação. Conseqüentemente torna-se de grande interesse técnicas analíticas adequadas e suficientemente sensíveis para monitorar o comportamento e o destino destes poluentes no ambiente, que geralmente estão presentes em teores na ordem de partes por bilhão (ppb) a partes por trilhão (ppt).

O monitoramento de resíduos de agrotóxicos em ambas as áreas ambientais e de saúde pública é feito através da identificação e quantificação de multiresíduos, os quais diferem largamente quanto às características físico-químicas. Assim, a determinação destes componentes, no nível de traços, tem sido um desafio para os químicos analíticos. As técnicas instrumentais mais comumente utilizadas para análise de resíduos de agrotóxicos são as cromatográficas e mais recentemente a eletroforese capilar.

Muitos dos carbamatos polares podem ser eficientemente separados por cromatografia de alta eficiência usando fase reversa, sem a etapa tediosa de derivação, fez da detecção por ultravioleta a mais amplamente usada na análise de pesticidas. Entretanto a confirmação se torna difícil para pesticidas da mesma classe devido ao alto grau de similaridade entre os espectros. Isto faz do Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector Ultravioleta Visível (CLAE/UV-Vis) o método mais efetivo para screening rápido de amostras, mas usualmente requer análise adicional confirmatória, no caso de resultados positivos. A CLAE acoplada a espectrômetro de massa é a técnica utilizada (McGARVEY, 1993).

Para que um extrato esteja pronto para ser injetado em um cromatógrafo, é necessário um pré-tratamento da amostra, que é realizado mediante etapas que envolvem extração e purificação, bem como concentração do extrato. Metodologias multiresíduos vêm detectar teores de uma ou mais classes de agrotóxicos em uma etapa de tratamento e condições cromatográficas, fornecendo solução para o problema de redução do custo de análise. São utilizadas, em geral, fases estacionárias de baixa polaridade, podendo conectar simultaneamente colunas e detectores. Limita-se na derivação que nem sempre cobre todo o grupo de agrotóxicos.

Para que o método analítico multiresidual apresente eficiência na separação, é fundamental que as práticas de pré-tratamento sejam efetuadas de maneira eficiente. A extração de agrotóxico em amostras de água pode ser efetuada por partição líquido-líquido, apresentando dependência de afinidade do composto com o solvente. Solventes apolares e fracamente polares têm sido preferidos, sendo que o hexano e o diclorometano são os mais utilizados (SEIBER, 1990).

Determinados extratos de amostras ambientais estão sujeitos a variações que podem oferecer impurezas. Com isto, há uma necessidade de se empregar tratamentos de limpeza, conhecidos como *clean up*. A necessidade de *clean up* depende de fatores como tipo de água, concentrações, modo de detecção e metodologias de extração. O princípio de fixação dos pesticidas nestas fases sólidas é governado por cromatografia de adsorção. Este procedimento implica em tempo e gastos consideráveis de solventes.

Segundo Di CORCIA e colaboradores (1993), a técnica extração em fase sólida com cartucho com carvão ativado (GCBs) é ideal para compostos polares e metabólitos. O cartucho é recheado com sorvente na forma de seringa, e o mecanismo de retenção é idêntico àquele envolvido em cromatografia líquida em coluna. O tubo de polipropileno contendo área de superfície de 150-1000m<sup>2</sup>/g de sorvente, tamanho das partículas entre 38-125µm, homogêneas, não porosas e não específica. O mecanismo de retenção é fase reversa, mas sob certas condições áreas catiônicas da superfície do carbono agirá como sítios de troca iônica. Esta dupla característica torna possível realizar por diferentes eluições, passando pelo cartucho o eluente apropriado permitindo separar uma ampla variedade de compostos ácidos, básicos neutros. O GCB extrai um grande número de agrotóxicos, fenois, anilinas e surfactantes. É mais efetivo para compostos polares em matrizes aquosas do que em outras fases reversas, por exemplo, sílica octadecil.



## ***2 - OBJETIVOS***



**Objetivo geral:**

‣ Monitorar os resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos nas águas da Represa de Furnas.

**Os objetivos específicos serão os seguintes:**

- Quantificar os principais resíduos N-Metilcarbamatos: aldicarbe, carbofurano, carbaril, metomil e aldicarbe sulfona e 3-hidroxicarbofurano), nas águas superficiais da Represa de Furnas durante ciclo de produção das de café, batata, feijão, cana-de-açúcar e milho.
- Verificar possíveis correlações entre os indicadores ambientais (p. ex.: dias de chuva, altura em mm, etc.), a sazonalidade do regime de utilização dos agrotóxicos na região e os níveis de agrotóxicos encontrados.
- Verificar possíveis correlações toxicológicas entre a presença de resíduos de agrotóxicos N-Metilcarbamatos e metabólitos com a saúde pública e o meio ambiente.
- Verificar estimativas da dose de exposição por ingestão de água usando a concentração média de todos os resíduos de N-Metilcarbamatos encontrados por coleta.





### ***3 - JUSTIFICATIVA***



A Represa de Furnas com cerca de 1.500 km<sup>2</sup> de superfície e perímetro de 3.500km, banhando 34 municípios, tem diversas finalidades tais como, abastecimento doméstico, industrial, geração de energia elétrica, pesca, turismo e irrigação. O seu gerenciamento é uma atividade bastante complexa, dada a suscetibilidade dos ambientes aquáticos à degradação, a existência de conflitos entre os diversos usos e seus requisitos de qualidade.

É necessário levar em consideração os aspectos tanto de quantidade e qualidade de suas águas. Com relação ao primeiro ponto destaca-se a ocorrência de fenômenos contaminação que podem comprometer ou limitar o uso do seu ambiente em decorrência da degradação da qualidade da água, ou seja, a qualidade estaria também afetando a quantidade.

A despeito desta realidade, é essencial associar a importância das águas da represa para a sociedade, principalmente aquela beneficiada com o fornecimento para abastecimento, de produtos alimentícios, por exemplo a pesca, turismo e pecuária.

O uso sustentável e à conservação das águas superficiais da represa pressupõe, proteção, a manutenção da qualidade e a melhoria da qualidade onde os usos causam impactos. É importante que toda a gama de atividades que se vinculam à exploração desse recurso deva ser foco da definição de indicadores de sustentabilidade, uma vez que o amplo espectro de ações e reações que ocorrem na represa pode atingir outros recursos.

Nas margens da represa pode encontrar áreas agrícolas de destaque quando comparadas a outras regiões do país. Este fato está associado aos benefícios incontestáveis advindo da utilização dos N-Metilcarbamatos em contribuir para o crescimento da produção agrícola de plantações de café, batata, milho, feijão e cana-de-açúcar na região, sérios problemas de contaminação das águas da represa podem surgir devido ao seu uso freqüente inerente a sua toxicidade, degradação ambiental e combinado com o emprego indiscriminado.

Para entendermos os riscos à saúde humana e ao meio ambiente que estes produtos apresentam é necessário ver como os agrotóxicos são utilizados, como se dá a interação como o meio ambiente e como se processa a sua permanência neste. Estes conhecimentos nos permitirão compreender como os seres humanos estão expostos a estes produtos e a magnitude e consequência dos riscos desta exposição.

É importante enfatizar que existe, ainda hoje, muita controvérsia com relação aos efeitos tóxicos crônicos dos agrotóxicos 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 falta de informação parece ser o maior efeito dos agrotóxicos sobre o meio ambiente e para a saúde humana. Desenvolvidos para terem ação biocida, são potencialmente danosos para todos os organismos vivos, todavia, sua toxicidade e comportamento no ambiente varia muito. Esses efeitos podem ser crônicos quando interferem na expectativa de vida, crescimento, fisiologia, comportamento e reprodução dos organismos e/ou ecológicos quando interferem na disponibilidade de alimentos, de habitats e na biodiversidade, incluindo os efeitos sobre inimigos naturais das pragas e a resistência induzida aos próprios agrotóxicos (GARRIDO, 2000).

Sabe-se que no caso dos reservatórios, a necessidade de conhecer a magnitude e natureza da interferência dos agrotóxicos sobre a dinâmica dos ecossistemas, como nos processos de quebra da matéria orgânica e de respiração do solo, ciclo de nutrientes, eutrofização e salinização de águas. Pouco se conhece, entretanto sobre o comportamento final e os processos de degradação desses produtos no meio ambiente (DORES e LAMONICA-FREIRE, 1999).

A maior parte dos agrotóxicos utilizados acabam atingindo o solo e as águas principalmente pela mudança de direção da aplicação, controle de ervas daninhas, lavagem das folhas tratadas, lixiviação, erosão, aplicação direta em águas para controle de vetores de doenças, resíduos de embalagens vazias, lavagens de equipamentos de aplicação e efluentes de indústrias de agrotóxicos.

No Brasil, praticamente não há vigilância dos sistemas aquáticos, nem monitoramento ou tratamento de águas de consumo para detectar e/ou eliminar agrotóxicos, sendo provável que haja o problema de forma ampliada.

É notória a complexidade dos riscos que as substâncias tóxicas conferem ao ambiente ao serem liberadas e a importância de se conhecer tais processos, visando reduzir os riscos e adotar medidas preventivas.

Por fim, este estudo sobre os N-Metilcarbamatos e metabólitos, em região agrícola nas margens das águas da Represa de Furnas, revela a preocupação com a sua qualidade, haja vista que o consumo de agrotóxicos vem tomando proporções cada vez maiores, sua utilização em larga escala e podendo ser relacionado com as conseqüências ao meio ambiente e do agravo nas condições de saúde da população que a utiliza.





## ***4 - MATERIAL E MÉTODOS***



#### 4.1 - Caracterização da área de estudo

Na área escolhida para estudo, Figura 11, situada entre as coordenadas 21° 20' e 21° 30' de latitude sul e 45° 15' e 46° 15' de longitude W. onde estão 11 municípios, com uma total de população de 356.127 mil habitantes, dos 34 municípios que são banhados pelas águas da Represa Furnas usada como potencial hídrico. A pesca um dos principais usos do reservatório tem cadastrado 5.000 pescadores profissionais. A atividade cafeeira com 44% do agronegócio da região, favorecida pelo microclima ameno e úmido que permite proteção contra as geadas, atualmente 17 dos 30 maiores produtores do Sul de Minas Gerais.

Geograficamente a região apresenta como características montanhosa heterogênea (variando de 1.177m a 895m) e superfície aplainada de topografia suavizada com pendentes longas (até 1.500m) e cotas oscilando entre 340 a 790m. O clima da região apresenta-se as seguintes médias anuais: pluviosidade de 859mm em setembro a 1.350mm em dezembro, temperatura de 35°C e umidade relativa de 65%.

O clima da área de estudo caracterizado por temperatura média sempre superior a 15°C e um regime de precipitação pluviométrica que define duas estações climatológicas bem definidas: uma estação chuvosa é de setembro março e outra seca, de abril a agosto.

Os solos são do tipo Latossolos Vermelho-Escuro - distrófico, A preeminente ou moderado - textura muito argilosa (50 a 80%) e também Latossolos Vermelho Amarelo - distrófico, A moderado - textura argilosa e profundidades variáveis. Há também presença de Latossolo Vermelho-Amarelo Húmico - distrófico e álico - A húmico, textura argilosa e presença de Latossolo Vermelho-Escuro - distrófico - A húmico, textura muito argilosa. São intemperizados, raros e pedregosos, com uma profundidade de perfil superior a 200cm, não hidromórficos, com permeabilidade boa, alto grau de estruturação, predominando granular pequena, boa capacidade de retenção de água e porosidade com aeração interna.

A agricultura é intensiva, irrigada por pivô central e tem como características o uso intensivo de calcário, fertilizante e agrotóxico, além do manejo da água, o que permite até três safras em 1 ano de batata, feijão, milho. No período seco, a lâmina da água de irrigação varia de 8,0 a 20,1mm, dependendo da umidade do solo e do estágio de desenvolvimento da cultura.

## 4.2 - Coleta das amostras de água

Os sete pontos de amostragem foram selecionados a partir de planejamento utilizando-se mapa hidrográfico, de acordo com a Norma Técnica (NBR 9897), de Planejamento de Amostragem de Efluentes Líquidos e Corpos Receptores, além de visita local.

A amostragem é a etapa inicial de uma análise, a qual é a principal responsável para obtenção de um resultado exato e preciso. É fundamental que a amostra seja representativa da área que se deseja avaliar.

Os cuidados com o material de coleta devem ser considerados, afim de evitar possíveis contaminações oriundas do frasco coletor, bem como a proteção contra a exposição ao calor e a luz do sol.

As amostragens foram efetuadas em sete (07) pontos significativos da Represa de Furnas e um (01) ponto da nascente, nos períodos de outubro de 2003 a março de 2004. Estes pontos de amostragem foram pré-determinados de acordo com a Norma Técnica (NBR 9898) - Preservação e Técnica de amostragem de Efluentes Líquidos e Corpos Receptores – envolvendo a estação chuvosa que permitirá a familiarização com o processo de trabalho em nível regional. As amostras de água de superfície, 50cm de profundidade, foram coletadas com auxílio de um frasco coletor de vidro âmbar com capacidade de um (01) L.

As amostras de água da primeira coleta apresentaram-se muito sujas, com sólidos suspensos. As amostras da quarta e demais estavam limpas. Os períodos de coletas se iniciaram em outubro de 2003 até março de 2004, caracterizando o período chuvoso na região, com temperaturas entre 15°C a 35°C. Uma amostra da nascente, ponto B (branco) na Figura 11, que alimenta a Represa de Furnas foi coletada como testemunha.

Imediatamente após as coletas, as amostras foram filtradas em filtro de nitrato de celulose (0,45µm de diâmetro), conservadas em solução de ácido cloroacético e refrigeradas a 4°C para garantir a integridade até o momento da análise. Os N-Metilcarbamatos e metabólitos foram extraídos e analisados dentro de sete (07) dias para evitar a degradação. A Tabela 26 mostra os pontos de coleta; a localização geográfica desses pontos que podem ser vistos na Figura 10.



Os agrotóxicos analisados foram selecionados a partir de um levantamento de uso dos e Instituto Mineiro de Agropecuária (IMA) e informações sobre área plantada, produto plantado e período, frequência, época e forma de aplicação dos pesticidas dos mesmos junto a EMATER, Tabela 27.

A escolha dos compostos N-Metilcarbamatos está relacionada com a possibilidade de serem utilizados nas culturas da região, toxicidade aguda, o carbofurano e metomil são da classe I, extremamente tóxicos, e aldicarbe e carbaril são da classe II, altamente tóxicos.

**Tabela 27 - N-Metilcarbamatos usados na região.**

<b>Nome comercial</b>	<b>Princípio ativo</b>	<b>Lavoura</b>	<b>Período de aplicação</b>	<b>Forma de aplicação</b>
Temik	Aldicarb	Batata, café	ocasião do plantio e solo /ano todo (3 safras batata) café	mecânica
Sevin	Carbaril	Batata, feijão, milho, banana, cana-de-açúcar	controle de praga ano todo (3 safras feijão, batata)	manual / mecânica
Furadan	Carbofurano	Café, batata, feijão, milho, cana-de-açúcar, banana	durante o plantio / início e antes da chuva (café) ano todo (3 safras batata, feijão)	manual / mecânica
Lanete	Metomil	Milho, batata, feijão	ano inteiro. (3 safras)	manual / mecânica

Emater

#### **4.3 - Determinação do índice pluviométrico**

A pluviosidade, durante o período de estudo, foi determinada pela estação meteorológica da Ipanema Agrícola Ltda, 2003. Estes dados permitirão estabelecer se há correlação entre a pluviosidade e os níveis de agrotóxicos N-Metilcarbamatos e metabólitos nas águas da represa de Furnas.

#### **4.4 - Instrumentação e condições de análise**

A análise dos N-Metilcarbamatos e metabólitos nas amostras das águas da Represa de Furnas foram realizadas em colaboração com o Laboratório de Dinâmica de Agroquímicos da Embrapa Meio Ambiente – Jaguariúna/SP e do Centro de Química e Meio Ambiente-IPEN e juntamente com a equipe técnica da Applied Biosystems do Brasil, São Paulo.

##### **4.4.1 - Solventes e pesticidas**

Os reagentes utilizados foram o metanol, diclorometano e acetonitrila HPLC/Spectro, grau de pureza 98-99%, da Tedia. A água foi purificada pelo sistema Milli-Q da Millipore. Os seguintes padrões analíticos, certificados, foram 3-hidroxicarbofurano e carbofurano, aldicarbe e aldicarbe sulfona, carbaril, metomil foram da marca Dr. Ehrenstofer GmbH, Augsburg/Alemanha, com grau de pureza 98-99%.

##### **4.4.2 - Sorvente para extração em fase sólida**

Foram utilizados cartuchos Carbograph in Extract-Clean 300mg de fase, volume de 8mL, da Alltech (Deerfield, USA).

##### **4.4.3 - Filtros**

As amostras de água foram filtradas em filtro de 0,45µm de poro e 47mm de diâmetro da Millipore.

##### **4.4.4 - Equipamentos**

Para a realização das análises cromatográficas foi utilizado um cromatógrafo líquido, marca Agilent, modelo 1100 serie, integrado por um injetor automático, detector ultravioleta visível e software Chemstation HP. A coluna utilizada foi a C18, fase reversa,

marca Agilent (250 x 4,6mm, diâmetro das partículas 5,0 $\mu$ m); fluxo de 1,5mL/min e eluição por gradiente com programação linear, iniciando com 100% de água e 5% de acetonitrila até 50% de acetonitrila/H<sub>2</sub>O em 30min; volume de injeção 100 $\mu$ l e detecção no  $\lambda_{\text{máx}}= 220\text{nm}$ . O manifold a vácuo da marca Supelco foi usado para extração na fase sólida.

Para confirmação dos resíduos dos carbamatos foi utilizado um sistema integrado de cromatografia líquida acoplada a um detector de espectrometria de massas do tipo triploquadruplo (Tandem) MS/MS. O espectrômetro de massa (MS/MS) utilizado foi um API 4000 (Applied Biosystems/MDS Sciex, Concord, CA) com fonte de ionização TurbolonSpray. O software Analyst 1.3.2 foi utilizado para aquisição e processamento dos dados. A coluna utilizada foi a de fase reversa Intersil ODS-1 (75x4,6mmx5,0 $\mu$ m). A composição da fase móvel utilizando gradiente de eluição é mostrado na Tabela 20. O fluxo da fase móvel foi mantido constante a 700 $\mu$ L/min e, o volume injetado foi de 20 $\mu$ g L<sup>-1</sup>. O tempo total de corrida foi de 7,1min., sendo que de 0,0 à 2,1min. ocorre o equilíbrio do sistema para início do gradiente e, a injeção da amostra ocorre após 2,1min.

