

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA E LIMNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
SUSTENTABILIDADE DE ECOSISTEMAS

**AVALIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS DA SOJICULTURA EM UM
ECOSSISTEMA AQUÁTICO DA MICRORREGIÃO DE CHAPADINHA, MA**

São Luís

2008

ANTONIO EDUARDO PINHEIRO PRESOTI

**AVALIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS DA SOJICULTURA EM UM
ECOSSISTEMA AQUÁTICO DA MICRORREGIÃO DE CHAPADINHA, MA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Sustentabilidade de Ecossistemas da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do grau de Mestre em Sustentabilidade de Ecossistemas.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Gilvanda Silva Nunes.

São Luís

2008

Presoti, Antonio Eduardo Pinheiro

**AVALIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS DA SOJICULTURA EM UM
ECOSSISTEMA AQUÁTICO DA MICRORREGIÃO DE CHAPADINHA, MA /
Antonio Eduardo Pinheiro Presoti. -- São Luís, 2008.
117 f.**

Impresso por computador (fotocópia).

Orientadora: Gilvanda Silva Nunes.

**Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-
Graduação em Sustentabilidade de Ecossistemas, 2008.**

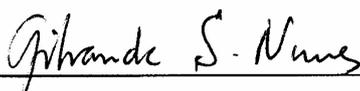
**1. Bacia hidrográfica – Qualidade ambiental – Maranhão 2. Rio Preto 3.
Agrotóxico – Sojicultura 4. Fitoplâncton I. Título.
CDU 556.53 (812.1)**

ANTONIO EDUARDO PINHEIRO PRESOTI

**AVALIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS DA SOJICULTURA EM UM
ECOSSISTEMA AQUÁTICO DA MICRORREGIÃO DE CHAPADINHA, MA**

DISSERTAÇÃO DEFENDIDA EM: 11 de novembro de 2008.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr.ª Gilvanda Silva Nunes

Orientadora

Departamento de Tecnologia Química da UFMA



Prof. Dr. Marco Valério Jansen Cutrim

Departamento de Oceanografia e Limnologia da UFMA



Prof. Dr. Ozelto Possidônio de Amarante Jr.

Departamento de Química do CEFET

São Luís

2008

Dedico este trabalho aos meus pais, origem da minha existência, à Ivana, companheira de todas as horas e à minha filha, Luiza, estrela de muita luz, que veio para iluminar os meus dias.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me concedido saúde, paz e força para vencer mais uma etapa.

A realização deste trabalho não seria possível se não houvesse a participação e colaboração de vários profissionais e de amigos que contribuíram para a execução do mesmo. A todas estas pessoas, agradeço de coração pelo apoio e colaboração. Em especial agradeço:

À Prof^a Dr^a Gilvanda Silva Nunes, por sua condução segura como orientadora, e pela ajuda fundamental ao disponibilizar sua rede de conhecimento e de amizades e, em grande parte, por ter possibilitado a realização desta dissertação;

Ao Prof. Dr. Marco Valério Jansen Cutrim, pela orientação, paciência, valiosas informações científicas, apoio nas análises biológicas e amizade;

Ao Prof. Dr. Odilon Teixeira de Melo, pelo apoio com a Química e na realização de algumas análises;

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Leal de Castro e ao M.Sc. Eliezer Idalino Rodrigues, pela ajuda nas análises estatísticas;

Ao Coordenador do curso, Prof. Dr. Cláudio Pinheiro, por seu importante apoio, seja na disponibilidade de recursos financeiros, no aporte de conhecimentos, e pelo modelo de seriedade com que conduz o Programa;

Aos Profs. Drs. Paulo Cavalcante, Ricardo Barbieri e José Policarpo Costa Neto, pelo suporte científico e acadêmico;

Ao Prof. Dr. Ozelito Possidônio de Amarante Jr., pelo acompanhamento na jornada, pela sua disponibilidade, suporte científico e amizade;

Ao doutorando Enner Herenio de Alcântara, pela ajuda no estudo de levantamento quantitativo da soja pelas imagens de satélite;

A J. Henrique C. Gomes, Érica P. Cantanhede e Paulo C. M. de Melo, pelas valiosas ajudas nas análises e tarefas de laboratório;

A todos do Labohidro, em especial a Augusto César Salomão, no desenrolar de procedimentos burocráticos;

A todos do NARP, em especial aos colegas José Crediciomar S. de Oliveira, Verônica A. G. Silva e Marconiel N. da Silva;

Aos colegas de turma, em especial à Alexandra M. C. Bernal, Ângela M. Medeiros, José de Ribamar, Cristiano J. C. Coelho, Rogério H. F. Funo, Roberto S. Ramos e Naíla A. de Araújo, pela ajuda com informações que fizeram a diferença na condução deste trabalho;

E, finalmente, a todos aqueles que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho. A lista é longa, mas infelizmente não pude mencionar todos aqui.

Obrigado!

« Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer. »

Albert Einstein

« A pesquisa é talvez a arte de criar dificuldades fecundas e de criá-las para os outros. Nos lugares onde havia coisa simples, faz-se aparecer problemas. »

Pierre Bordieu

RESUMO

AVALIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS DA SOJICULTURA EM UM ECOSISTEMA AQUÁTICO DA MICRORREGIÃO DE CHAPADINHA, MA. Os estudos foram realizados na microbacia do Rio Preto, afluente pelo lado direito da bacia do Rio Munim. O rio Preto nasce ao sul do município de Buriti, coordenadas: 3°56'41.96" Sul e 43° 2'31.40" Oeste. Após percorrer cerca de 230 km, deságua no Rio Munim, na localidade de Nina Rodrigues, banhando os seguintes municípios: Buriti, Brejo, Milagres do Maranhão, Anapurus, Mata Roma, Urbano Santos, Chapadinha, São Benedito do Rio Preto e Nina Rodrigues. É uma região predominantemente rural, onde as atividades agrícolas vêm se intensificando nos últimos anos. Os municípios de Buriti, Anapurus, Mata Roma e Brejo vêm desenvolvendo uma agricultura intensiva, com destaque para a sojicultura. Com intuito de conhecer os níveis de contaminação por agrotóxicos no alto curso do Rio Preto, provenientes da sojicultura e de implicações destas contaminações de agrotóxicos na comunidade fitoplanctônica, foram realizadas quatro campanhas de amostragem em três pontos amostrais: Rio Preto - RP2 - latitude 3°51'47,70"S e longitude 43° 02'46,14"O, Rio Preto – RP3 - latitude 3°43'19,98"S e longitude 43°00'40,32"O e Rio Preto – RP4 - latitude 3°31'34,98"S e longitude 43°02'53,46"O. Estas campanhas foram realizadas no início de dezembro de 2007, final de janeiro, final de março e início de junho de 2008, considerando as duas primeiras campanhas realizadas no período de estiagem e as duas subseqüentes no período chuvoso. As datas das campanhas também visaram acompanhar o ciclo de plantio da soja, que começa na metade de janeiro e finda na metade de junho, com uma tolerância de dias para o início e fim do ciclo de plantio. Foram registrados, *in situ*, dados sobre a temperatura do ar e da água e, concomitantemente, coletadas amostras de água a 20 cm da superfície para análise das variáveis hidrológicas (pH, oxigênio dissolvido – OD, condutividade, sólidos dissolvidos totais, turbidez, nitrogênio sob a forma nitrato e fósforo sob a forma fosfato); biológicas (densidade fitoplanctônica e os índices de riqueza, de equitabilidade e de diversidade) e análise de agrotóxicos (alaclor, aldrin, 2,4-D, 2,4,5-T, clorpirifós, clorpirifós-oxon, carbendazim, cipermetrina, monocrotofós, metamidofós, paraquate, thiram e carbofuran). Nas quatro campanhas de amostragem, nos três pontos amostrais (portanto, das doze tomadas de amostras), foi detectada a presença de agrotóxicos em onze das tomadas. Em termos numéricos, dos treze compostos investigados, oito foram detectados. Foi, inclusive, verificada a presença do produto organoclorado aldrin, cujo uso é proibido no Brasil desde a década de 80. Os estudos mostraram uma correlação entre o nível de contaminação de agrotóxicos e o impacto causado pelo aumento do número de células fitoplanctônicas no ponto amostral RP2. Dentre as espécies de fitoplâncton, *Oocystis lacustris* foi a espécie que apresentou um maior número de indivíduos em relação às outras espécies. A presença dos agrotóxicos e as alterações em populações de espécies fitoplanctônicas vieram comprovar, assim, os impactos ambientais provenientes das atividades sojicultoras na região.