#### **4.4.5 - Preparação da solução estoque**

As soluções estoque dos agrotóxicos individuais foram preparadas na concentração de 1mg/L<sup>-1</sup>, em acetonitrila. Em seguida preparou-se uma solução contendo a mistura dos agrotóxicos em concentrações de cerca de 1mg L<sup>-1</sup>. Essa solução foi utilizada para fortificar as amostras e a concentração final de 0,5  $\mu$ g L<sup>-1</sup> e fazer as curvas analíticas na faixa de 75 $\mu$ g L<sup>-1</sup> a 500 $\mu$ g L<sup>-1</sup>.

#### **4.4.6 - Preparação da amostra**

A determinação de agrotóxicos em baixas concentrações por CLAE-UV-Vis envolve uma ou mais etapas de preparação da amostra utilizando sistema de extração e pré-concentração, que visam isolar e concentrar os analitos de interesse.

O preparo das amostras foi realizado com auxílio de do sistema a vácuo com manifold: 1) Os cartuchos Carbograph Extract-Clean foram condicionados, a um fluxo de 5-10mL/min com de 5mL diclorometano:metanol (80:20), seguindo de 2mL de metanol e 5mL de água deionizada, com pH = 2 com HCL; 2) As amostras de 250mL de água com os padrões aldicarbe, aldicarbe sulfona, carbaril, carbofurano, 3-hidrocarbofurano e metomil foram percoladas pelos cartuchos a um fluxo de 20-100mL/min; 3) Antes de aplicar a amostra o cartucho foi lavado com 5mL de água deionizada e em seguida esperar 30 min a vácuo para eliminar a água; 4) Os analitos retidos foram dessorvidos com 1mL de metanol seguido de 6mL de diclorometano:metanol (80:20) no fluxo de 5mL/min; 5) A solução eluente foi totalmente evaporada em corrente de Nitrogênio e o resíduo obtido foi redissolvido em 1000µL de água ultrapura 6). A solução reconstituída foi analisada por cromatografia CLAE-UV-Vis.



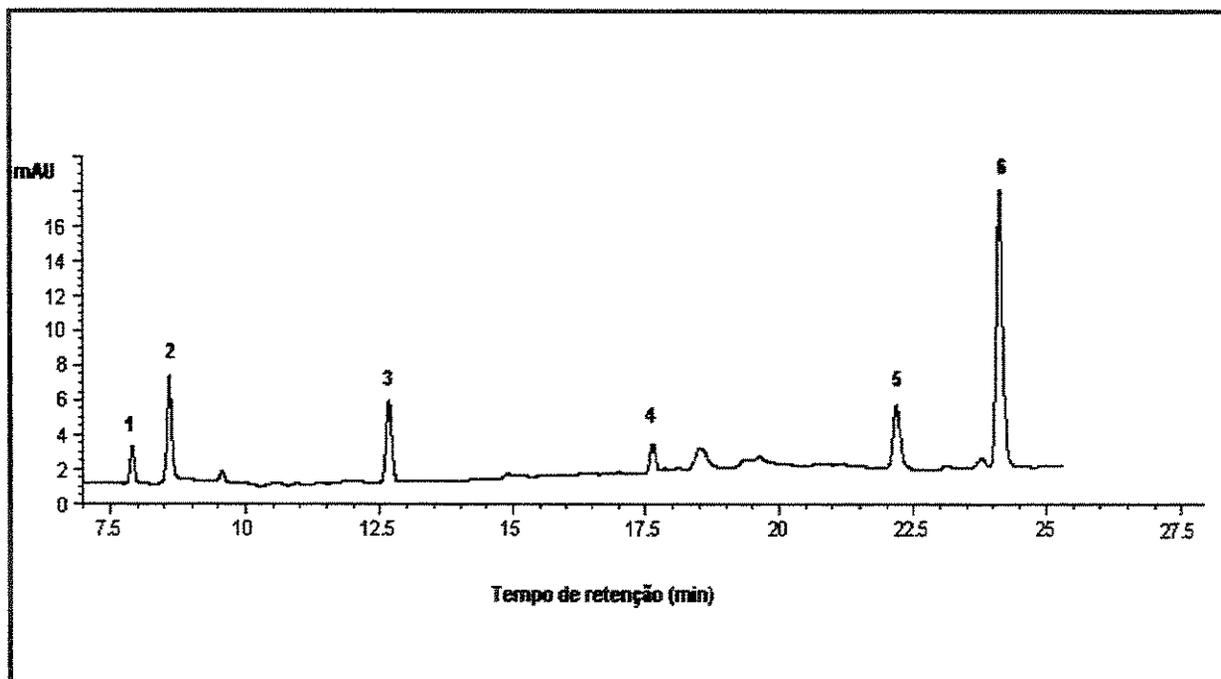


## ***5 - RESULTADOS***



## 5.1 - Análise de N-Metilcarbamtos nas águas da Represa de Furnas por CLAE-UV-Vis

A Figura 11 apresenta o cromatograma obtido para separação dos quatro N-Metilcarbamtos e metabólitos estudados nas águas da Represa de Furnas.



1. Aldicarbe; 2; Metomil; 3. Carbofurano; 4. Aldicarbe sulfona; 5. 3-hidroxicarbofurano; 6. Carbaril.

**Figura 11** - Cromatograma (CLAE-UV-Vis) de uma mistura de padrões na concentração de  $250 \text{ mgL}^{-1}$ .

Os cálculos de área foram realizados mediante injeção automática em triplicata de cada extrato e a concentração do princípio ativo foi determinada por meio de uma curva de calibração diária. Verificou-se, inicialmente, a linearidade, porém não foram injetados os padrões mais concentrados, uma vez que as concentrações presentes nas amostras encontravam-se em um nível muito baixo.

As condições cromatográficas foram ajustadas, inicialmente, a partir de várias injeções do branco, soluções de padrões e amostras, de modo que os compostos de interesse foram eluídos após os interferentes, isto é, em tempos de retenção ( $t_R$ ) maiores, Figura 11.

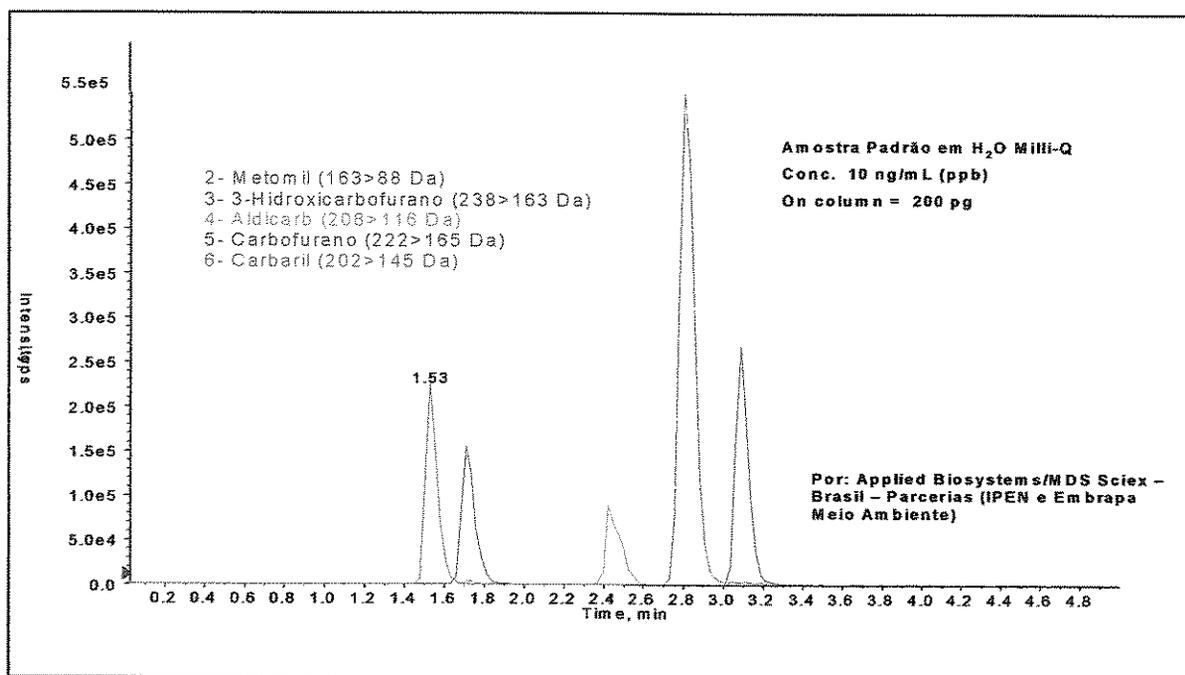
O branco utilizado foi água deionizada, nas mesmas condições de extração da amostra. A faixa de trabalho para os compostos foi adequada para a análise mediante a metodologia proposta, uma vez que a concentração final do extrato foi ajustada para que o detector pudesse “enxergar” os picos de interesse. No presente estudo, o extrato final foi concentrado 1000 vezes para se atingir a sensibilidade desejada.

Foram efetuadas fortificações em duas (02) amostra-testemunhas, nas quais previamente não foram detectados os princípios ativos em questão. O teor final, após fortificação foi de 250mg L<sup>-1</sup>. A eficiência do método foi calculada com base nas recuperações médias de todos os compostos, nas amostras fortificadas. As recuperações variaram de 70 a 80%, sendo as médias consideradas adequadas para análise em níveis de resíduos.

Diante da baixa sensibilidade do aparelho CLAE-UV-Vis para detectar os compostos N-Metilcarbamatos foi usado LC/MS/MS para confirmar. Os dados da Tabela 28 mostram os valores de sensibilidade, linearidade e respectivos tempos de retenção, Figura 12.

**Tabela 28** - Limite de quantificação e coeficiente de variação dos N-Metilcarbamatos pelo sistema LC/MS/MS.

Compostos	Íons monitorados	Limite de Quantificação do Método (LOQ); ppt	r	Desvio padrão	Coeficiente de Variação (%)
Aldicarbe sulfona	223; 86	0,13	0,999	0,015	2,78
Metomil	163; 88	0,04	0,999	0,019	3,72
3-OH Carbifurano	238; 163	0,2	0,997	0,023	4,42
Aldicarbe	208; 116	0,08	0,999	0,044	8,46
Carbofurano	222; 165	0,02	0,999	0,011	2,29
Carbaril	202; 145	0,02	0,996	0,020	4,00



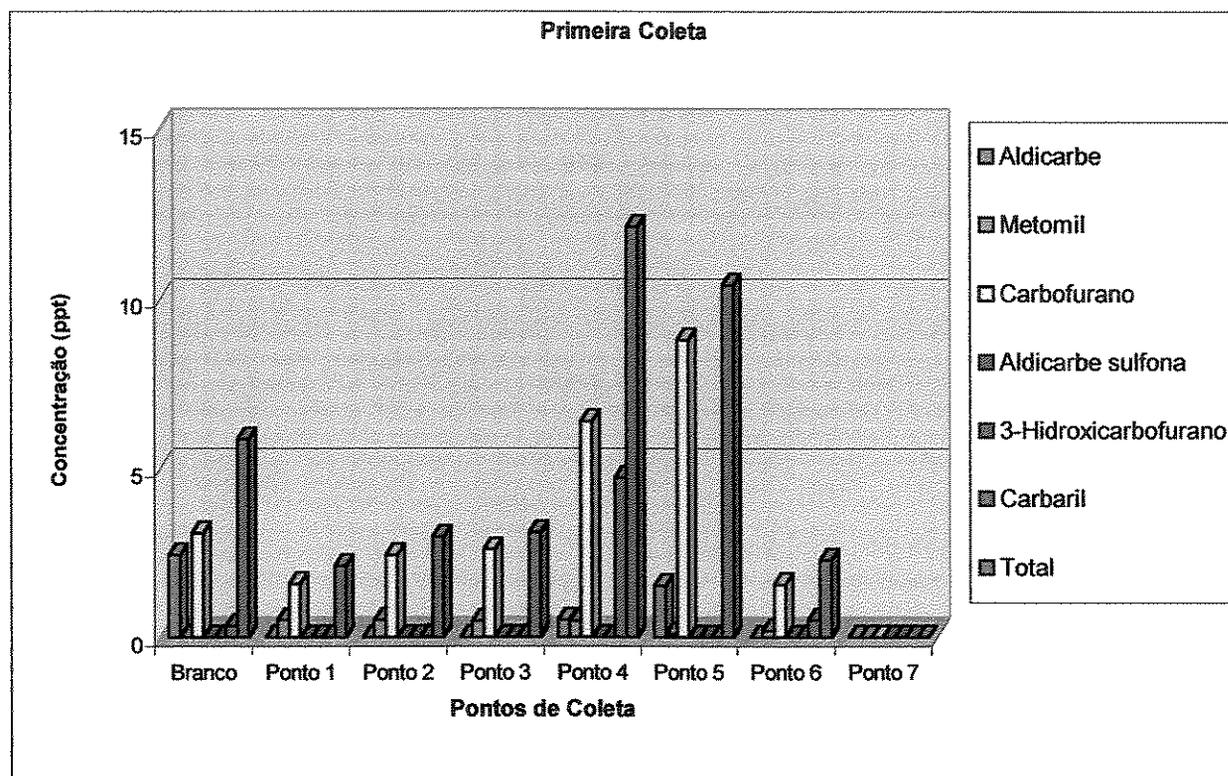
**Figura 12** - Cromatograma do sistema LC/MS/MS de uma mistura de padrões.

### 5.1.1 - Resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos nas águas da represa de Furnas no mês de outubro de 2003

Os dados relativos aos resíduos de N-Metilcarbamatos encontrados na água, determinados nos diferentes locais em estudo, efetuados no mês de outubro de 2003, estão representados na Tabela 29. Na Figura 13, está a representação gráfica desses dados.

O aldicarbe não foi detectado em todas as coletas de estudo neste período. Este carbamato foi detectado nos pontos 4 e 5, com maior valor obtido no ponto 5 próximo a plantações de batata, feijão, milho com  $1,52\text{ng L}^{-1}$  e a menor na plantação de milho, feijão com  $0,52\text{ng L}^{-1}$ . A presença do seu metabólito aldicarbe sulfona não foi detectada.

Para o metomil as concentrações são significativas nos pontos 1, 2, 3 e 4 locais que apresentam as plantação de milho, feijão, cana-de-açúcar e batata. Os maiores valores de concentração foram  $0,52\text{ng L}^{-1}$  e  $0,48\text{ng L}^{-1}$  e as menores,  $0,09\text{ng L}^{-1}$  e  $0,2\text{ng L}^{-1}$  nos pontos 5 e 6 caracterizados por plantação de café e situados próximo de plantação de milho e feijão.



**Figura 13** - Concentração de resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos encontrados nas águas da Represa de Furnas. Coleta realizada em outubro de 2003.

Verifica-se que em quase todos os pontos foram detectados a presença do carbofurano em concentrações que caracterizam por diversidade de plantações, milho, feijão, batata e cana-de-açúcar nos pontos 1, 2, 3 e 4. E plantações de café, milho e feijão nos pontos 5 e 6 a detecção entre  $1,56\text{ng L}^{-1}$  a  $8,8\text{ng L}^{-1}$ . Não foi detectados seu metabólito, 3-hidroxicarbofurano neste período de amostragem.

Detectou-se no ponto 4 a concentração de  $4,72\text{ng L}^{-1}$  do carbaril que se destaca comparado aos demais pontos. Durante este período de coleta o ponto 7 não apresentou concentrações detectáveis de N-Metilcarbamatos. As concentrações no ponto representado pela nascente, para aldicarbe, carbofurano e carbaril são  $2,44\text{ng L}^{-1}$ ,  $3,08\text{ng L}^{-1}$  e  $0,34\text{ng L}^{-1}$ , respectivamente.

**Tabela 29** - Concentração de resíduos de N-metilcarbamatos encontrados na águas da represa de Furnas em ppt ( $\text{ngL}^{-1}$ ). Coleta realizada em outubro de 2003.(Primeira Coleta)

N-Metilcarbamato	Pontos								
	Nascente	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7	LOQ
<b>Aldicarbe</b>	2,44	Nd	nd	nd	0,52	1,52	<LOQ	na	0,08
<b>Metomil</b>	nd	0,52	0,52	0,48	0,48	0,09	0,2	na	0,04
<b>Carbofurano</b>	3,08	1,58	2,44	2,6	6,4	8,8	1,56	na	0,02
<b>Aldicarbe sulfona</b>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<LOQ	na	0,13
<b>3-hidroxicarbofurano</b>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	0,2
<b>Carbaril</b>	0,34	0,02	0,02	0,02	4,72	nd	0,52	na	0,02
<b>Total</b>	<b>5,86</b>	<b>2,12</b>	<b>2,98</b>	<b>3,1</b>	<b>12,12</b>	<b>10,41</b>	<b>2,28</b>		

(nd) Não detectado

(<LOQ) Valores menores que o limite de quantificação do método

na: não analisada

Dentre os N-Metilcarbamatos identificados, as concentrações de carbofurano se destaca seguida a do metomil e carbaril ao comparar os pontos de estudo. Quanto a soma de N-Metilcarbamatos, o ponto 4 caracterizado pela presença de metomil, aldicarbe, carbaril e carbofurano está nos valores de  $12,12\text{ng L}^{-1}$  em seguida de  $10,41\text{ng L}^{-1}$  no ponto 5 e  $5,86\text{ng L}^{-1}$  para a nascente.

### 5.1.2 - Resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos nas águas da represa de Furnas no mês de novembro de 2003

A Tabela 30 representa os valores dos N-Metilcarbamatos na água e expostos graficamente na Figura 14 e verifica-se que aldicarbe, metomil e o carbofurano estavam presente em todas as amostras dos pontos estudados em teores que variam de  $0,1$  a  $0,39\text{ng L}^{-1}$ .

Detectou-se aldicarbe nas concentrações que no ponto 5 ficou com  $0,28\text{ng L}^{-1}$  e valores que variaram entre  $0,13\text{ng L}^{-1}$  à  $0,08\text{ng L}^{-1}$  para os demais pontos.