Palavras-chave: Rio Preto. Qualidade da água. Agrotóxico. Fitoplâncton. Soja

ABSTRACT

EVALUATION OF ENVIRONMENTAL IMPACTS OF SOJICULTURA IN AN AQUATIC ECOSYSTEM OF MICRO-REGION OF CHAPADINHA, MA. The studies were accomplished in the micronbasin of the Rio Preto, affluent for the right side of the basin of the Rio Munim. The Rio Preto is born to the south of the city of Buriti, coordinated: 3°56' 41.96" South and 43° 2' 31.40" West. After to cover about 230 km, empties in the Rio Munim, in the locality of Nina Rodrigues. The Rio Preto bathes the following cities: Buriti, Brejo, Milagres do Maranhão, Anapurus, Mata Roma, Urbano Santos, Chapadinha, São Benedito do Rio Preto and Nina Rodrigues. It is a predominantly agricultural region, where the agricultural activities come intensifying in recent years. The cities of Buriti, Anapurus, Mata Roma and Brejo, come developing an intensive agriculture, with prominence for the soya cultivation. With intention to know the levels of contamination of pesticides in the high course of the Rio Preto, proceeding from the soybean cultivation and implications of these contaminations of pesticides in the phytoplankton community four campaigns of sampling in three points had been carried through show: Rio Preto - RP2 - latitude 3°51' 47,70" S and longitude 43° 02' 46,14" , Rio Preto - RP3 - latitude 3°43' 19,98" S and longitude 43°00' 40,32" and the Rio Preto - RP4 - latitude 3°31' 34,98" S and longitude 43°02' 53,46" . These campaigns of sampling are carried through at the beginning of december of 2007, final of january, end of march and beginning of june of 2008, considering the two first campaigns carried through in the period of dry season and the two subsequent ones in the rainy period. The dates of the campaigns had also aimed at to follow the cycle of plantation of the soya crop, that starts in the half of january and ends in the half of June, with a tolerance of days for the beginning and end of the cycle. They had been registered in situ given on the temperature of air and water, concomitantly collected water samples the 20 cm of the surface for analysis of variable (pH, dissolved oxygen - OD, electric conductivity, solids total, turbidez, nitrogen under the form nitrate, phosphorus under the form fosfate); biological (phytoplankton density and the diversity and equitability, wealth indices; it analyzes of pesticides (alaclor, aldrin, 2,4-D, 2,4,5-T, carbofuran, clorpirifós, clorpirifós-oxon, carbendazim, cipermetrina, monocrotofós, metamidofós, paraquate, thiram and carbofuran). In the four campaigns of sampling, in the three sampling points, therefore, of the twelve taking of samples, they had been detected presence of pesticides in eleven of the taking. In terms of number of pesticides, of the thirteen investigated, they had been detected eight presence. Also detected the presence of organoclorate product - aldrin, forbidden the use, in Brazil, for Portaria Anvisa nº 329/85. The studies had shown a correlation enter the level of contamination of pesticides and the impact caused for the increase of the phytoplankton frame number in amostral point RP2. Amongst the species of phytoplankton, *Oocystis lacustris* it was the species that presented a bigger number of individuals in relation to the other species. The presence of the pesticides and the alterations in populations of phytoplankton species had come to prove, thus, the ambient impacts proceeding from the farm soy activities in the region.

Key- words: Rio Preto. Quality of the water. Pesticide, Phytoplankton. Soy.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1	Limites geográficos dos municípios Mata Roma, Anapurus, Brejo e Buriti.....23
Figura 2	Estádios fenológicos da soja (<i>Glycine max</i> (L.) Merrill).....44
Figura 3	Evolução da área de plantio de soja no Brasil.....45
Figura 4	Comparativo da produção de soja entre algumas regiões maranhenses46
Figura 5	Comparativo da produção de soja, dentro da microrregião de Chapadinha.....46
Figura 6	Mapa temático referente à classificação das áreas com soja: (a) safra 1999/2000 e (b) safra 2006/2007.....48
Figura 7	Imagem topográfica do <i>Shuttle Radar Topography Mission</i> (SRTM, com resolução de 90m) dos pontos amostrais RP2, RP3 e RP4.....52
Figura 8	Filtragem e extração em fase sólida das amostras, empregando cartuchos de polipropileno C ₁₈ e CN.....58
Figura 9	Valores de temperatura do ar nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem.....61
Figura 10	Valores de temperatura da água, nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem.....62
Figura 11	Valores de condutividade da água, nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem.....63
Figura 12	Valores para sólidos totais em suspensão na água, nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem.....64
Figura 13	Valores para turbidez da água, nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem.....65
Figura 14	Valores para pH da água, nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem.....66
Figura 15	Valores de oxigênio dissolvido na água, nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem.....67
Figura 16	Valores para o nitrato na água, nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem.....69

Figura 17	Valores para fosfato na água, nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem.....	70
Figura 18	Razão nitrato/fosfato, nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem.....	71
Figura 19	Somatório de valores de análises de agrotóxicos, nos pontos de amostragem.....	76
Figura 20	Valores percentuais e de número de espécies algais nas campanhas de amostragem 1 e 2, do período de estiagem.....	77
Figura 21	Valores percentuais e de número de espécies algais nas campanhas de amostragem 1 e 2, no período chuvoso.....	78
Figura 22	Correlação entre as concentrações totais dos agrotóxicos presentes e densidade fitoplanctônica nos pontos amostrais.....	84
Figura 23	Análise de Componentes Principais (ACP) das variáveis físico-químicas, biológica e agrotóxicos, dos quatro pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem.....	87

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1	Quantidade de insumos utilizados no plantio da soja.....19
Tabela 2	Níveis máximo de agrotóxicos permitidos pelas legislações brasileiras, norte-americana e européia.....41
Tabela 3	Relação entre área cultivada com soja e área do município, na microrregião de Chapadinha.....47
Tabela 4	Área plantada (ha) com a cultura da soja, por município, obtido por meio da classificação de imagens Landsat-5 TM.....47
Tabela 5	Resultado das análises dos agrotóxicos pelos métodos ELISA e cromatográficos, dos agrotóxicos, nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem.....75
Tabela 6	Composição das espécies, quanto ao número de indivíduos em cada divisão algal, no ponto de amostragem RP2, nas duas estações (estiagem e chuvosa).....79
Tabela 7	Composição das espécies, quanto ao número de indivíduos em cada divisão algal, no ponto de amostragem RP3, nas duas estações (estiagem e chuvosa).....80
Tabela 8	Composição das espécies, quanto ao número de indivíduos em cada divisão algal, no ponto de amostragem RP4, nas duas estações (estiagem e chuvosa).....80
Tabela 9	Resumo da composição das espécies, quanto ao número de indivíduos em cada divisão algal, nos pontos de amostragem RP2, RP3 e RP4, nas duas estações (estiagem e chuvosa).....81
Tabela 10	Densidade fitoplanctônica verificada nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem.....82
Tabela 11	Índices de medida da riqueza de espécies (Margalef, S), da equitabilidade (Pielou, J) e de diversidade de espécies (Shannon, H'), nos pontos amostrais RP2, RP3 e RP4, nas quatro campanhas de amostragem.....82
Tabela 12	Análise dos componentes principais das variáveis físico-químicas, biológicas e agrotóxicos nas quatro campanhas de amostragem.....86

LISTA DE QUADROS

	Página
Quadro 1 Parâmetros físico-químicos, biológicos e teores dos agrotóxicos detectados.....	53
Quadro 2 Seleção dos ingredientes ativos para análise, por Classificação Toxicológica e sua Classificação Ambiental.....	57
Quadro 3 Kits de imunoenaios (ELISA) utilizados para detecção preliminar dos agrotóxicos (marca: Envirologyx ®).....	72

LISTA DE ANEXOS

	Página
Anexo A	Valores de precipitação pluviométrica mensal (mm) para a microrregião de Chapadinha.....97
Anexo B	Tabela de propriedades físico-químicas de alguns agrotóxicos.....98
Anexo C	Mapa de reconhecimento de solos do município de Anapurus/MA.....99
Anexo D	Mapa de reconhecimento de solos do município de Brejo/MA.....100
Anexo E	Mapa de reconhecimento de solos do município de Buriti/MA.....101
Anexo F	Mapa de reconhecimento de solos do município Mata Roma/MA.....102