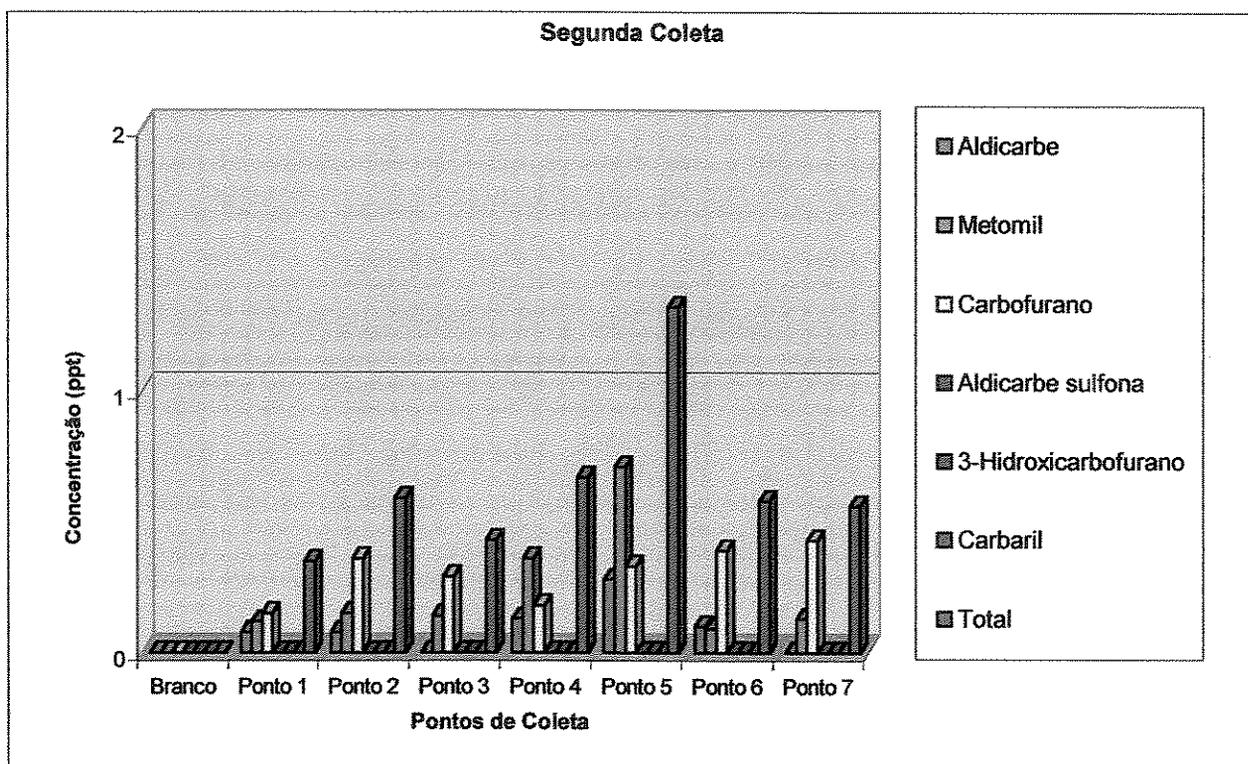
**Tabela 30** - Concentração de resíduos de N-meticarbamatos encontrados na águas da represa de Furnas em ppt (ngL-1). Coleta realizada em novembro de 2003.(Segunda Coleta)

N-Meticarbamato	Pontos								
	Nascente	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7	LOQ
<b>Aldicarbe</b>	na	0,08	0,08	<LOQ	0,13	0,28	0,1	<LOQ	0,08
<b>Metomil</b>	na	0,12	0,15	0,14	0,36	0,71	0,09	0,13	0,04
<b>Carbofurano</b>	na	0,15	0,36	0,29	0,18	0,33	0,39	0,43	0,02
<b>Aldicarbe sulfona</b>	na	nd	nd	nd	nd	<LOQ	nd	nd	0,13
<b>3-hidroxicarbofurano</b>	na	nd	0,2						
<b>Carbaril</b>	na	nd	0,02						
<b>Total</b>	<b>na</b>	<b>0,35</b>	<b>0,59</b>	<b>0,43</b>	<b>0,67</b>	<b>1,32</b>	<b>0,58</b>	<b>0,56</b>	

(nd) Não detectado

(<LOQ) Valores menores que o limite de quantificação do método

na: não analisada



**Figura 14** - Concentração de resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos encontrados nas águas da Represa de Furnas. Coleta realizada em novembro de 2003.

Dentre os N-Metilcarbamatos identificados o carbofurano destacou em valores de concentração na maioria dos pontos estudados, sendo que o seu metabólito 3-hidroxicarbofurano não foi detectado. As amostras dos pontos 7, 6, 2 e 5 apresentaram concentrações que variam de  $0,43\text{ngL}^{-1}$  à  $0,33\text{ng L}^{-1}$  e para os pontos 3,4 e 1 com valores abaixo de  $30\text{ng L}^{-1}$ .

Os níveis de metomil variaram entre a maiores concentrações do ponto 5 com  $0,71\text{ng L}^{-1}$  e  $0,36\text{ng L}^{-1}$  no ponto 4 e para os demais pontos os valores estiveram entre  $0,09\text{ng L}^{-1}$  a  $0,13\text{ng L}^{-1}$ .

### 5.1.3 - Resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos nas águas da represa de Furnas no mês de dezembro de 2003

Neste período os valores obtidos nas amostras nas águas da represa estão apresentados na Tabela 31 e na Figura 15. Os N-Metilcarbamatos metomil e carbofurano estão presentes em um significativo número de pontos amostrados durante esta fase de análise incluindo o ponto da nascente nas concentrações  $0,04\text{ng L}^{-1}$  e  $0,2\text{ng L}^{-1}$ , respectivamente.

Nota-se que o carbofurano está presente em todas as amostras nas concentrações que variam entre  $0,1\text{ng L}^{-1}$  a  $1,67\text{ng L}^{-1}$ , e em relação ao seu metabólito não houve detecção. O resultado das análises de amostras do ponto 3 destaca com a maior concentração com valor de  $1,67\text{ng L}^{-1}$  quando comparado a todos os pontos.

Nos pontos 7 e 5 as concentrações de carbofurano detectadas foram de  $0,36\text{ng L}^{-1}$  e  $0,34\text{ng L}^{-1}$ , respectivamente. O metomil não foi detectado no ponto 5 e nos demais foi detectado entre valores de concentração que variaram de  $0,04\text{ng L}^{-1}$  a  $0,08\text{ng L}^{-1}$ .

Os valores detectados para o carbaril nas amostras analisadas há pouca diferença quantitativa quando ao comparar os pontos 1,2 e 3 foram praticamente os mesmos e, nos demais pontos não foi detectado sua presença.

Estão expressos na Tabela 31 que nos pontos 1, 2 e 3 há três N-Metilcarbamatos, metomil, carbofurano e carbaril presentes sendo o carbofurano com maior concentração, seguido do carbaril e metomil. Os dados analisados nas amostras nos pontos 4, 6 e 7 mostram presença do metomil em concentrações menores do que a do carbofurano.

**Tabela 31** - Concentração de resíduos de N-meticarbamatos encontrados na águas da represa de Furnas em em ppt ( $\text{ngL}^{-1}$ ). Coleta realizada em dezembro de 2003 (Terceira Coleta).

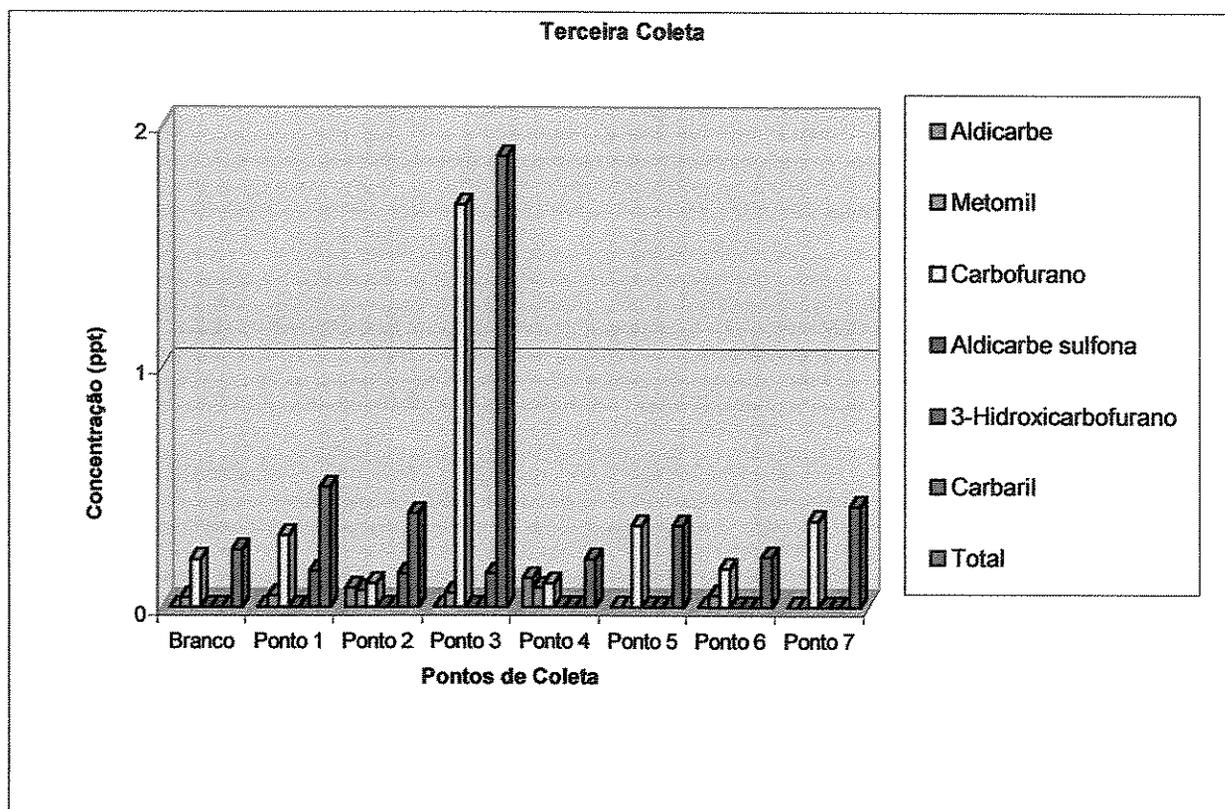
N-Metilcarbamato	Pontos								
	Nascente	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7	LOQ
<b>Aldicarbe</b>	nd	<LOQ	0,08	<LOQ	0,12	nd	<LOQ	<LOQ	0,08
<b>Metomil</b>	0,04	0,05	0,07	0,06	0,08	nd	0,05	0,06	0,04
<b>Carbofurano</b>	0,2	0,3	0,1	1,67	0,1	0,34	0,16	0,36	0,02
<b>Aldicarbe sulfona</b>	nd	<LOQ	<LOQ	nd	nd	nd	nd	nd	0,13
<b>3-hidroxicarbofurano</b>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,2
<b>Carbaril</b>	nd	0,15	0,14	0,14	nd	nd	nd	nd	0,02
<b>Total</b>	<b>0,24</b>	<b>0,5</b>	<b>0,39</b>	<b>1,87</b>	<b>0,2</b>	<b>0,34</b>	<b>0,21</b>	<b>0,42</b>	

(nd) Não detectado

(<LOQ) Valores menores que o limite de quantificação do método

na: não analisada

Nota-se que a somatória dos N-Metilcarbamatos detectados no ponto 3, referente a concentrações de aldicarbe, metomil, carbofurano e carbaril se destaca com valor de  $1,7\text{ng L}^{-1}$  seguida do ponto 1, 2 com  $0,5\text{ng L}^{-1}$ ,  $0,42\text{ng L}^{-1}$ , respectivamente. Nos pontos 2, 6 e 4 a somatória aldicarbe, metomil e carborano foi de  $0,39\text{ng L}^{-1}$ ,  $0,21\text{ng L}^{-1}$  e  $0,20\text{ng L}^{-1}$ , respectivamente.



**Figura 15** - Concentração de resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos encontrados nas águas da Represa de Furnas. Coleta realizada em dezembro de 2003.

#### 5.1.4 - Resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos nas águas da Represa de Furnas no mês de janeiro de 2004

Considerando os dados referentes à Tabela 32 que representam os valores de N-Metilcarbamatos detectados nas águas da represa e graficamente expostos na Figura 16, verifica-se a presença de todos em quantidades de  $0,1\text{ngL}^{-1}$  a  $25,1\text{ng L}^{-1}$ . Analisando os valores representados na Tabela 31 pode ser verificado que há presença de Aldicarbe e Carbofurano nas concentrações  $0,1\text{ng L}^{-1}$ ,  $0,13\text{ng L}^{-1}$ , no ponto amostrado na nascente.

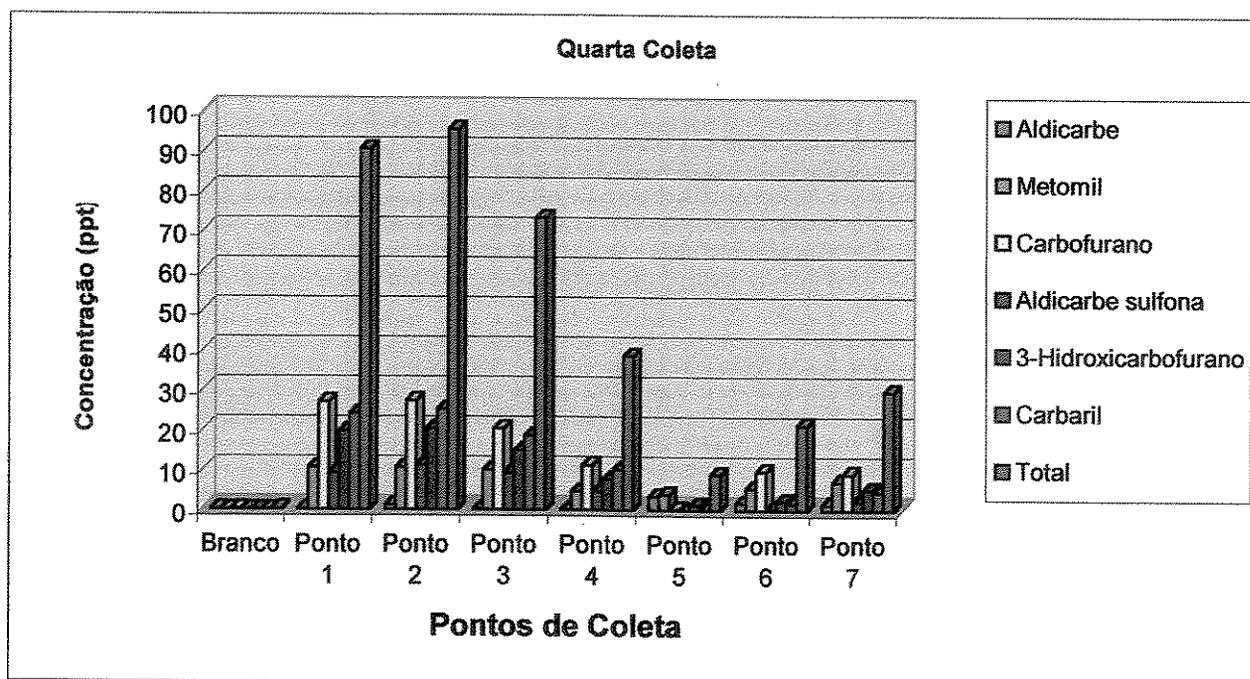
**Tabela 32** - Concentração de resíduos de N-meticarbamatos encontrados na águas da represa de Furnas em ppt (ngL-1). Coleta realizada em janeiro de 2004.(Quarta Coleta)

N-Metilcarbamato	Pontos								
	Nascente	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7	LOQ
Aldicarbe	0,1	0,13	1,13	0,16	0,1	3,35	1,75	1,52	0,08
Metomil	nd	10,4	10,5	9,97	4,68	3,91	5,5	7,17	0,04
Carbofurano	0,13	27	27,2	20,3	11,2	0,18	9,63	9,1	0,02
Aldicarbe sulfona	nd	9,2	11,1	9,3	4,69	<LOQ	0,53	2,17	0,13
3-hidroxicarbofurano	nd	19,7	20,4	14,9	7,75	1,16	2,24	5,12	0,2
Carbaril	nd	24,1	25,1	18,6	10,2	0,19	1,59	4,65	0,02
<b>Total</b>	<b>0,23</b>	<b>90,53</b>	<b>95,43</b>	<b>73,23</b>	<b>38,62</b>	<b>8,79</b>	<b>21,24</b>	<b>29,73</b>	

(nd) Não detectado

(<LOQ) Valores menores que o limite de quantificação do método

na: não analisada



**Figura 16** - Concentração de resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos encontrados nas águas da Represa de Furnas. Coleta realizada em janeiro de 2004.

Para o composto carbofurano, observa-se uma concentração significativamente maior em todos os pontos amostrados neste período, variando de 0,18ng L<sup>-1</sup> no ponto 5 a 27,2ng L<sup>-1</sup> no ponto 2. Os valores de 27,2ng L<sup>-1</sup>, 27ng L<sup>-1</sup> e 20ng L<sup>-1</sup> foram detectados nos pontos 1, 2, 3. Considerando estes pontos quantitativamente são o dobro quando comparados aos pontos 4, 6 e 7 com concentrações de 11,2ng L<sup>-1</sup>, 9,63ng L<sup>-1</sup>, 9,1ng L<sup>-1</sup>, respectivamente. As concentrações encontradas neste período para o metabólito do carbofurano, 3-hidroxicarbofurano, foi detectado em concentrações que de 20,4ng L<sup>-1</sup>, 19,7ng L<sup>-1</sup>, 14,9ng L<sup>-1</sup> para os pontos 2, 1 e 3, respectivamente, e já com relação aos pontos 4, 7, 6 e 5 as concentrações encontradas variaram de 7,75ng L<sup>-1</sup> até 1,16ng L<sup>-1</sup>.

O segundo N-Metilcarbamato cujas concentrações encontradas são valores altos é o carbaril nos pontos 1, 2, 3 e 4 sendo que suas concentrações de 24,1ng L<sup>-1</sup>, 25,1ng L<sup>-1</sup>, 18,6ng L<sup>-1</sup>, 10,2ng L<sup>-1</sup>. Os valores para os pontos 7, 6 e 5 são significativamente menores, 4,65ng L<sup>-1</sup>, 1,59ng L<sup>-1</sup> e 0,19ng L<sup>-1</sup>, respectivamente, quando comparados aos demais pontos.

Analisando a Tabela 32 verifica-se que as concentrações do metomil estão em terceiro lugar quanto aos valores detectados em todos os pontos. Os pontos 1, 2, 3 e 7 são os que apresentaram os maiores valores de 10,5ng L<sup>-1</sup> até 7,17ng L<sup>-1</sup> e, nota-se que os pontos 6, 4 e 5 estão com concentrações de 5,5ng L<sup>-1</sup> até 3,91ng L<sup>-1</sup>.