LISTA DE APÊNDICES

	Página
Apêndice A Número de células fitoplanctônicas nos pontos RP2, RP3 e RP4, nas quatro campanhas de amostragem.....	104
Apêndice B Valores das variáveis abióticas (hidrológicas), bióticas e teores de agrotóxicos, nas quatro campanhas de amostragem, nos pontos RP2, RP3 e RP4.....	105
Apêndice C Foto do segundo ponto de amostragem no Rio Preto - RP2, coordenadas: S 3°51'47,70" e O 43° 02'46,14", localidade de Engenho Velho, Buriti -MA.....	106
Apêndice D Foto do terceiro ponto de amostragem no Rio Preto - RP3, coordenadas: S 3°43'19,98" e O 43°00'40,32", localidade de Sapucaia, Buriti -MA.....	107
Apêndice E Foto do quarto de ponto de amostragem no Rio Preto - RP4, coordenadas: S 3°31'34,98" e O 43°02'53,46", localidade de Angical , Anapurus-MA.....	108
Apêndice F Foto do extrato herbáceo no entorno da região produtora de soja, coordenadas: S 03°46.427' e O 43°13.085', em 04/10/2007.....	109
Apêndice G Foto da terra limpa, preparada para o plantio da soja, coordenadas: S 03°47.184' e O 43°10.046', no dia 04/10/2007.....	110
Apêndice H Foto da cultura consorciada do milho, coordenadas: S 3°54'51.20" e O 42°57'8.20" – Fazenda São Bernardo, em 01/06/2008.....	111
Apêndice I Foto da cultura da soja, coordenadas: S 3°45'20.20"S e O 42°58'19.65", em 01/06/2008.....	112
Apêndice J Foto da cultura consorciada do arroz, coordenadas: S 3°55'47.20" e O 42°56'25.70" – Fazenda Nova Esperança, em 01/06/2008.....	113
Apêndice L Foto-satélite (Google) – região: Chapadinha, Mata Roma, Anapurus, Brejo e Buriti. Fazendas sojicultoras e pontos de amostragem.....	114
Apêndice M Cromatograma SPME-GC-MS para agrotóxicos organofosforados.....	115
Apêndice N Cromatograma para agrotóxicos dos tipos carbamato e uréia.....	116
Apêndice O Cromatograma para agrotóxicos do tipo organoclorado.....	117

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE QUADROS

LISTA DE ANEXOS

Página

LISTA DE APÊNDICES

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Dimensão do Consumo de Agrotóxicos.....	19
2 REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1 O Ambiente Aquático.....	21
2.1.1 A bacia hidrográfica como unidade de monitoramento.....	22
2.1.2 Origem da contaminação do ambiente aquático.....	23
2.2 O Sistema Solo e Contaminação por Agrotóxicos.....	24
2.2.1 Degradação dos agrotóxicos.....	26
2.3 Parâmetros físico-químicos das águas.....	28
2.3.1 Temperatura.....	28
2.3.2 Turbidez.....	28
2.3.3 Sólidos.....	28
2.3.4 Condutividade elétrica.....	29
2.3.5 Potencial hidrogeniônico – pH.....	29
2.3.6 Oxigênio dissolvido – OD.....	30
2.3.7 Série nitrogenada.....	30
2.3.8 Fósforo.....	31
2.3.9 Relação nitrogênio-fósforo.....	32
2.4 Agrotóxicos.....	33
2.4.1 Conceitos de agrotóxicos.....	33
2.4.2 Classificação dos agrotóxicos.....	33
2.4.3 Principais usos, formas de entrada e população exposta a agrotóxicos.....	35
2.4.4 Efeitos à saúde.....	36
2.4.5 Algumas das principais classes de agrotóxicos.....	37
2.4.6 Estudo prévio do comportamento ambiental dos agrotóxicos mais aplicados na microrregião de Chapadinha.....	39
2.4.7 Legislações brasileira, norte-americana e européia, quanto aos níveis de contaminação em água potável.....	41
2.5 Biomonitoramento Através da Comunidade Fitoplanctônica.....	41
2.5.1 Medidas bioindicadoras.....	42
2.6 Características da Planta Soja.....	43
2.7 Evolução da Área Plantada no Brasil, no Maranhão, no Leste Maranhense e na Microrregião de Chapadinha.....	45

3 OBJETIVOS	49
3.1 Objetivo Geral.....	49
3.2 Objetivos Específicos.....	49
4 MATERIAL E MÉTODOS	50
4.1 Área de Estudo.....	50
4.2 Rede Amostral	51
4.3 Análises Físico-Químicas e Biológicas.....	53
4.3.1 Variáveis físico-químicas.....	53
4.3.2 Variáveis bióticas (densidade fitoplanctônica).....	54
4.3.2.1 Cálculo dos índices biológicos.....	55
4.4 Análise de Agrotóxicos.....	57
4.5 Tratamento Estatístico dos Dados.....	59
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1 Precipitação Pluviométrica na Região.....	60
5.2 Variáveis Físicas e Químicas.....	60
5.2.1 Temperatura do ar.....	60
5.2.2 Temperatura superficial da água.....	61
5.2.3 Condutividade.....	62
5.2.4 Sólidos totais dissolvidos - TDS.....	63
5.2.5 Turbidez.....	64
5.2.6 Potencial hidrogeniônico (pH).....	65
5.2.7 Oxigênio dissolvido - OD.....	66
5.2.8 Íons nutrientes.....	67
5.2.8.1 Nitrato.....	68
5.2.8.2 Fosfato.....	69
5.2.8.3 Relações entre nitrato e fosfato.....	70
5.3 Análise de Agrotóxicos.....	71
5.3.1 Análise dos resíduos de agrotóxicos por imunoenaios (ELISA) e por métodos cromatográficos.....	71
5.4 Variáveis Biológicas.....	77
5.4.1 Composição das espécies quanto às divisões algais (qualitativo).....	77
5.4.2 Composição das espécies quanto ao número de indivíduos em cada divisão algal (quantitativo).....	79
5.4.3 Densidade fitoplanctônica.....	81
5.4.4 Índices específicos (Margalef, Pielou e Shannon).....	82
5.4.5 Relação entre agrotóxico e densidade fitoplanctônica.....	83
5.5 Análise Multivariada.....	85
6 CONCLUSÕES	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90
ANEXOS.....	96
APÊNDICES.....	103

1 INTRODUÇÃO

A soja (*Glycine max* (L) Merrill) que hoje cultivamos é muito diferente dos seus ancestrais, plantas rasteiras que se desenvolviam na costa leste da Ásia, principalmente ao longo do Rio Yangtsé, na China. Sua evolução começou com o aparecimento de plantas oriundas de cruzamentos naturais entre duas espécies de soja selvagem que foram domesticadas e melhoradas por cientistas da antiga China. Sua importância na dieta alimentar da antiga civilização chinesa era tal, que a soja, juntamente com o trigo, o arroz, o centeio e o mileto, era considerada um grão sagrado, com direito a cerimoniais ritualísticos na época do plantio e da colheita (EMBRAPA, 2005).

Apesar de conhecida e explorada no Oriente há mais de cinco mil anos, sendo uma das mais antigas plantas cultivadas do Planeta, o Ocidente ignorou o seu cultivo até a segunda década do século XX, quando os Estados Unidos (EUA) iniciaram sua exploração comercial, primeiro como forrageira e, posteriormente, como grãos. Em 1940, no auge do seu cultivo como forrageira, foram plantados, nos EUA, cerca de dois milhões de hectares. A partir de 1941, a área cultivada para grãos superou a cultivada para forragem, cujo plantio declinou rapidamente, até desaparecer, em meados dos anos 60, enquanto que a área cultivada para a produção de grãos crescia de forma exponencial, não apenas nos EUA (EMBRAPA, 2005).

A soja é um componente essencial da economia brasileira e um importante produto de exportação. Este grão representou, em 2005, 8% das exportações brasileiras, resultando em um volume de vendas de 9,4 bilhões de dólares. O Brasil é o segundo do mundo em exportação de grãos de soja (1º lugar: EUA), sendo o segundo também em exportação de farelo de soja (1º lugar: Argentina) (EMBRAPA, 2005).

A produção de soja no Brasil aconteceu inicialmente nos estados do sul do Brasil. A partir da década de 90, esta produção se expandiu. Hoje, mais da metade da soja brasileira é produzida no bioma Cerrado da região Centro-Oeste do país, que possui clima e relevo adequados para seu cultivo. Entretanto, o Cerrado é também uma região ecologicamente sensível e detentora de uma biodiversidade elevada, que será, invariavelmente, impactada de forma negativa, tanto pela taxa de produção de soja, como pelos métodos adotados na sua expansão, caso não haja interferência humana no sentido de mitigar tais impactos (EMBRAPA, 2005).

A transformação do Cerrado, de uma área inóspita e sem função econômica em um dos maiores celeiros de grãos do mundo, vem acarretando uma série de problemas ambientais, com o uso de agrotóxicos, e do deslocamento de populações, como pode ser observado pela citação abaixo (EMBRAPA, 2003, p.18):

“Abrindo fronteiras e semeando cidades, a soja liderou a implantação de uma nova civilização no Brasil central, levando o progresso e o desenvolvimento para uma região despovoada e desvalorizada, fazendo brotar cidades no vazio do Cerrado e transformando os pequenos conglomerados urbanos existentes, em metrópoles”.