Para o aldicarbe e seu metabólito, aldicarbe sulfona, as concentrações foram menores quando comparados aos demais N-Metilcarbamatos nas amostras analisadas nos mês de janeiro. Observou-se que o ponto 5 apresentou a maior concentração para o aldicarbe, cujo valor foi de 3,35ng L<sup>-1</sup> enquanto no ponto 2 a concentração foi de 11,1ng L<sup>-1</sup> para o seu metabólito, aldicarbe sulfona. Houve presença de aldicarbe sulfona nos pontos 3, 1, 4, 7 e 6 com valores variando de 9,3ng L<sup>-1</sup> até 0,53ng L<sup>-1</sup>.

Para os pontos 1, 2 e 3 neste mês de janeiro foi notado uma somatória na concentração de N-Metilcarbamatos respectivamente de, 90,53ng L<sup>-1</sup>, 95,43ng L<sup>-1</sup> e 73,23ng L<sup>-1</sup>. Os valores da somatória são reduzidos observando-se os pontos 4, 7, 6 cujos valores foram de 38,62ng L<sup>-1</sup>, 29,73ng L<sup>-1</sup> e 21,24ng L<sup>-1</sup>.

### 5.1.5 - Resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos nas águas da Represa de Furnas no mês de fevereiro de 2004

No período de fevereiro observou-se, de acordo com a Tabela 33 e graficamente pela Figura 17, que os N-Metilcarbamatos analisados estavam presentes em todas as amostras de água da represa incluindo o branco em concentrações inferiores a 0,5ng L<sup>-1</sup> para o Aldicarbe, metomil e carbofurano.

Praticamente durante este período pelas concentrações detectadas a seqüência estabelecida do maior valor é representada pelo carbofurano e seu metabólito o 3-hidroxicarbofurano em seguida os demais N-Metilcarbamatos como metomil, carbaril, Aldicarbe sulfona e Aldicarbe.

As concentrações para o carbofurano neste período são de 115ng L<sup>-1</sup> para o ponto 1 e 71,9ng L<sup>-1</sup> no ponto 6. Deve ser melhor observado que o seu metabólito 3-hidroxicarbofurano nos pontos 1, 6 e 2 apresentaram as concentrações de 120ng L<sup>-1</sup>, 48,8ng L<sup>-1</sup>, 43,8ng L<sup>-1</sup>, respectivamente.

**Tabela 33 - Concentração de resíduos de N-Metilcarbamatos encontrados nas águas da represa de Furnas em ppt (ngL<sup>-1</sup>). Coleta realizada em fevereiro de 2004.(Quinta Coleta)**

N-Metilcarbamato	Pontos								
	Nascente	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7	LOQ
<b>Aldicarbe</b>	0,19	0,59	0,17	8,7	0,13	11,8	18,5	10,1	0,08
<b>Metomil</b>	0,36	40,5	18,6	32	13,5	30,3	50,9	29	0,04
<b>Carbofurano</b>	0,15	115	47,4	20,7	32,5	19,2	71,9	22,3	0,02
<b>Aldicarbe sulfona</b>	nd	8,77	14,3	11,2	6,2	12,6	10,3	15,6	0,13
<b>3-hidroxicarbofurano</b>	nd	120	43,8	3,25	29,5	2,16	48,8	3,86	0,2
<b>Carbaril</b>	nd	30	40,9	36,4	1,86	17,3	21,5	15,5	0,02
<b>Total</b>	<b>0,7</b>	<b>314,86</b>	<b>165,17</b>	<b>112,25</b>	<b>83,69</b>	<b>93,36</b>	<b>221,9</b>	<b>96,36</b>	

(nd) Não detectado

(<LOQ) Valores menores que o limite de quantificação do método

na: não analisada

O N-Metilcarbamato metomil neste período foi detectado em concentração de 50,9ng L<sup>-1</sup> no ponto 6 e 40,5ngL<sup>-1</sup> no ponto 1 e com relação aos pontos 3, 5, 7 e foram encontrados os valores de 32,0ng L<sup>-1</sup> até 29,0ng L<sup>-1</sup>.

No mês de fevereiro o carbaril se encontra no quarto lugar quanto aos valores das concentrações em todos dos pontos com valores menores de 50ng L<sup>-1</sup>. Analisando a Tabela 29, observa-se que os pontos, 2, 3 e 1 apresentam as concentrações entre 40,9ng L<sup>-1</sup> à 30,1ng L<sup>-1</sup>.

O aldicarbe foi detectado no mês de fevereiro em de 18,5ng L<sup>-1</sup>, 11,8ng L<sup>-1</sup>, 10,1ngL<sup>-1</sup> para os pontos 6, 5 e 7 e, concentrações menores que 10ng L<sup>-1</sup> para os demais pontos. Nos demais as concentrações para o metabolitos do aldicarbe, o aldicarbe sulfona ficou superior a 10,0ng L<sup>-1</sup>, destacando-se os pontos 7 e 2 com valores de 15,6ng L<sup>-1</sup> e 14,3ng L<sup>-1</sup>.

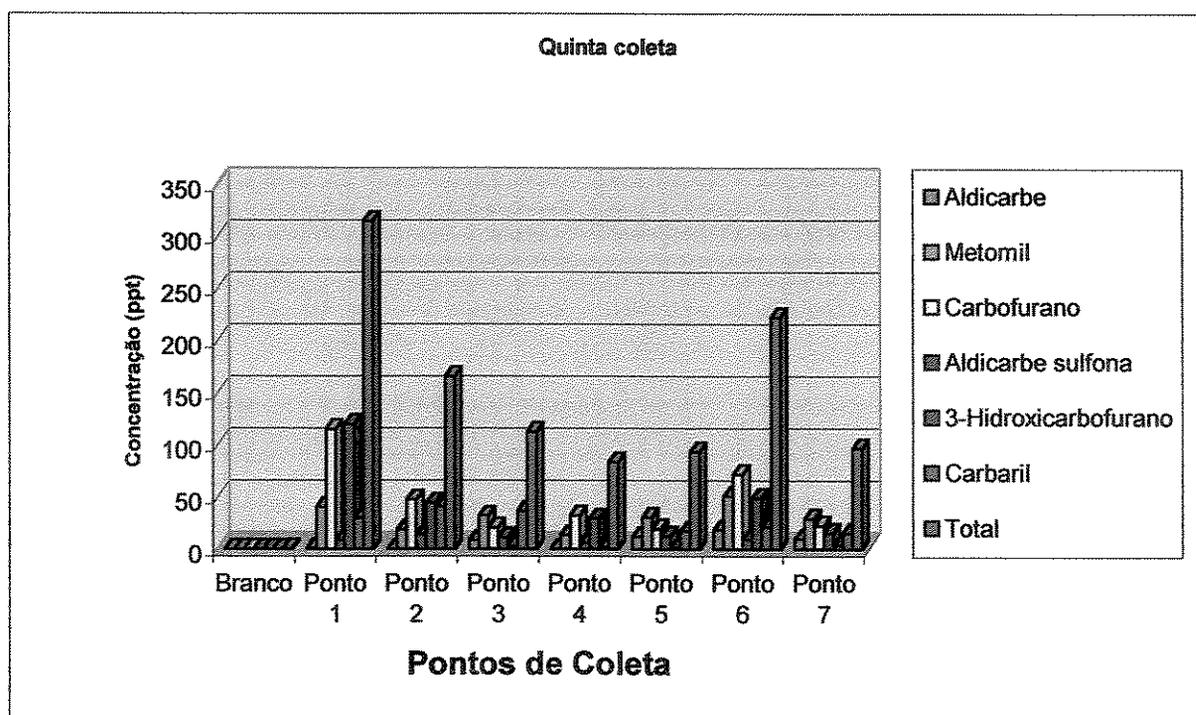


Figura 17 - Concentração de resíduos de N-Metilcarbamatos e metabolitos encontrados nas águas da Represa de Furnas. Coleta realizada em fevereiro de 2004.

A partir da somatória de todos os N-Metilcarbamatos por ponto observa-se, de acordo com a Tabela 33, que os valores estão variaram de 112ng L<sup>-1</sup> até 314,86ng L<sup>-1</sup> para os pontos 3,2,6 e 1. Já com relação aos pontos 4, 5 e 7 a somatória dos valores das concentrações estão abaixo de 100ng L<sup>-1</sup>.

#### 5.1.6 - Resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos nas águas da Represa de Furnas no mês de março de 2003

No período de amostragem do mês de março de acordo com acordo com a Tabela 34 foi considerado que o carbofurano o N-Metilcarbamato de maior concentração na maioria dos pontos exceto o ponto 4 cujo valor foi de 13,9ng L<sup>-1</sup>. Os dados de concentrações para os demais pontos variaram de 47,4ng L<sup>-1</sup> à 28,8ng L<sup>-1</sup>.

**Tabela 34 - Concentração de resíduos de N-Meticarbamatos encontrados na águas da represa de Furnas em ppt (ngL<sup>-1</sup>). Coleta realizada em março de 2004. (Sexta Coleta)**

N-Metilcarbamato	Pontos								LOQ
	Nascente	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7	
Aldicarbe	0,14	0,31	4,21	2,7	4,03	3,58	4,31	8,93	0,08
Metomil	0,11	11,7	28,3	21,2	18,2	22,6	18,2	31,4	0,04
Carbofurano	0,17	28,8	47,4	39,7	13,9	29,3	28,8	34,6	0,02
Aldicarbe sulfona	nd	8,77	14,3	11,2	6,2	12,6	10,3	15,6	0,13
3-hidroxicarbofurano	nd	24,1	3,28	32,1	3,28	20,8	22,9	19,6	0,2
Carbaril	nd	30	40,9	36,4	1,86	17,3	21,5	15,5	0,02
<b>Total</b>	<b>0,42</b>	<b>103,68</b>	<b>138,39</b>	<b>143,3</b>	<b>47,47</b>	<b>106,18</b>	<b>106,01</b>	<b>125,63</b>	

(nd) Não detectado

(<LOQ) Valores menores que o limite de quantificação do método

na: não analisada

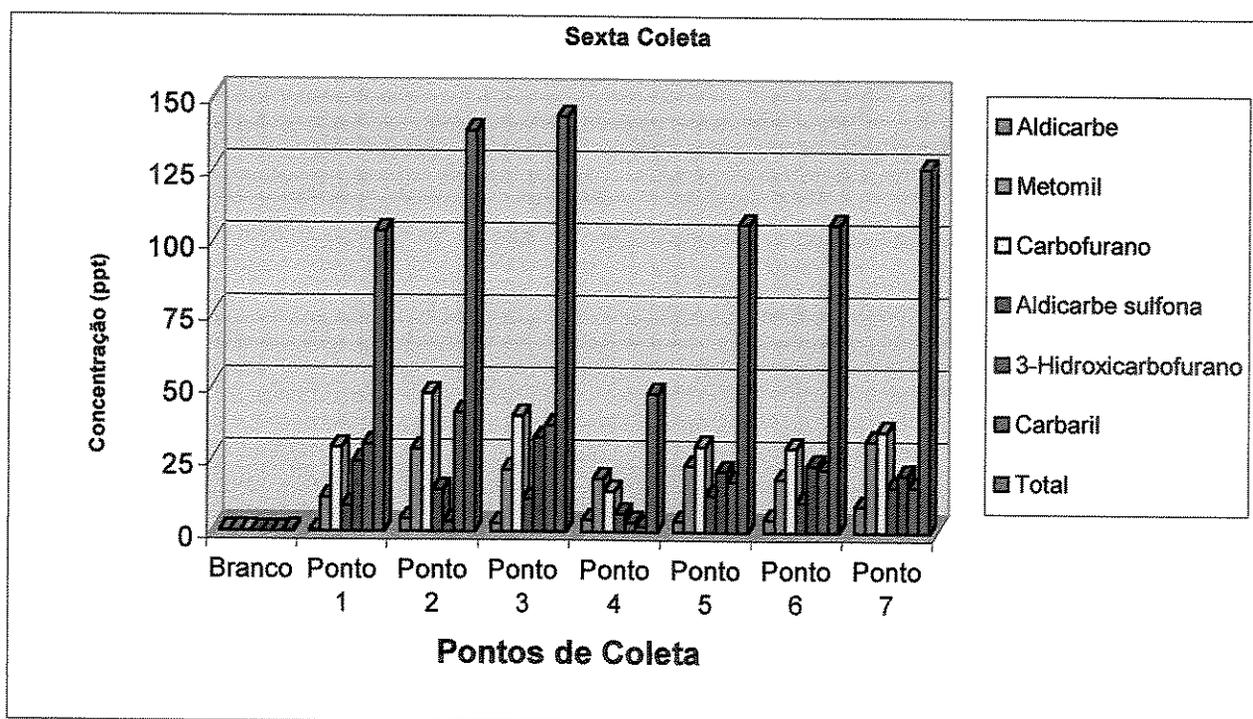
Nos dados analisados os pontos de amostragem 3, 6, 5 e 7 são quantitativamente representados para o de 3-hidroxicarbofurano.

O carbaril se encontra no segundo lugar quanto aos valores médios detectáveis nos diferentes pontos da represa e quando comparados com aos demais N-Metilcarbamatos neste período de amostragem, com concentrações que variam de 1,86ng L<sup>-1</sup> até 40,9ng L<sup>-1</sup>.

No mês de março o metomil foi detectado uma concentração superior a 20ng L<sup>-1</sup> nos pontos 7, 2, 5 e para os pontos 6,4 e 1 com valores que variaram de 18,2ng L<sup>-1</sup> à 11,7ng L<sup>-1</sup>.

Realizando uma análise dos dados apresentados pela Tabela 34 o aldicarbe e seu metabólito, aldicarbe sulfona se encontram presentes em concentrações que variam de 0,30ng L<sup>-1</sup> a 15,6ng L<sup>-1</sup> em todos os pontos amostrados neste período. O ponto 7 se destaca para o aldicarbe com concentração de 8,93ng L<sup>-1</sup> e aldicarbe sulfona com 15,6ng L<sup>-1</sup>. O aldicarbe sulfona foi detectado na faixa de concentrações de 14,3ng L<sup>-1</sup> à 10,3ng L<sup>-1</sup> para os pontos 2, 5, 3 e 6.

Comparando a soma total de N-Metilcarbamatos por pontos de coleta observa-se que, com exceção do ponto 4, todos os outros se encontram com concentrações acima de 100ng L<sup>-1</sup>.



**Figura 18** - Concentração de resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos encontrados nas águas da Represa de Furnas. Coleta realizada em março de 2004.

### 5.1.7 - Somatória de resíduos de N-Metilcarbamatos e metabólitos nas águas da Represa de Furnas durante seis meses de amostragem

Na Figura 19 foi verificada a concentração total dos N-Metilcarbamatos por ponto de coleta, conforme Tabela 35, para uma melhor visualização considerando o período de seis meses de amostragem na área de estudo. Analisando os dados, de um modo geral, verifica-se que o valor da concentração total mínima foi de  $0,27\text{ng L}^{-1}$  no ponto 4 e a mais alta de  $314,86\text{ng L}^{-1}$ , no ponto 1.

Ao analisar a amostra da nascente tem-se uma concentração de  $5,86\text{ng L}^{-1}$  valor significativamente superior aos demais locais de estudo. Nota-se que a partir da segunda coleta o nível de detecção variou de  $0,5\text{ng L}^{-1}$ ,  $0,23$  a  $0,7\text{ng L}^{-1}$ .

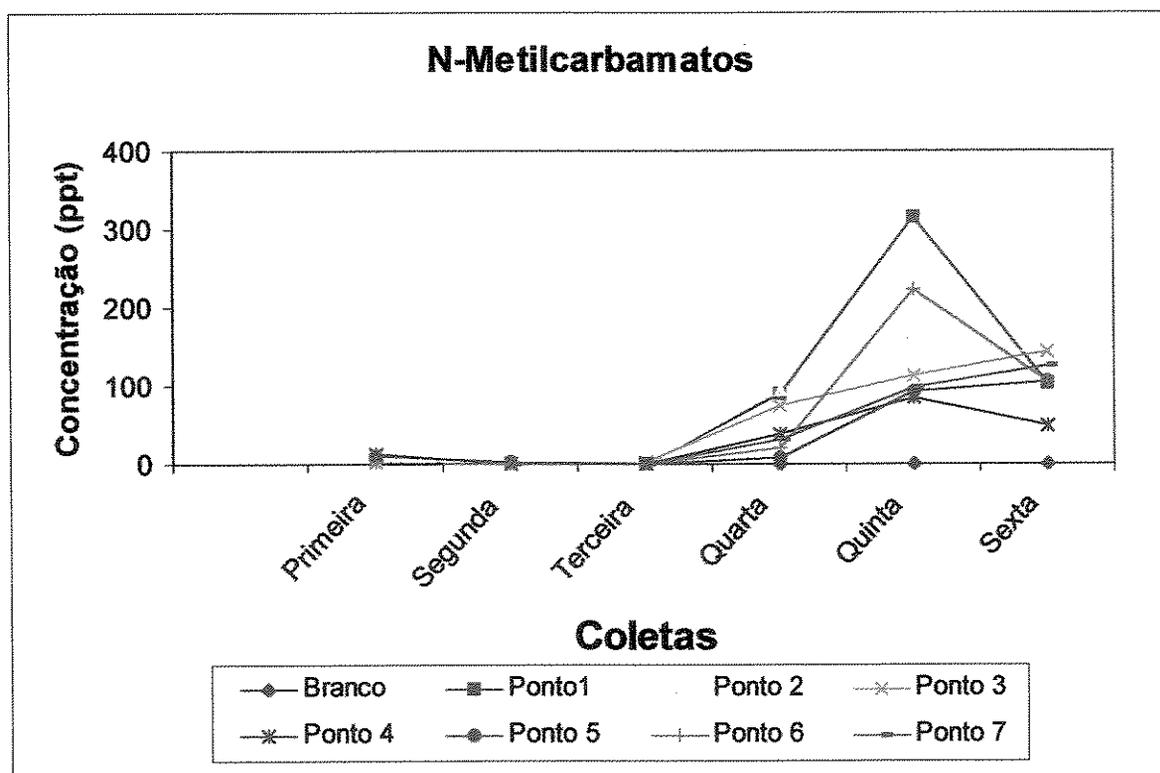


Figura 19 - Concentração de todos os resíduos de N-Meticarbamatos encontrados na águas da represa de Furnas em ppt ( $\text{ngL}^{-1}$ ) por coleta.

**Tabela 35** - Concentração de todos os resíduos de N-Meticarbamatos encontrados na águas da represa de Furnas em ppt ( $\text{ngL}^{-1}$ ) por coleta.