A moderna sojicultura que se estabeleceu na microrregião maranhense de Chapadinha é, também, igualmente dependente de insumos químicos, dentre os quais estão os agrotóxicos, os fertilizantes e o calcário, este último usado na correção da acidez do solo (calagem). Os vários tipos de adubos (normalmente na forma mineral contendo os elementos cálcio, fósforo, potássio e nitrogênio) são adicionados ao solo, de forma a torná-lo apto à cultura desejada.

1.1 Dimensão do Consumo de Agrotóxicos

A literatura indica a utilização de 5 a 10 litros de agrotóxicos e de 80 quilos de nitrogênio por hectare (BICKEL, 2003).

A Tabela 1 (ORTEGA, 2003) demonstra a quantidade, por ano, dos insumos utilizados no plantio da soja. Podemos observar que são utilizados, somente como agrotóxicos (herbicidas inseticidas, formicidas e fungicidas), uma quantidade próxima a 7,3 kg/ha/ano.

Tabela 1 – Quantidade de insumos utilizados no plantio da soja

Kg/ha/ano	Insumos
1000	Calcário
150	Fertilizante (0-20P-20K)
150	Sulfato de potássio
1,7	Inóculo
4,3	Herbicidas
1,8	Inseticidas
1	Formicidas
0,2	Fungicidas

Fonte: ORTEGA (2003).

A dependência de agrotóxicos deve-se à necessidade de eliminar ou reduzir para níveis aceitáveis a incidência de pragas, plantas daninhas e doenças, garantindo, assim, uma produtividade aceitável e, conseqüentemente, o retorno econômico proveniente da atividade agrícola. No entanto, tais práticas eliminam não só as pragas como também seus predadores naturais e criam mecanismos de resistência, exigindo praguicidas quimicamente mais fortes (VEIGA, 2007).

Uma consulta ao Sistema Integrado de Informações sobre Agrotóxicos (SIA – ANVISA, 2007) revela, como exemplo, que, para a cana-de-açúcar e a soja, duas das grandes monoculturas nacionais, há autorização de utilização de 65 e 133 ingredientes ativos diferentes de agrotóxicos, respectivamente, dos mais variados grupos químicos e classificações toxicológicas.

O segmento de produção e venda de agrotóxicos vem aumentando seu faturamento ao longo dos últimos anos. Com um faturamento de US\$ 1,2 bilhão, em 2002, saltou para um valor de US\$ 4,4 bilhões, em 2004, praticamente quadruplicando as vendas no país nesse período. O faturamento registrado em 2004 foi distribuído da seguinte forma: herbicidas (40%), fungicidas (31%), inseticidas (24%) e outros (5%) (WAISSMANN, 2007). Em 2007, o faturamento líquido da indústria química, para defensivos agrícolas e adubos/fertilizantes, foi de US\$ 5,4 bilhões e US\$ 9,0 bilhões, respectivamente (ABIQUIM, 2008).

O uso dos agrotóxicos e os insumos provenientes do processo de calagem (calcários) podem ter seu reflexo no aparecimento de resíduos de compostos nos diferentes compartimentos ambientais (água, solo, ar e alimento). Diante da periculosidade que os agrotóxicos apresentam à saúde humana e à manutenção da biodiversidade, há uma necessidade de se realizar estudos que possibilitem um monitoramento de possíveis contaminações do ambiente.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 O Ambiente Aquático

A qualidade de uma determinada água é função do uso e da ocupação do solo em uma bacia hidrográfica. Desta forma, devemos considerar as condições naturais e a interferência do homem. As condições naturais afetam a qualidade da água ao incorporar o material que está suspenso como partículas de areia, pólenes e gases, entre outros. Em seguida, tem-se o escoamento superficial, no qual podem ser incorporados partículas de solo (sólidos em suspensão) ou íons provenientes da dissolução de rochas (sólidos dissolvidos). Neste caso, tem-se uma influência do uso e ocupação do solo. A interferência do homem está associada às suas ações sobre o meio, através da geração de resíduos domésticos e industriais, de forma dispersa (como a aplicação de agrotóxicos) ou pontual (lançamento de esgoto) (COOPER, 1993).

Em geral, o ambiente lótico (águas correntes) possui as seguintes propriedades: movimento unidirecional em direção à foz; níveis variados de descarga e parâmetros associados, tais como velocidade da correnteza, profundidade, largura e turbidez; turbulência contínua e mistura das camadas de água, e estabilidade relativa do sedimento de fundo. Os rios e riachos exibem características resultantes de seu papel como canais para o transporte do excesso de água, derivada da precipitação, que os ambientes terrestres não conseguem absorver (MOSCA, 2003).