Coletas	Pontos							
	Nascente	Ponto1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7
Primeira	5,86	2,12	2,98	3,1	12,12	10,41	2,28	na
Segunda	0	0,35	0,59	0,43	0,67	1,32	0,58	0,56
Terceira	0,24	0,5	0,39	1,87	0,3	0,34	0,21	0,42
Quarta	0,23	90,53	95,43	73,23	38,62	8,79	21,24	29,73
Quinta	0,7	314,86	165,17	112,25	83,69	93,36	221,90	96,36
Sexta	0,42	103,68	138,39	143,3	47,47	106,2	106,01	125,63

na: não analisada

Houve variações significativas entre os pontos, a exemplo na primeira coleta na qual os pontos 4 e 5 apresentam  $12,12\text{ng L}^{-1}$  e  $10,41\text{ng L}^{-1}$  respectivamente. E, para a segunda e terceira, destacando-se os pontos 5 e 3 com valores  $1,32\text{ng L}^{-1}$  e  $1,87\text{ng L}^{-1}$ .

Na quarta coleta feita no mês de janeiro de 2004 foi possível verificar a concentração total para os N-Metilcarbamatos relativamente maiores para todos os pontos exceto para o ponto 5 com  $8,79\text{ng L}^{-1}$ . Os dados apresentados na quinta coleta se destacam por caracterizar uma soma de N-Metilcarbamatos por ponto que variou de  $83,69\text{ng L}^{-1}$  no ponto 4 a  $314\text{ng L}^{-1}$  no ponto 1. Em março de 2004, período que refere-se a sexta amostragem a soma por ponto apresentou no ponto 4 uma concentração de  $47,47\text{ng L}^{-1}$  e para os demais pontos valores acima de  $100\text{ng L}^{-1}$ .

As concentrações encontradas nos pontos 1,2,3, 6 e7 nas quarta,quinta e sexta coletas verifica-se que os valores foram maiores em 10 vezes quando comparados com a primeira, secunda e terceira. Os valores de concentração ao comparar com a quarta, quinta e sexta coletas os resultados para os pontos 1,2 e 3 duplicou ou triplicou de valor, ao passo para os pontos 3 e 4 duplicou, para o ponto 5 foi 12 vezes e para o ponto 6 ficou superior a 10 (Tabela 36).

**Tabela 36 - Concentração média de todos os resíduos de N-Meticarbamatos encontrados na águas da represa de Furnas em ppt (ngL<sup>-1</sup>) por coleta.**

Coletas \ Pontos	Pontos							
	Nascente	Ponto1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7
Primeira	1,95	0,70	0,99	1,03	3,03	3,47	0,76	na
Segunda	na	0,12	0,20	0,22	0,23	0,44	0,20	0,30
Terceira	0,12	0,70	0,11	0,60	0,10	0,34	0,11	0,21
Quarta	0,16	15,10	15,91	12,21	6,44	1,76	3,54	4,96
Quinta	0,23	52,48	27,53	37,42	13,95	15,56	36,98	16,06
Sexta	0,14	17,28	23,07	23,88	7,91	17,71	17,67	20,93

na: não analisada

### 5.1.8 - Contribuição relativa da água para beber no total da exposição - Critérios para avaliar o risco crônico da ingestão de agrotóxico

A tabela 37 mostra os valores encontrados de acordo com o guia da ATSDR para estimar a dose de exposição por ingestão de água (IDag).

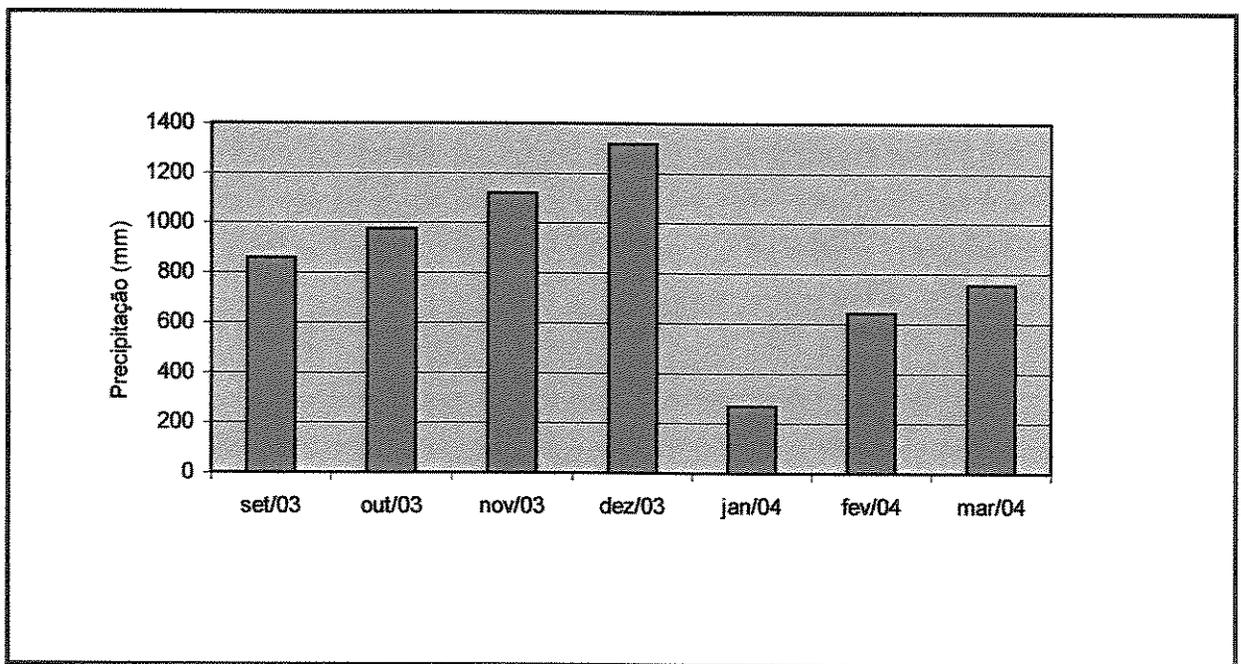
**Tabela 37 - Estimativas da dose de exposição por ingestão de água (Idag) usando a concentração média de todos os resíduos de N-Meticarbamatos encontrados na águas da represa de Furnas em ppb (µg /Kg/dia) por coleta.**

Coletas \ Pontos	Pontos							
	Nascente	Ponto1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7
Primeira	5,57.10 <sup>-5</sup>	2,0.10 <sup>-5</sup>	2,82.10 <sup>-5</sup>	2,94.10 <sup>-5</sup>	8,71.10 <sup>-5</sup>	9,91.10 <sup>-5</sup>	2,17.10 <sup>-5</sup>	na
Segunda	na	3,4.10 <sup>-6</sup>	5,7.10 <sup>-6</sup>	6,2.10 <sup>-6</sup>	6,50.10 <sup>-6</sup>	1,25.10 <sup>-5</sup>	5,7.10 <sup>-6</sup>	2,10.10 <sup>-2</sup>
Terceira	3,4.10 <sup>-6</sup>	2,0.10 <sup>-5</sup>	3,1.10 <sup>-6</sup>	1,71.10 <sup>-5</sup>	2,80.10 <sup>-6</sup>	9,70.10 <sup>-6</sup>	3,10.10 <sup>-6</sup>	6,00.10 <sup>-6</sup>
Quarta	4,5.10 <sup>-6</sup>	4,34.10 <sup>-4</sup>	4,55.10 <sup>-4</sup>	3,59.10 <sup>-4</sup>	1,84.10 <sup>-4</sup>	5,02.10 <sup>-5</sup>	1,01.10 <sup>-4</sup>	1,42.10 <sup>-4</sup>
Quinta	6,5.10 <sup>-6</sup>	1,50.10 <sup>-3</sup>	7,87.10 <sup>-4</sup>	1,17.10 <sup>-3</sup>	4,00.10 <sup>-4</sup>	4,45.10 <sup>-4</sup>	1,15.10 <sup>-4</sup>	4,60.10 <sup>-4</sup>
Sexta	4,0.10 <sup>-6</sup>	4,93.10 <sup>-4</sup>	6,60.10 <sup>-4</sup>	6,82.10 <sup>-4</sup>	2,30.10 <sup>-4</sup>	5,06.10 <sup>-4</sup>	5,04.10 <sup>-4</sup>	6,00.10 <sup>-4</sup>

Para todos os pontos a partir da quarta coleta a dose de exposição apresentou maiores comparadas com as coletas anteriores. A dose de exposição para os 2 e 5 se destaca com valores de  $7,87.10^{-4}$  e  $5,06.10^{-4}$   $\mu\text{g}/\text{Kg}/\text{dia}$ , respectivamente. Para o ponto 6 a dose de exposição quando comparada com as três primeiras coletas os valores chegam a 10 vezes mais a possibilidade de exposição e que pode ser encontrado nos demais pontos.

#### 5.1.9 - Contribuição das condições climática para avaliar a concentração de resíduos de N-Metilcarbamatos nas águas da Represa de Furnas

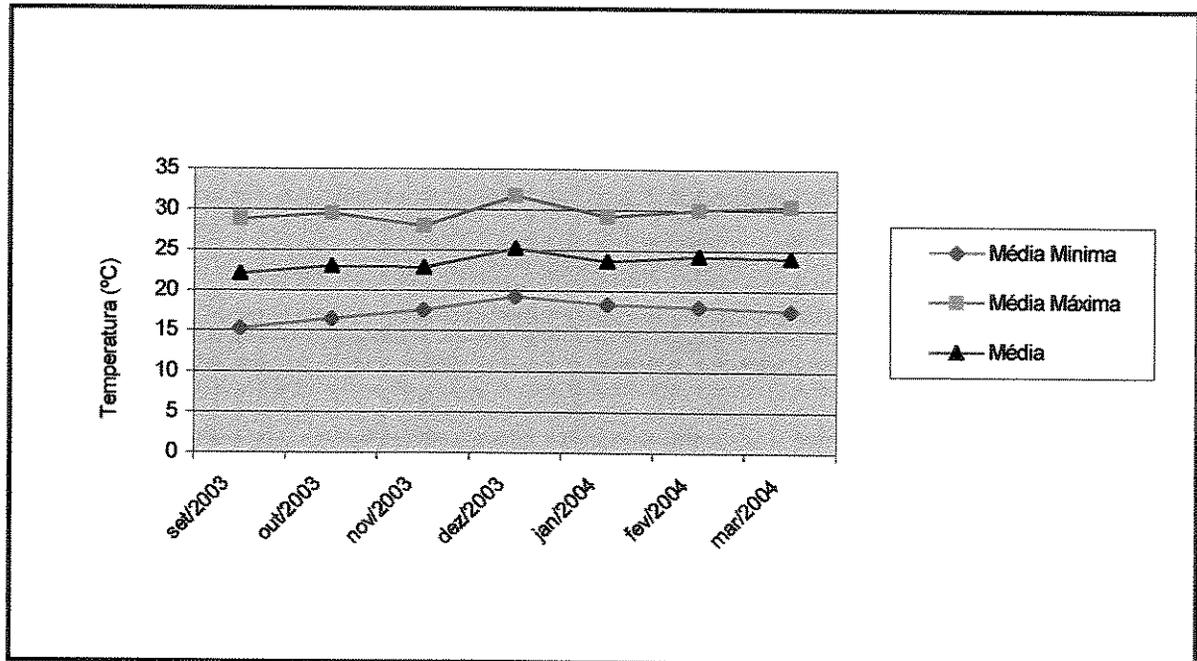
O comportamento da dinâmica dos agrotóxicos no meio ambiente é um processo básico que explica a dissipação e degradação entre os diferentes locais no ambiente e entender como tal é controlado pelas condições ambientais. Entre as condições ambientais que podem influenciar o comportamento dos agrotóxicos são a quantidade de chuva e temperatura da região, Figuras 20 e 21.



Cedido por Ipanema Agrícola S/A.

Figura 20 - Precipitação pluviométrica média mensal na bacia hidrográfica da Represa de Furnas.

Os dados apresentados mostram pluviosidade de setembro até dezembro apresentaram valores que ficaram entre 800 a 1350mm e dos meses de janeiro a março oscilaram entre 250 a 750mm.



Cedido por Ipanema Agrícola S/A

**Figura 21** - Temperaturas médias mensais na bacia hidrográfica da Represa de Furnas.

A sazonalidade da aplicação dos agrotóxicos é um fator que influencia a ocorrência e distribuição, porque afeta diretamente a quantidade disponível para ser arrastado ou degradado da plantação durante o período chuvoso. A umidade do solo, a qual varia sazonalmente, o tempo de aplicação esta relacionada com o período chuvoso porque controla quantidade significativa de pragas típicas neste período. Somado a isto o fato dos agrotóxicos atuais serem mais solúveis ou degradarem mais rapidamente as técnicas de amostragem devem levar em consideração o tempo adequado de aplicação, escolha adequada do momento para que as amostras sejam representativas.

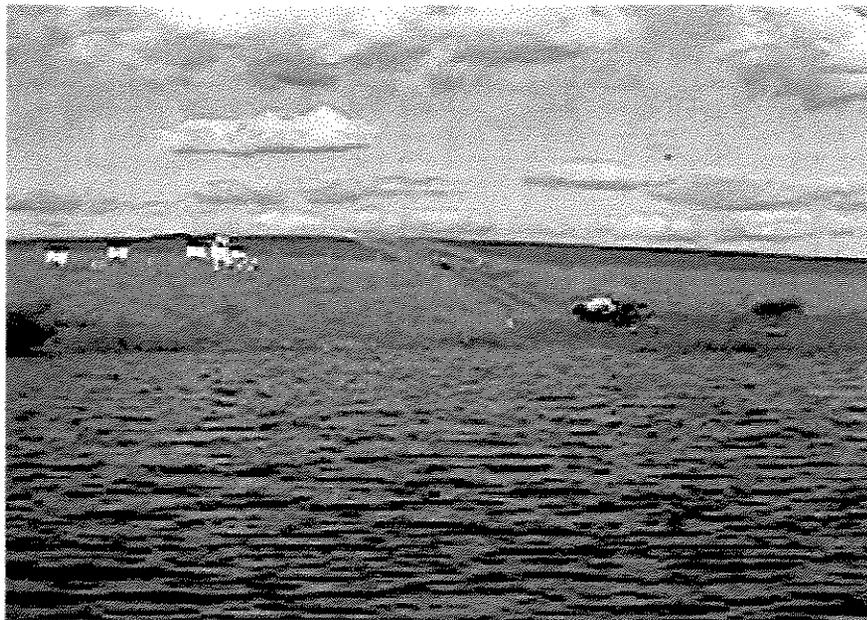




## ***6 - DISCUSSÃO***



O estudo de impacto ambiental e os reflexos sobre a saúde pública do uso de agrotóxicos é extremamente complexo associado aos processos ambientais. Associado a Represa de Furnas existem ecossistemas de grande interesse (campos agrícolas, florestas, lagos, rios, etc.) que estão sujeitos a grande variabilidade de ações no espaço e tempo. A diversidade e a complexidade de indicadores da saúde existente nestes ecossistemas torna a definição do que constitui impacto significativo em tal sistema, uma tarefa difícil como representa a Figura 22.



**Figura 22** - Relações entre presença de cultura e manejo, animais e represa de Furnas.

O monitoramento de agrotóxicos são estudos dispendiosos e para tanto, tentou-se realizar uma investigação dos níveis de N-Metilcarbamatos nas águas da Represa de Furnas no período de outubro de 2003 a março de 2004. Essas análises constituem um substrato básico que permitem detalhar as interrelações entre fatores climatológicos, hidrológicos e aplicação de agrotóxico. Tais informações poderão servir como suporte para uma intervenção com segurança na saúde pública e do meio ambiente, principalmente no que se diz respeito ao controle dos efeitos dos agrotóxicos.

Por outro lado o uso das terras com finalidade agrícola e econômica nas margens da represa é um fator ambiental importante para explicar a distribuição e ocorrência dos N-Metilcarbamatos na área estudada. Na região a atividade agrícola é influenciada pela prevalência favorável das condições climáticas para uma variedade de culturas em crescimento durante ano inteiro.

A produção/tonelada e números de hectares plantados, na região são marcantes sob o ponto de vista econômico e observa-se que um maior aporte de N-Metilcarbamatos são usados nas lavouras de milho, batata, feijão (culturas distribuídas em três safras ao ano), cana-de-açúcar, sendo o café Figura 23 com 142.698,420 toneladas. O total da produção por 11 municípios perfazendo dos 30 maiores produtores estão presente os 17 maiores que determinam cultivos de lavouras atingem aproximadamente 143.300,206 milhões de toneladas.



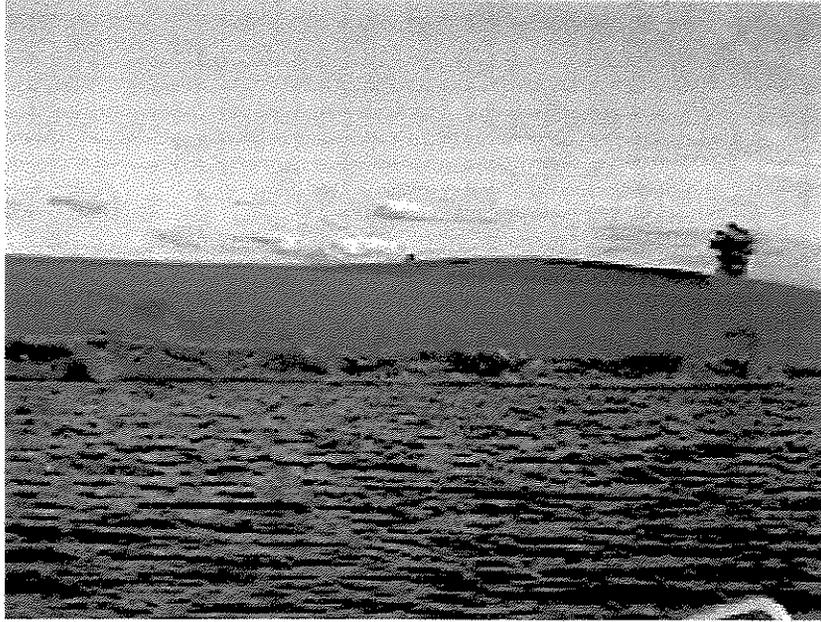
**Figura 23** - Lavoura de café as margens da Represa de Furnas

A quantidade de agrotóxico carregada para um rio, lago depende da declividade do terreno, tamanho das partículas do solo, e do grau de cobertura vegetal (SPARROW et al., 2000). Tais características podem ser visualizadas pelas Figuras 24 e 25, as quais descrevem as condições específicas do local de estudo, que inclui declividade acentuada que pode chegar até 700 m de altura e a falta de cobertura vegetal que poderiam proteger as águas da represa.



**Figura 24** - Descrição da cultura e declividade do local.

A erosão causada pela chuva e irrigação, Figura 24, desde que eles estejam fortemente adsorvidos pelas partículas do solo. A topografia do terreno no local de estudo associada à forma de manejo do solo, terraceamento, curva de nível e aração, também influenciam o carregamento superficial, seja em solução ou adsorvido ao particulado, Figura 26.



**Figura 25** - Descrição da topografia e solo no local.



**Figura 26** - Descrição da cultura de batata e café no local.

Com objetivo de verificarmos de formas mais precisa a correlação entre os indicadores ambientais, a utilização e a possibilidade de detecção dos mesmos, foi realizada uma análise por componentes principais, onde foram incluídas as variáveis altura em mm, dias de chuva, regime de aplicação, propriedades físico-químicas.

No estudo realizado por PRASAD (1992) enfatizou que as propriedades físico-químicas que mais influenciaram a distribuição e que determinam a dinâmica dos agrotóxicos no ambiente são o peso molecular, a solubilidade, o coeficiente de adsorção ao solo e a volatilidade. Apesar de necessário levar em consideração que a maior parte das propriedades físico-químicas dos princípios ativos serem determinadas em condições experimentais de laboratório algumas vezes apresentam grandes variações (WAUCHOPE et al., 1992).

A distribuição entre as fases líquida e sólida é um dos fatores críticos para a avaliação da mobilidade potencial da maioria dos agrotóxicos no solo e para atingir a água superficial da represa. Vários estudos têm demonstrado que existe forte correlação entre os valores de coeficiente de adsorção ao carbono orgânico do solo ( $K_{oc}$ ) com o agrotóxico (BARCELO e HENNION, 1997). Este parâmetro indica o potencial de lixiviação da substância.



Figura 27 - Descrição do manejo de cultura por meio de irrigação

A solubilidade em água indica a tendência do agrotóxico em ser carregado superficialmente no solo por águas de chuva ou de irrigação e atingir águas superficiais e associado com partição solo/água para avaliar a percolação no solo Figura 27.

O coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) tem se tornado um parâmetro muito importante nos estudos do destino de moléculas orgânicas no ambiente (MATOS e SILVA, 1999). Tem se observado que ele está relacionado com a solubilidade em água, com os coeficientes de adsorção solo/sedimento, com fatores de bioconcentração para a vida aquática, e muitos outros parâmetros de interesse ao meio ambiente.

Os níveis de resíduos de N-Metilcarbamatos encontrados na água superficial foram baixos no período de amostragem. Isto era esperado, uma vez que a concentração dos compostos N-Metilcarbamatos e mesmo sua detecção no ambiente aquático é limitada pelo grau de solubilidade destes na água, que em geral é alta (VÁZQUEZ et. al., 2000).

Geralmente acredita-se que os N-Metilcarbamatos, devido sua rápida degradação no meio ambiente, não podem estar relacionados à contaminação do meio ambiente. Para tanto, é necessário considerar que mediante determinadas condições, principalmente características do local, eles podem ser persistentes. Baseado nestas propriedades, todos os princípios podem apresentar rotas de contaminação do meio em estudo.

A sazonalidade da aplicação é um fator importante que influenciou a ocorrência e a distribuição dos N-Metilcarbamatos no meio ambiente, porque ela afetou diretamente a quantidade que veio da cultura para a água superficial da represa após uma forte chuva.

Os resultados, sobretudo nos pontos localizados sugerem que além da utilização recente de N-Metilcarbamatos poderia haver uma possível influência de fatores ambientais ou climatológicos e do regime de uso de tais compostos anteriores ao momento da coleta que poderiam estar interferindo de maneira significativa na detecção dos resíduos em questão.

Nos pontos a partir da quarta coleta na qual foram detectados resíduos de N-Metilcarbamatos em amostras de água de superfície, apresentou baixos resíduos, provavelmente devido ao teor de argila e matéria orgânica na estação de coleta, fatores que

podem ter acelerado a degradação dos mesmos. As coletas anteriores apresentaram-se água muito sujas, o que caracteriza capacidade adsorptiva frente aos carbamatos, que desta forma, não devem ter sido fixado compartimento de sedimento, fator este, que contribui para a não biodisponibilidade do agrotóxico na coluna d'água.

Na água superficial, as condições de clima nublado do período do ano podem ter ocasionado uma maior persistência dos princípios ativos neste período. Em de janeiro, fevereiro e março de 2004 choveu, porem menos o que em parte pode ter contribuído para que as águas ficassem mais tranqüilas, calmas, sem perturbações, o que pode ter facilitando o transporte do carbamato pela coluna d'água, visto que foram detectados resíduos em amostras de superfície.

De acordo com HONING et al. (1995), altas temperaturas favorecem a volatilização e a dessorção dos compostos às partículas do solo. A intensidade de chuvas atua sobre o arrastamento superficial e infiltração no solo. A precipitação anual acima de 250mm de acordo com a EPA, associada a solos com baixa capacidade de retenção de umidade, representa uma condição favorável de contaminação de águas subterrâneas. O arrastamento superficial pode ocorrer quando o mesmo se encontra dissolvido na água ou associado a materiais em suspensão, representando a principal rota pela qual os agrotóxicos atingem os rios e lagos (BROWN et al., 1995).

A detecção durante o período de seis meses da concentração de N-Metilcarbamatos acompanha à variação da precipitação. Assim, em outubro, novembro e dezembro de alta precipitação de 800mm a 1320mm. Os meses de janeiro, fevereiro e março época também chuvosa com precipitação entre 300mm a 750mm.

Tais resultados de condições pluviosidade aliam-se ainda ao fato de que o regime de utilização dos agrotóxicos foi durante o ano inteiro para metomil, carbofurano, carbaril e aldicarbe, seja em culturas de feijão, milho e batata (três safras por ano) e cana-de-açúcar e café (única safra) demonstrando e reforçando a importância da utilização dos índices pluviométricos (em conjunto) associado a probabilidade de detecção de resíduos nas águas superficiais da represa.

A estrutura térmica de lagos tropicais e seus padrões de estabilidade ou instabilidade, estão estreitamente relacionados com o regime de ventos, mais do que com flutuações sazonais de temperatura e radiação solar. O vento, além de movimentar a coluna d'água, mecanicamente, aumenta a taxa de evaporação na superfície, causando um resfriamento que leva a diferença de densidade, auxiliando a homogeneização do sistema (VON SPERLING, 1999).

A temperatura da água da Represa de Furnas mostrou um ciclo sazonal com máximo no verão de 35°C e um mínimo no inverno de 15°C. As variações de temperaturas que foram registradas no período podem ter favorecido a volatilização dos compostos usados no período de estudo. A acelerada degradação após a primeira aplicação tem sido descrita pra muitos carbamatos e em contrapartida adições de seqüentes aplicações é feita nas culturas da região. Além deste fato é o número de safras por cultura na região deve ser considerado.

A degradação do agrotóxico e/ou seu destino também depende de suas características físico-químicas dos ambientes aquáticos. O pH da água pode influenciar a decomposição do agrotóxico. As águas da Represa de Furnas, no local de estudo, possuem um pH levemente ácido, com valores em torno que variam entre 6,0 a 7,3; tais variações dos valores de pH não são muito acentuadas. Os baixos valores de pH podem ser atribuídos à contribuição do solo circundante, o qual é extremamente ácido (TANURE, 2001).

Dados de pH são importantes uma vez que, de acordo com BARCELÓ e HENNION (1997) a grande maioria dos carbamatos são menos tóxicos para alguns peixes em pH alto; além do que o pH atua na estabilidade dos carbamatos; isto é, em pH ácido estes compostos são mais estáveis. A hidrólise dos agrotóxicos fosforados e carbamatos é influenciada fortemente pelo pH, apesar de estáveis em pH ácido (5-7) eles rapidamente hidrolisam em pH básico (>7-10) (BARCELÓ e HENNION, 1997).

Dados do estudo de TANURE (2001) enfatizam que a concentração de oxigênio dissolvido na água da represa de Furnas esta entre 3,4 mg L<sup>-1</sup> a 9,0 mg L<sup>-1</sup>. Esse fato evidência variação de turbulência do ecossistema e ao fato do ecossistema pode ser capaz de apresentar poluído. Este mesmo estudo mostra que a água da represa é rica em

sais dissolvidos com cálcio e magnésio. Fato que evidencia a possibilidade de incrementar a solubilidade efetiva dos agrotóxicos, e em água que carrega material coloidal em suspensão, a solubilidade aparente de muitos destes é drasticamente incrementada por processos de adsorção.

Na Represa de Furnas verifica-se uma distribuição vertical homogênea quanto a material em suspensão, e os aumentos destes estão relacionados com a ação do vento, que remove material do fundo e também ao aporte de material em suspensão por ação da precipitação. O reservatório de Furnas pode ser considerado como um lago de circulação contínua, o que define uma estrutura térmica instável (TANURE, 2001).

A presença dos resíduos variou consideravelmente de um ponto para outros e durante todo o período de amostragem, e portanto, as variáveis relacionadas com as condições ambientais influenciaram de forma significativa quanto a concentração detectada. De maneira geral, as amostras realizadas nos meses de outubro e novembro e dezembro mostram mais baixas para todos compostos. Nos meses de janeiro, fevereiro e março que apresentaram concentrações mais altas; isto pode estar relacionado com o período chuvoso, com o tempo de residência do reservatório, e também com o fenômeno da concentração.

Estes dados são semelhantes aos encontrados por LLASERA e BERNAL-GANZÁLEZ (2001) de carbaril e metabólitos, metomil, aldicarbe, carbofurano e metabólito entre  $5,4\mu\text{g L}^{-1}$  a  $18\mu\text{g L}^{-1}$  em águas de rios e lagos.

De fato, MANNAHAN (1994) salientou que o despejo e a presença de poluentes em águas de superfície é proporcional à diluição e degradação. Por conseguinte, os efeitos biológicos serão vistos provavelmente conforme aproximação do ponto de coleta. Portanto, pode haver uma tênue diminuição do gradiente biológico no meio aquático proporcional à distância do ponto de coleta positivo. Os ventos proporcionam alteração na correnteza, fazendo com que ocorra um marcado efeito de diluição dos poluentes o que poderia ocasionar a não detecção de concentrações altas ocorrendo portanto, um erro de subestimação (falso negativos).

BOUDOU e RIBEYRE (1997), caracterizaram que variações sazonais de precipitação poderiam afetar uma série de propriedades das águas, a detecção de poluentes e alterações sobre a biota. A temperatura da água é um dos fatores ambientais importantes para os organismos aquáticos e tem um papel vital, determinando a distribuição, crescimento, reprodução, metabolismo e comportamento desses organismos, bem como, influenciar o estado físico e químico do agrotóxico, a extensão na qual ele permanece em solução ou suspensão, sua persistência e o grau no qual ele é degradado ou desativado.

Com relação aos diferentes N-Metilcarbamatos identificados, o carbofurano que se fez presente na maioria das amostras de água durante o período em estudo; pode estar relacionado com o uso bastante difundido e incorporado ao solo durante o plantio de batata, milho, feijão, cana-de-açúcar e no cafeeiro, início e fim da estação chuvosa.

A persistência do agrotóxico aplicado no solo deve durar o tempo suficiente para controlar a praga em questão, caso contrário poderá causar danos ao meio ambiente. Visando avaliar esta probabilidade um dos fatores a considerar são as características físico-químicas do produto e do solo da região. Para tanto, ao comparar as características do solo da região que de acordo com estudo feito por SILVA (1997) como sendo latossolo vermelho escuro argiloso, pouco fértil, ácido e com boa permeabilidade, é possível sugerir risco de contaminação, Figura 28.

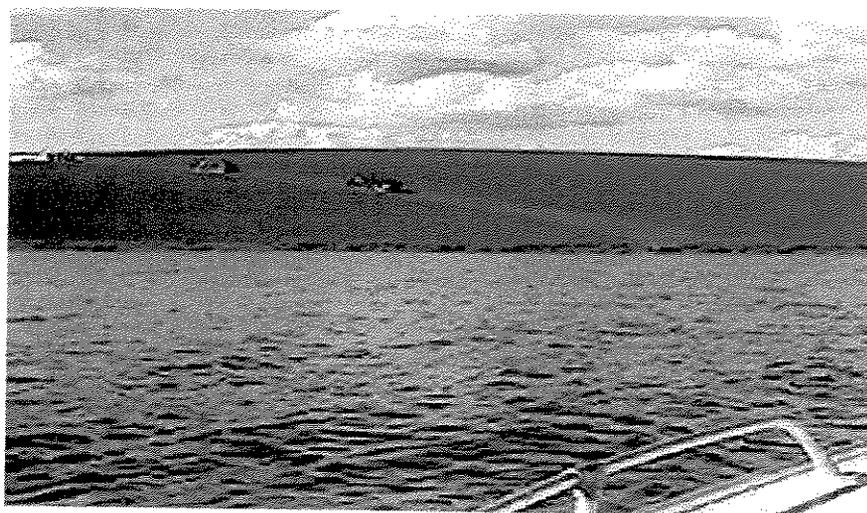


Figura 28 - Preparo mecanizado do solo para plantio de batata, milho e feijão.

Segundo MATOS e SILVA (1999) a degradação descreve transformações de vários tipos, incluindo as que originam produtos mais tóxicos que o composto inicial, bem como as que causam a sua completa inativação e as que são responsáveis pela mineralização do agrotóxico. Teores de argila e de matéria orgânica influenciam diretamente na inativação dos agrotóxicos no solo, principalmente em razão de suas capacidades sortivas. O teor de argila contribui significativamente na capacidade de troca iônica. Em solos arenosos, a presença de matéria orgânica pode suprir a deficiência de materiais argilosos, no que tange às funções reativas do solo, tanto no que se refere à fertilidade quanto à retenção frente à presença dos pesticidas.

A matéria orgânica aliada à temperatura torna-se fundamental na transformação do agrotóxico, acentuando a degradação no solo. O aumento da matéria orgânica é seguido do aumento da atividade populacional microbiana e, com isto, do aumento da degradação do agrotóxico (SOCCOL e KREFTA, 1995).

Estudo realizado por KUMARI et. al. (1988) mostrou que solos argilosos associado a alta solubilidade do carbofurano  $0,32 \text{ gL}^{-1}$  e baixo coeficiente de adsorção ( $K_{oc} = 22$ ), o classifica como relativamente móvel no solo e em área de declividade por escoamento superficial. Conseqüentemente o carbofurano tem potencial para contaminar as águas superficiais da represa e as subterrâneas, fato este intensificado pelo tempo chuvoso, vento e a alta declividade da região, que esta entre 350 a 700 m de altura.

De acordo com JOHNSON e LAVY (1995), é esperado que o carbofurano se divida entre a água e o solo ( $K_w = 1,6-2,3$ ), e portanto verificaram que após aplicação granular 54% foi encontrado na água e 46% permaneceu no solo. Eles também notaram que baixos níveis de pH do solo contribuem para a persistência neste meio e similar efeito foi observado na água. Outro fato considerado relevante uma vez que os solo da região de estudo possui alto teor de acidez o que pode também explicar acidez na água. O carbofurano foi detectado a concentração de  $0,1$  a  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  em águas subterrâneas na Espanha (CHIRON e BARCELÓ, 1993).

BACHMAN e PATTERSON (1999) sugeriram que a fotólise diminui com aumento da quantidade de matéria orgânica dissolvida, uma vez que este fato é diretamente proporcional a capacidade do carbofurano ligar a matéria orgânica e contribuir para baixa persistência no água.

Destaca-se também, a presença de carbaril encontrado em grande número de amostras, visto que é usado o ano todo em três safras de batata, feijão, milho. Devido a suas características físico-químicas, coeficiente de adsorção ( $K_{oc} = 300\text{mL/g}$ ) e constante de degradação no solo ( $DT_{50} = 28$  dias) a EPA identificou como alto potencial de lixiviação para dentro de água subterrânea. Ele tem sido encontrado em água subterrânea na Califórnia, Missouri, New York e Virginia (US.EPA, 1988). Ainda de acordo com estudos da EPA, o carbaril, foi encontrado 9% (58) das 640 amostras de água superficial e em quase todos os 50 rios estudados em New Jersey.

O carbaril é considerado altamente tóxico para os peixes com concentração letal ( $LC_{50}$ ) entre 4 a 13 ppm, e a reprodução está particularmente comprometida (BEYERS, et al., 1994). Em concentração de  $0,01\mu\text{g L}^{-1}$  reduz a pigmentação, retarda ou para o desenvolvimento, causa tremores, anormalidades cardíacas em embriões de peixes e acima  $10\text{-}20\mu\text{g L}^{-1}$  reduz o tamanho de ovos e aumenta o número de deformidades (EPA, 1984).

A detecção de N-Metilcarbamatos na água superficial da represa é fato preocupante e sugere estudos sobre a possível contaminação de peixes uma vez que a região utiliza como fonte econômica na água da represa. Embora as concentrações estejam significativamente baixas deve-se levar em consideração que de acordo com OBULAKONDAIAH et al. (1993) relataram que o carbaril e seu produto de degradação 1-naftol apresentam uma toxicidade nas concentrações de  $50\text{-}100$  e  $25\text{-}100\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Neste caso, o 1-naftol é mais tóxico do que o próprio carbaril.

O aldicarbe é outro carbamato presente nas amostras de águas da represa uma vez que é amplamente usado nas plantações de grande importância econômica de batata e café como nematicida na região. Diante dos inúmeros casos de contaminação com resíduos de aldicarbe e metabólitos aldicarbe sulfoxide e sulfona em lençóis freáticos, poços e minas d'água (JONES et. al., 1986) tem se somado esforços para limitar o risco de contaminação do meio ambiente.

DOMAGALSKI e DUBROVSKY (1992) afirma que o aldicarbe e seus metabólitos são altamente tóxicos e móveis no solo e por escoamento superficial devido sua alta solubilidade  $6,0\text{ gL}^{-1}$  e baixo coeficiente de adsorção ( $K_{ow} = 30\text{mL/g}$ ) o que sugere

menor retenção aos solos e maior potencial de lixiviação. De acordo com este mesmo estudo o tempo de meia-vida pode atingir até três meses e meio, favorecendo para que a molécula tenha maior potencial de lixiviação às camadas mais profundas e lençol freático. Além de sofrer cada vez menos degradação em seu fluxo vertical descendente. Com resultado grande probabilidade de contaminação de água subterrânea.

O aldicarbe é estável em meio ácido, meio que caracteriza o tipo de solo da região. Solo que possui, ainda, baixa capacidade de retenção de umidade, altas taxas de infiltração com acentuada drenagem e teores de matéria orgânica. Estas características podem levar o aldicarbe a atingir o meio aquático. As condições chuvosas da estação, alto índice pluviométrico, podem facilitar a lixiviação do aldicarbe no ambiente em questão. Não foram detectados princípios ativos de seu metabólito aldicarbe sulfona em nenhuma das amostras da primeira, segunda e terceira coletas analisadas.

Detalhes da degradação dos metabólitos aldicarbe sulfoxide e sulfona são publicados por (LIGHTFOOT et. al., 1987) o autor verificou que a meia-vida obtida em pH6,0 a temperatura de 45°C chegou a 60 dias . Somado a característica ácida do solo podendo levar acidez da água da represa leva a sugerir risco de contaminação da água superficial e do lençol freático e minas. Há contribuição de pesquisadores de Lavras, Minas Gerais, que avaliando o tipo de solo da região, latossolo vermelho confirmam que é um composto com alto potencial de lixiviação (JÚNIOR et. al., 2000).

Conseqüentemente, aldicarbe e carbofurano tem sido detectados em águas subterrâneas em diferentes níveis nos Estados Unidos entre 1 e 500ng L<sup>-1</sup> (BERTRAND e BARCELÓ, 1991). Estudos realizados em rios na Grécia encontraram concentrações de carbaril, aldicarbe e carbofurano valores de 38ng L<sup>-1</sup> (SAMANIDOU et. al., 1988).

Análises realizadas em diversas regiões do Brasil revelaram a presença de carbamatos na água em concentrações variadas. PEREIRA et. al. em 2001 realizou levantamento dos resíduos de aldicarbe, aldicarbe sulfoxide, aldicarbe sulfona, carbaorufano, 3-hidroxicarbofurano, carbaril e metomil no rio que abastece a cidade de Pará de Minas e detectou concentrações entre 0,07 a 0,38 µg L<sup>-1</sup>. A presença destes

compostos é preocupante porque em vários casos, por exemplo, aldicarbe sulfona, aldicarbe sulfoxide e 3-hidroxicarbofurano, são metabólitos mais tóxicos do que seus produtos de origem, aldicarbe e carbofurano, respectivamente.

Verificou que a detecção de metomil encontrada em todo o período de coleta esta associada com a sua utilização nas plantações de milho, batata e feijão que na região são distribuídas em três safras durante o ano.

Analisando as propriedades fisico-químicas do metomil sua degradação por hidrólise é rápida em pH 9 e estável em pH abaixo de 7 com meia-vida de 30 dias o mesmo acontece com fotodegradação no solo e sedimento. Resultados de estudos mostram que o coeficiente de adsorção ( $K_{oc}$  300mL/g) associada a sua alta solubilidade em água  $58 \text{ g L}^{-1}$  explicam a alta mobilidade e moderada persistência no solo. No entanto é de esperar que a dissipação envolve um grande número de processos envolvendo as variáveis ambientais presente no local de uso do metomil.

Com relação a tais características é preocupante quando aliadas às do solo da região, rico em argila e de pH ácido que pode favorecer o transporte do carbamato para a água superficial e subterrânea. A dominante rota de dissipação esta associada a degradação mediada por fatores biológicos, lixiviação e fotólise em água limpa. O baixo índice de fotólise e pressão de vapor do produto podem sugerir significativamente probabilidade da persistência do carbamato no ambiente, no período chuvoso de coleta.

Estudos na Florida e Washington (1994) o metomil foi detectado até  $0,04 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  e em concentração de  $0,088 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  na Califórnia ( $0,13$  a  $0,67 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ), Texas ( $0,12 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) em água superficial em 37 estados nos Estados Unidos da America indicando que estas áreas estão ligadas a uso atual do metomil (EPA, 1998). Neste mesmo relatório os dados mostram que o metomil pode ser transportado do local onde foi usado quando usado de forma contínua, concentração letal ( $LC_{50}$ ) é de menos que  $1 \text{ mg L}^{-1}$  e que concentração maior 117 ppb reduz significativamente a sobrevivência de peixes de água doce em estado larval.

A detecção de resíduo na amostra da nascente pode ter sido contaminada por rotas aéreas de exposição, no que diz respeito à aplicação do produto nas plantações ou por excesso de agrotóxico aplicado nas culturas. Pode sugerir que a contaminação da nascente veio de processos de lixiviação ou escoamento. Além disso, o terreno ao redor apresenta um alto declive podendo ser fator positivo para o escoamento e a lixiviação, que podem levar à contaminação da coluna d'água.

Com relação a comparação dos valores detectados nas águas da represa aos máximos permitidos pelo CONAMA (1986), o qual estabelece as concentrações máximas para corpos de água para o carbaril, classe 1 e 2 ( $0,02\mu\text{g L}^{-1}$ ) e para classe 3 ( $70,0\mu\text{g L}^{-1}$ ) e carbamatos em totais de paration, classe 1 e 2 ( $10\mu\text{g L}^{-1}$ ) e para classe 3 ( $100\mu\text{g L}^{-1}$ ) mesmo estando abaixo é preciso sugerir risco para a saúde humana e ambiental.

Do ponto de vista da regulamentação internacional os resultados encontrados no trabalho estão abaixo dos valores estabelecidos pela Comunidade Econômica Européia (1999), que estabeleceu em  $0,1\mu\text{g L}^{-1}$  a concentração máxima admissível de qualquer agrotóxico para águas destinadas para consumo humano e em  $0,5\mu\text{g L}^{-1}$  para o total de resíduos, sem deixar claro se deve, ou não, considerar também produtos de degradação.

É importante enfatizar que 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 grandeza. A EPA tem estabelecido teores individuais para diversos agrotóxicos organofosforados.

Sendo assim, RITTER (1999), tem reportado a preocupação de diversas agências reguladoras internacionais com a exposição a resíduos de agrotóxicos provenientes da dieta (que constitui a principal via de exposição para a maioria dos humanos). Isoladamente esta exposição representa um pequeno risco para o surgimento de câncer, no entanto, quando aliada a outros fatores, por exemplo, estilo de vida, pode contribuir para o aumento deste risco. O monitoramento ambiental destes agentes pode representar uma importante estratégia para a redução do risco de diversas doenças (ex. câncer), desfechos estes que geralmente leva anos e até décadas para se manifestar.

Por outro lado à preocupação com a qualidade da água da represa está relacionada com a saúde pública, principalmente ao considerar que para um número razoável de população rural e urbana podem utilizar para beber ou para recreação. É uma região economicamente rica quanto ao uso das águas da represa como fonte econômica de turismo.

A pesca um dos principais usos das águas do reservatório pode estar sob risco face aos impactos negativos que os agrotóxicos podem causar a vida aquática e sobre economia de cerca de 5.000 pescadores profissionais cadastrados nas cidades as margens da represa.

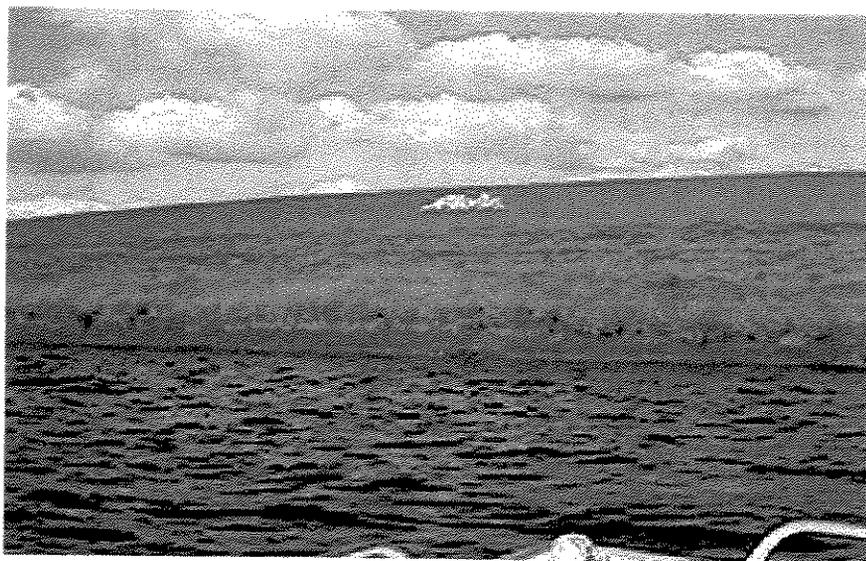
O risco de rotas de contaminação é bem conhecido que depois de caminhar através dos ciclos e das cadeias alimentares, todos os compostos bioacumulados, eventualmente, atingirão o fundo do lago como detritos. Partículas inorgânicas, novamente, contribuem como carreadores de poluentes orgânicos pelo processo de sedimentação (ZUCKER, 1985). A taxa de bioacumulação em ambiente aquático é influenciada pela natureza lipofílica dos agrotóxicos e também porque eles podem entrar na biota através de dois caminhos; ser adsorvidos direta ou indiretamente, pela cadeia alimentar.

De acordo com as propriedades físico-químicas dos N-Metilcarbamatos analisados eles podem apresentar rotas de contaminação do meio aquático em estudo. Fato associado a baixa detecção pode sugerir que os agrotóxicos foram adsorvidos pelo material particulado e/ou absorvidos pelos peixes e fitoplâncton. O fato das três primeiras amostragem apresentarem concentrações menos nos pontos estudados leva a concluir que parte deste resíduo foi levado até o sedimento ou adsorvido pela matéria orgânica existente na água, em decorrência das forte chuvas ocorridas durante o período.

Além disso, carbamatos foram encontrados em níveis permissível em frutas e vegetais que ficaram  $0,31 \mu\text{g L}^{-1}$  para carbaril e  $0,37 \mu\text{g L}^{-1}$  (DEJONCKHEERE et. al., 1996). CAIRNS et. al (1984) estudou a persistência de aldicarbe, aldicarbe sulfoxide e sulfona e o seus efeitos sistêmicos prolongados sobre a batata, confirmando a alta toxicidade dos metabólitos à concentração de aproximadamente  $1\mu\text{g L}^{-1}$ . NUNES et al. (2000) analisaram frutas e vegetais de fazendas, supermercados no Brasil encontrou

concentração que variou de  $0,2\text{ng L}^{-1}$  a  $1,3\text{ng L}^{-1}$ . Podendo sugerir que dependendo da quantidade aplicada e intervalos tempo considerados para colheita há evidências de possibilidade de contaminação de alimentos.

Outros pontos fundamentais devem ser associados a este trabalho além do regime de utilização de carbamatos por ser uma região economicamente importante para o estado e para o país. Informações cedidas pelo Instituto Mineiro de Agropecuária (IMA) mostra que há um número não estimado de venda sem o receituário agrônômico além da falta de conscientização do preparo, manuseio do agrotóxico e de sua embalagem na região Figura 29. Fatos que podem ser colocados sob discussão para que medidas educativas sejam colocadas em práticas para se estabelecer boas práticas agrícolas com finalidade de proteger a saúde do trabalhador e a sustentabilidade das águas da represa e meio ambiente local.



**Figura 29** - Descrição do preparo do solo e disposição dos agrotóxicos.

Neste sentido é importante considerar que para manter os resíduos abaixo do permitido existe medidas que incluem as boas práticas agrícolas, por exemplo, otimizar a dosagem, número de aplicações e máximo intervalo entre a aplicação e a colheita. Essas medidas asseguram que os agrotóxicos são aplicados de forma segura quanto possível em uma região economicamente importante para produção de alimentos.

A população está exposta continuamente e seqüencialmente a um grande número de agrotóxicos e outros produtos químicos de várias origens; dentro de casa, ar, solo, alimento, bebidas, produtos diversos e água potável. Neste sentido pode considerar a exposição através da ingestão da água em um único ponto de coleta da represa no mínimo três resíduos somados a qual a população esta exposta.

Portanto, a exposição a misturas de substâncias é uma realidade que parece ditar a necessidade para saldar esforços para proteger a saúde pública e o meio ambiente dos diversos efeitos que podem causar. É necessário atenção especial para identificação do perigo, avaliar a exposição e caracterizar o risco desta mistura (GROTEN, 2000). A realidade das análises ambientais sob o ponto de vista toxicológico estão direcionadas em uma maior percentagem à única substância química.

As estimativas de dose de exposição via ingestão de água as quais a população que necessitam das águas da represa variam de um ponto para outro de maneira que a intensidade, freqüência e condições do uso associadas com as condições climáticas do local vêm favorecer para possível presença de somas significativas dos resíduos de N-Metilcarbamatos. Concentrações que chegam a cinco (05) vezes maior e para alguns pontos até 10 vezes mais ao valor médio calculado para cada ponto.

PIMENTEL (1995) afirma que a quantidade de agrotóxico que age diretamente ou consumido pelas pragas é muito pequena ao comparada a quantidade aplicada, este valor é menor que 0,3% e, portanto, há probabilidade de 99,7% encontrar-se em algum compartimento do meio ambiente.

ALVES FILHO (2002), dedicando-se ao estudo da aplicabilidade do receituário agrônomo, instrumento tornado obrigatório para a compra de agrotóxicos a partir da instituição da Lei dos Agrotóxicos (7.802/89), aponta para a sua ineficácia como mecanismo de redução do uso não prescrito: *Os índices de consumo de agrotóxicos, muitas vezes apresentados como desproporcionais em relação aos demais índices de produção, sugerem a ineficácia dos atuais sistemas de controle dos agrotóxicos, dentre os quais se inserem as atividades do receituário agrônomo* (ALVES FILHO, 2002).

Atualmente na vigilância epidemiológica, na área de estudo, não há registrado notificação de intoxicação por agrotóxico. As informações fornecidas por este serviço de saúde alegam carência técnica e de profissionais capacitados para diagnosticar e notificar a intoxicação, sugerindo que há uma falsa idéia que sendo uma região extremamente rica em produção/toneladas de várias culturas há homogeneidade na concepção do uso adequado das boas práticas na agricultura.

Alegações que podem ser confrontadas com estudo feito por SOARES et al. (2003) que constatou que 50% dos entrevistados se encontraram ao menos moderadamente intoxicados e que os fatores de risco encontrados foram não usar proteção; ser orientado pelo vendedor, uso de carbamatos como um dos principais agrotóxicos e trabalhar em região de grande produção agrícola.

Com relação ainda à intoxicação por agrotóxicos os maiores problemas do uso inadequado de agrotóxicos ocorrem nos países em desenvolvimento, onde milhões de pessoas são contaminadas todos os anos (MERCIER e PLESTINA, 1996). E na tentativa de resolver esses problemas, programas educacionais e de treinamento têm sido ministrado (JEYARATNAM e KOH, 1996).

Ainda que o controle do grave quadro em questão referente à utilização de agrotóxicos dependa da reorientação das políticas, visando menos o interesse do capital industrial e mais a saúde da população, é necessário o desenvolvimento de estratégias que minorizem seus agravos à saúde humana e ambiental na região as margens da represa.

Neste sentido, o monitoramento de resíduos de agrotóxicos associado a outras estratégias a exemplo avaliação da biodiversidade da fauna aquática, e outro compartimento ambiental e a saúde humana (BAPTISTA et al., 1998) podem oferecer evidências concretas à população (na forma de laudos e resultados) das decorrências das práticas agrícolas vigentes na qualidade de vida local. Isto, em muitos casos, torna-se fundamental para a compreensão da necessidade de se pensar e experimentar alternativas ao uso de agrotóxicos.





## ***7 - CONCLUSÃO***



- Em todo o período de amostragem há detecção de resíduos de N-Metilcarbamatos em águas superficiais da Represa de Furnas em concentração dentro dos limites estabelecidos por legislação brasileira e internacional.
- A precipitação pluviométrica aliada ao uso intensivo dos N-Metilcarbamatos são fatores relacionados à provável de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.
- Os tipos de N-Metilcarbamatos detectados nas águas superficiais estão correlacionados ao tipo de cultura existente na região.
- Do ponto de vista ambiental pode-se admitir que será necessário estudo para avaliar a possível contaminação de peixes, sedimento e solo devido à alta sensibilidade que possuem em relação a estes agrotóxicos.
- Há possibilidade de variar a exposição por ingestão de água para diferentes pontos sendo que as concentrações variam quando comparamos o período de estudo.
- É necessário sugerir que estabeleça políticas públicas de conscientização quanto ao manejo e uso adequado de agrotóxicos nas áreas de cultivo para sustentabilidade das águas da Represa de Furnas.





## ***8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***



AGENCIA PARA LAS SUBSTANCIAS TÓXICAS Y EL REGISTRO DE ENFERMEDADES (ATSDR). **Manual de Evaluación de Riesgos en Salud por la Exposición a Residuos Peligrosos**. Atlanta, Georgia, 1986, p.284.

AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS (ANA). Disponível em: [www.ana.gov.br](http://www.ana.gov.br). Acesso em: 15 de dezembro 2003.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos**, 2002. Disponível em: < [www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br)>. Acesso em: 10 de outubro de 2003.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Toxicologia**, 2004. Disponível em: <[www.anvisa.saude.gov.br](http://www.anvisa.saude.gov.br)>. Acesso em: 30 de janeiro de 2004.

AGENDA XXI. Proteção da qualidade e do suprimento das águas: aplicações e abordagens integradas, manejo e uso de recursos hídricos. In: Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento – Rio 92; Rio de Janeiro, 1992.

AHARONSON, N. Potencial contamination of ground water by pesticides. **Pure Appl Chem**, 59(10):1419-46, 1987.

ALVES, F.P.J. **Uso de agrotóxicos no Brasil: controle social e interesse corporativo**. Annablume, São Paulo, 2002, 256 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9897: planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores**. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9898: preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores**. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO DOS USUÁRIOS DA REPRESA DE FURNAS (USUS). Disponível em: <<http://www.ria.org.br>>. Acesso em: 2 maio 2004.

BACHMAN, J.; PATTERSON, H.H. Photodecomposition of the carbamate pesticide carbofuran: kinetics-and the influence of dissolved organic matter. **Environ Sci Technol**, 33:874-881, 1999.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. Disponível em:< www.bndes.gov.br>. Acesso em: 15 outubro de 2003.

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. ; Amsterdam, 1997; p 1.

BARCELÓ, D. Environmental Protection Agency and other methods for determination of priority pesticides and their transformation products in water. **J of Chromatogr**, 643:117-43, 1993.

BARON, R.L.; MARRIAM, T. Toxicology of aldicarb. **Rev Environ Contam Toxicol**, 105:1-69, 1988.

BECK, A.J.; JONES, K.C. **Organic substances in soil and water: natural constituents and their influences on contaminant behaviour**. Cambridge: Royal Societ of Chemistry, may. 1993. 199p.

BELFROID, A. C.; van DRUNEN, M.; BEEK, M. A.; SCHRAP, S.M.; van GESTEL, C. A. M.; van HATTUM, B. Relative risks of transformation products of pesticides for aquatic ecosystems. **Sci Total Environ**, 222:67-183, 1998.

BERTRAND, N.; BARCELÓ, D. Photodegradation of the carbamate pesticides aldicarb, carbaryl and carbofuran in water. **Analytica Chimica Acta**, 254:235-44, 1991.

BEYERS, D.W.; KEEFE, T.J.; CARLSON, C.A. Toxicity of carbaryl and malathion to two federally endangered fishes, as estimated by regression and ANOVA. **Environ Toxicol and Chem**, 13:101-107, 1994.

BOUDOU, A.; RIBEYRE, F. Aquatic ecotoxicology:from the ecosystem to the cellular and molecular levels. **Environ Health Perspect**, 105(1):21-35, 1997.

BUSHWAY, R.J. et al. Atrazine, alachlor, and carbofuran contamination of well water in central Maine. **Bull Environ Contam Toxicol**, 49:1-9, 1992.

BROWN, C.D.; HADGKINSON, R.A.; ROSE, D.A.; SYERS, J.K.; WILCOCKSON, S.J. Movement of pesticides to surface water from a heavy clay soil. **Pesticide Sci**, 43:131-40, 1995.

CAIRMS, T.; SIEGMUND, E.G.; SAVAGE, T. Persistence and metabolism of aldicarb in fresh potatoes. **Bull Environ Contam Toxicol**, 32:274-81, 1984.

CALDAS, E.D. Resíduos de pesticidas em alimentos e o Codex Alimentarius. **Bol SBCTA**, 33:50-56, 1999.

Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada – USP/Esalq – **Rev Hortigruti Brasil**. Disponível em: <<http://cepea.esalq.usp.br>>. Acesso em: 05 de janeiro de 2004.

CHIOU, C.T.; FREED, V.H.; SCHMEDDING, D.W.; KOHNERT, L. KOHNERT, L. Partition coefficient and bioaccumulation of selected organic chemic. **Environ Sci Technol**, 11:475-78, 1977.

CHIRON, S.; BARCELÓ, D. Determination of pesticides in drinking water by on-line solid-phase disk extraction followed by barious liquid chromatographic systems. **J Chromatogr**, 645:125-34, 1993.

CHRISTOFIDIS, D. **Recursos hídricos e irrigação no Brasil**. Brasília, CDS/UnB, 1999.

COHEN, S. Z.; WAUCHOPE, R. D.; KLEIN, A. W.; EADSPORTH, C. V.; GRANCY, R. T. Offsite transport of pesticides in water: mathematical models of pesticide leaching and runoff. **Pure Appl Chem**, 67(12): 2109-48, 1995.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Portaria nº 020/ CONAMA de 18.06.86**.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL (COPAM). Deliberação normativa nº 10/86.

COX, L.; HERMOSIN, M.C.; COMEJO, J. Adsorption of methomyl by soils of southern Spain and soil components. **Chemosphere**, 27:837-49, 1993.

CRANMER, M.F. Carbaril: A toxicological review and risk assessment. **Neurotoxicol**, 7(1):247-332, 1986.

DEJONCKHEERE, W.; STEURBAUT, W.; DRIEGHE, S.; VERSTRAETEN, R.; BRAECKMAN, H. Monitoring of pesticides residues in fresh vegetables, fruits, and other selected food items in Belgium, 1991-1993. **J AOAC International**, 79(1):97-110, 1996.

- Di CORCIA, A.; SAMPERI, R.; MARCOMINI, A.; STELLUTO, S. Graphitized carbon black extraction cartridges for monitoring polar pesticides in water. *Anal. Chem.*, 65:907-1012, 1993.
- DOMAGALSKI, J.L.; DUBROVSKY, N.M. Pesticide residues in ground water of the San Joaquin Valley, Califórnia. *J Hydrol*, 130:299-338, 1992.
- DORES, E.F.G.C.; LAMONICA-FREIRE, E.M. Contaminação de ambientes aquáticos por pesticidas: vias de contaminação e dinâmica dos pesticidas no ambiente aquático. *Pesticidas: R Ecotoxocol M Amb*, Curitiba, 9:1-18, 1999.
- ECOBICHON, D.J. Toxic effects of pesticides. In: CASARRET, L. J.; DOULL'S, J. Toxicology. In: Kalaasen, C.D.; Watkins III, J.B. *The basic science of poisons*. 5<sup>th</sup> edition. MacGraw-Hiw Company, U.S.A. 1999. p. 643-689.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA – **Chemical factsheet for carbaryl**. Office of Pesticide Programs. Washington D.C, 1984. 10p.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA – **Reregistration eligibility decision (RED) methomyl**. Prevention, Pesticides and Toxic Substances – EPA 738-R-98-021, December 1998.
- EUROPEAN ECONOMIC COMUNIT - EEC – **Guidelines for residues monitoring in the European Union. Quality control procedures for pesticides residues analysis**, SANCO/3103/200, 1999.
- EMPRESA DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA E EXTENSÃO RURAL (EMATER). Disponível em: <[www.emater.gov.br](http://www.emater.gov.br)> Acesso em: 16 de dezembro de 2003.
- FEDERAÇÃO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA DO ESTADO DE MINAS GERAIS. **Produção agrícola Municipal em Minas Gerais**. Disponível em: <[www.feam.org.br](http://www.feam.org.br)> Acesso em: 13 de janeiro de 2004.
- FERNANDEZ, H. L.; MORENO, R. D.; INESTROSA, N. C. Tetrameric (G4) acetylcholinesterase: structure, localization, and physiological regulation. *J Neurochem.* 66(4):1335-46, 1996.

FERRACINI, V. L.; PESSOA, M. C. P. Y.; SILVA, A. S.; SPADOTTO, C. A. Análise de risco de contaminações das águas subterrâneas e superficiais da região de Petrolina/PE e Juazeiro/BA. **Pesticidas: Rev Ecotoxicol Meio Amb**, 11:102-20, 2001.

FREITAS, M. A. V. **Estado das águas no Brasil – perspectivas de gestão e informação de recursos hídricos**. SIH/ANEEL/MME/MMA, 1999. 334p.

Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC. **Diagnóstico ambiental do estado de Minas Gerais. Belo Horizonte. Série de Publicações**, 1993. Disponível em: <www.cetec.com.br>. Acesso em: 10 de setembro de 2003.

FURNAS CENTRAIS ELÉTRICAS. **Informações técnicas**. Disponível em: <www.furnas.gov.br>. Acesso em: 10 de janeiro de 2003.

GARRIDO, R. **Organizações de bacias e participação na tomada de decisão**. International Water Resource Association – IWA, 2000.

GOSS, D. W. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. **Weed Technology**, 6:701-708, 1992.

GROTEN, J. P. Mixtures and interations. **F Chem Toxicol**, 38:65-71, 2000.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environ Toxicol Chem**, 8:339-57, 1989.

HAMILTON et al. **Regulatory limits for pesticides residues in water – IUPAC Technical Report – Pure Appl Chem**, 75(8):1123-1155, 2003.

HENAO, S. H.; COREY, G. O. **Serie Vigilancia 2 – Plaguicidas organofosforados y carbamatos – Centro Americano de Ecologia Humana y Salud. Organization de la salud; Organization Panamericana de la salud – Mexico**, 1986, 194p.

HIGASHI, K. **Relatório do XV Encontro Nacional de Analistas de Resíduos de Pesticidas**, São Paulo, 1991, 68p.

HONING, M.; BARCELÓ, D.; JAGER, M.E.; SLOBODNIK, J.; VAN BAAR, B.L.M.; BRINKMAN, U.A.T. **J Chromatogr A**, 712:21-30, 1995.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE. Disponível em: [www.ibama.gov.br](http://www.ibama.gov.br). Acesso em: 15 de dezembro 2003.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Síntese dos indicadores sociais**. Rio de Janeiro, 2000.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística –IBGE - **Censo Agropecuário**, 1995.

INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS DE MINAS GERAIS. **Relatório de Monitoramento das águas superficiais na bacia do rio grande em 2001**. Disponível em: <[www.igam.mg.gov.br](http://www.igam.mg.gov.br)>. Acesso em: 05 de dezembro de 2003.

INSTITUTO DE ENGENHARIA FLORESTAL. **Diagnóstico ambiental da faixa marginal ao reservatório de Furnas municípios de Boa Esperança e Alfenas**. Belo Horizonte, 1995.

INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY (IPCS - INCHEM) Disponível em: <[www.inchem.org](http://www.inchem.org)> Acesso em 10 de dezembro de 2003.

IPANEMA AGRÍCOLA LTDA. **Informações técnicas: características das unidades de produção da Ipanema**. Disponível em: <[www.fazendaipanema.com.br](http://www.fazendaipanema.com.br)>. Acesso em: 10 de dezembro de 2003.

KOH, D.; JEYARATNAM, J. Pesticides hazards in developing countries. *Sci Total Environ*, 188(1):78-85, 1996.

JIMÉNEZ, J. J. Seasonal changes in the contents of widely used pesticides in waters and sediments from small lakes in the Province of Leon (Spain). *Toxicol. and Environ Chem*, 70(1):57-66, 1998.

JOHNSON, W.G.; LAVY, T.L. Organic chemicals in the environment. *J Environ Qual*, 24:487-93, 1995.

JONES, R.L.;BLACK, G.W.;ESTES, T.L. Comparison of computer predictions with unsaturated zone field data for aldicarb and aldoxycarb. *Environ Toxicol Chem*, 5:1027-1037, 1986.

JÚNIOR, R. P.S.; RIGITANO, R.L.O.; LIMA, L.A.; GOUVÊA, A.V. Avaliação de dois simuladores para predição da lixiviação de sulfona de aldicarbe em latossolo vermelho amarelo. **Pesq Agropec Bras**, 35(2):241-250, 2000.

KUMARI, K.; SINGH, R.P.; SAXENA, S.K. Movement of carbofuran (nematicide) in soil columns. **Ecotoxicol Environ Saf**, 16:36-44, 1988.

LLASERA, M.P.G.; BERNAL-GONZÁLEZ, M. Presence of carbamate pesticides in environmental waters from the northwest of México: Determination by liquid chromatography. **Wat Res**, 35(8):1933-40, 2001.

LARSON, S. J.; CAPEL, P. D.; GOOLSBY, D. A.; ZAUGG, S. D.; SANDSTROM, M.W. Relations Between Pesticides Use and Riverine Flux in the Mississippi River Basin. **Chemosphere**, 31:3305 -21, 1995.

LIGHTFOOT, E.N.; THORNE, P.S.; JONES, R.L.; HANSEN, J.L.; ROMINE, R.R. Laboratory studies on mechanisms for the degradation of aldicarb, aldicarb sulfoxide and aldicarb sulphone. **Environ Toxicol Chem**, 6:377-394, 1987.

MACCRACKEN, N. W.; BLAIN, P. G.; WILLIAMS, F. M. Nature and role of xenobiotic metabolizing esterases in rat liver, lung, skin and blood. **Biochem Pharmacol**, 45(1):31-36, 1993.

MARQUES, P.R.B.O.; NUNES, G.S.; QUEIROZ, M.E.R.; ORLANDA, J.F.F.; SOUZA, H.S.; SANTOS, T.C.R. Análise de pesticidas em amostras ambientais oriundas da barragem de Boa Esperança (PI/MA Brasil): Avaliação preliminar. **Pesticidas: R. Ecotox. M Amb**, 12: 13-30, 2002.

MATOS, L.M.; SILVA, E.F. Influência das propriedades de solos e de pesticidas no potencial de contaminação de solos e águas subterrâneas. **R Ecotoxicol M Amb**, 9:19-22, 1999.

MARRS, T. C. Organophosphate poisoning. **Pharmacol Therapeutics**, 58:51-66, 1993.

MERCIER, M.; PLESTINA, R. Human health and environmental hazards arising from the use of chemicals in developing countries. **Sci Total Environ** 188(1):135-40, 1996.

McGARVEY, B. D. High-performance liquid chromatographic methods for the determination of N-methylcarbamate pesticides in water, soil, plants and air. **J of Chromatogr**, 642:89-105, 1993.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Disponível em: <[www.agricultura.gov.br/Agrofit](http://www.agricultura.gov.br/Agrofit)>  
Acesso em: 10 novembro de 2003.

NUNES, G. S.; ALONSO, M. L.; RIBEIRO, M. L.; BARCELÓ, D. Determinação of aldicarb sulfoxide and aldicarb sulfone in some fruits and vegetables using high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. **J Chromatogr A**, 888:113-120, 2000.

OBULAKONDAIAH, M.; SCREENIVASULU, D.; VENKATESWARLU, K. Nontarget effects of carbaryl and its hydrolysis product, 1-naphthol, towards *Anabaena Torulosa*. **Biochem. And Molecular Bio. Intern**, 29(4):703-710, 1993.

PADILLA, S.; VALERIE, Z. W.; BUSHNELL, P. J. Studies on the correlation between blood cholinesterase inhibition and "target tissue" inhibition in pesticide-treated rats. **Toxicol**, 92:11-25, 1994.

PEREIRA, F. V.; PANIAGO, E. B.; CARVALHO, C. R.; AFONSO, R. J. C. F. Avaliação da presença de pesticidas N-metilcarbamatos e seus produtos de degradação nas águas da região de Pará de Minas (MG) Brasil. **Pesticidas: R Ecotoxicol e M Amb**, 11:77-92, 2001.

PIMENTEL, D. Amounts of pesticides reaching target pests: environmental impacts and ethics. **J Agric Environ Ethics**, 8:17-29, 1995.

PIMENTEL, D. Green revolution agriculture and chemical hazards. **Sci Total Environ**. 188(1):S86-S98, 1996.

RANG, H. P.; DALE, M. M.; RITTER, J. M.; GARDNER, J. A. **Pharmacol**, 4<sup>th</sup> edn. Pergamon press - USA, 1995.

RICHEY, F. A. Jr.; BARTLEY, W.J.; SHEETS, K.P. Laboratory studies on the degradation of (the pesticide) aldicarb in soils. **J Agric Food Chem**, 25(1):47-51, 1977.

SEIBER, J.N. A multiresidues method by high performance liquid chromatography-based fraction. **Arch Environ Contam Toxicol**, 19(4):583-92, 1990.

SILVA, D. D.; PRUSKI, E. E. **Recursos hídricos e desenvolvimento sustentável da agricultura**. Brasília: MMA/SRH, 1997, 252p.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA. **Mercado mundial de agrotóxicos**. Disponível em: <www.sindag.com.br>. Acesso em: 20 de março de 2003.

SISTEMA DE INFORMAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS. **Gerenciamento integrado da bacia do rio grande**. Disponível em: <www.hidricos.mg.gov.br/in-bacia.htm> Acesso em: 05 de dezembro de 2003.

SPADOTTO, C.A.; GOMES, M.A.F.; HORNSBY, A.G. Pesticides leaching potencial assessment in multilayered soils. **Pesticidas: R Ecotoxicol M Amb**, 12:1-12, 2002.

SOARES, W.; ALMEIDA, R.M.V.R.; MORO, S. Trabalho rural e fatores de risco associados ao regime de uso de agrotóxicos em Minas Gerais, Brasil. **Cad Saúde Pública**, 19(4):1117-27, 2003.

SOCOL, C.R.; PINHEIRO, L.I.; KREFTA, A.A.W. Degradação microbiológica de pesticidas no solo: uma revisão bibliográfica. **R Ecotoxicol M Amb**, 9:1-18, 1995.

SORANNO, T.M.; SULTATOS, L.G. Biotransformation of the insecticide parathion by mouse brain. **Toxicol Letters**, 60:27-37, 1992.

SPARROW, I. A.; SHARPLEY, A. N.; REUTER, D.J. Safeguarding soil and water quality. **Commun Soil Sci Plant Anal**, 31(11-14): 1717-42, 2000.

SAMANIDOU, V. ;FYTIANOS, K. Photochemical decomposition of carbamate pesticides in natural waters de northern Greece. **Sci Total Environ**. 76:8592, 1988.

TANURE, E.L. **Análise de alguns parâmetros físico-químicos e biológicos de um balneário no Reservatório de Furnas, Minas Gerais – Alfenas**. 2001. (Dissertação – Mestrado – Universidade de Alfenas).

TUNDISI, J.G. **Reservatórios como sistemas complexos: teoria, aplicações e perspectivas para usos múltiplos**. In: **Ecologia de reservatórios: estrutura, função e aspectos sociais**. Henry, Raoul, Botucatu: FAPESP/FUNDIBIO, 1999.

- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Health and environmental effects profile for carbaryl, Cincinnati, Washington, D.C., 1984.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Carbaryl health advisory**. Office of drinking water, Washington, D.C., 1988.
- VAN DIJK-LOOIJAAARD, A.M.; VAN GENDEREN, J. Levels of exposure from drinking water. **F Chem Toxicol**, 38:37-42, 2000.
- VÁZQUEZ, P.P.; VIDAL, J.L.M.; FERNÁNDEZ, J.M. Reversed-phase liquid chromatographic column switching for the determination of N-methylcarbamates and some of their main metabolites in urine. **J Chromatogr B**, 738:387-94, 2000.
- VON SPERLING, E. **Morfologia de lagos e represas**. DESA/UFMG, 1999. p.137.
- WAUCHOPE, R.D.; BUTTLER, T.M.; HORNSBY, A.G.; AUGUSTIJN-BECKERS, P.W.M.; BURT, J.P. The SCS/ARC/CES pesticides properties databases for environmental decision-making. **R Environ Contam Toxicol**, 123:1-35, 1992.
- WOLFF, M. S.; PERCKINS, K.; McFERRISON, P. L. Dermal Levels of Methyl-parathion, Organochlorine Pesticides, and Acetylcholinesterase Among Formulators. **Bull of Environ Contam Toxicol**, 48:671-78, 1992.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. Environment Monitoring System/Codex Alimentarius Commission. **Guidelines for predicting dietary intake of pesticides residues**. Geneva, 1997.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality**. 3<sup>o</sup> ed., 2003.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION, **The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2000-2002 (WHO/PCS/O1.5)**, International Programme on Chemical Safety, Geneva, 2002.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION - UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAM, **Public Health Impact of Pesticides Used in Agriculture**. Geneva, 1989.
- ZUCKER, E. Hazard evaluation division – Standard Evaluation Procedure – Acute toxicity test for freshwater. US.EPA Publication 540/9-85-006, 1985.