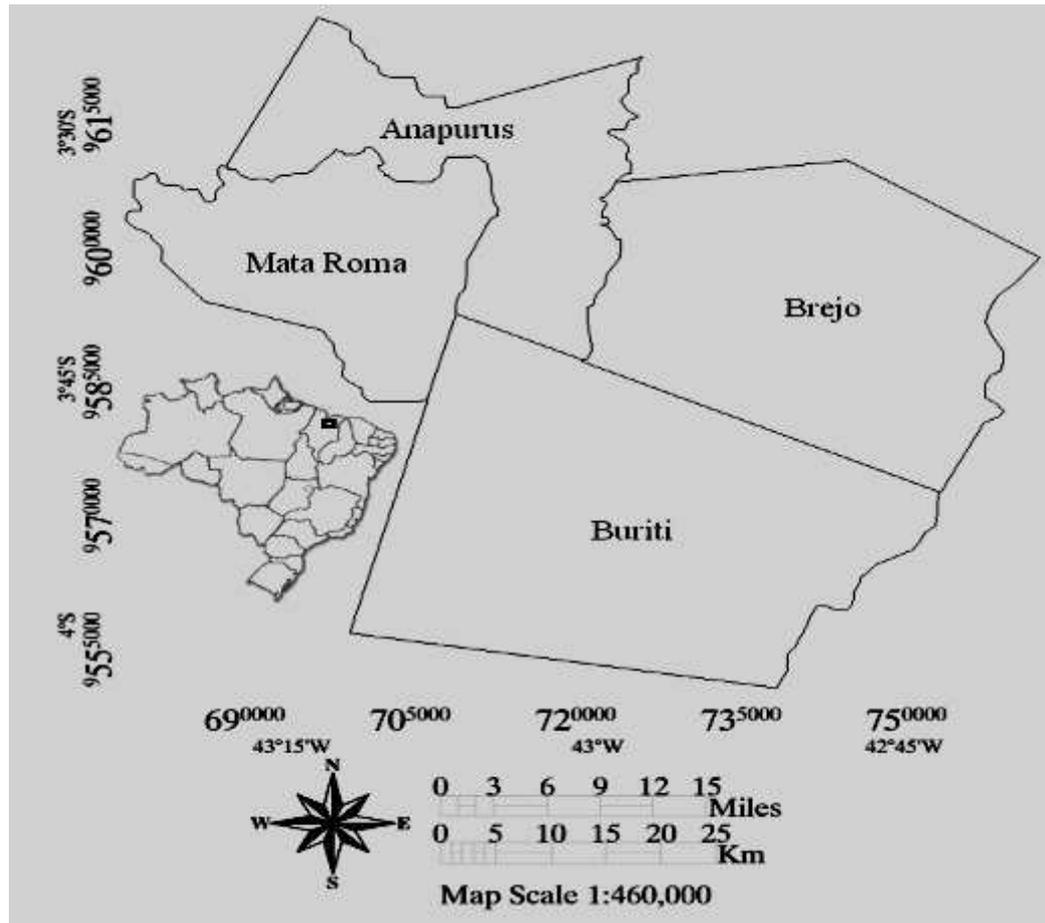
Os processos ecossistêmicos de transporte de energia e ciclagem de matéria são bastante influenciados pelas condições de fluxo do rio. Determinados trechos de rio são abertos tanto à matéria como à energia. Assim, os processos que operam dentro de um trecho em particular são influenciados pela entrada de biomassa produzida à montante e, também, nas margens, com a erosão e a entrada de matéria orgânica; o canal principal do rio, por sua vez, produz biomassa, que é exportada para trechos a jusante e, com as enchentes, para as margens. Como todo ecossistema, os rios envolvem uma complexa interação da biota com o seu ambiente físico e químico (LIMA, 1986).

2.1.1 A bacia hidrográfica como unidade de monitoramento

A primeira lei a tratar de recursos hídricos no Brasil, o Código das Águas, foi promulgada em 1934, com o objetivo de harmonizar o uso das águas para fins de geração de energia elétrica, agricultura e demais usos. A Constituição Federal de 1988 instituiu o Gerenciamento de Recursos Hídricos – SINGREH. Em 1997, foi instituída a Lei nº 9.433/97, conhecida como Lei das Águas (BRASIL, 1997). Dentre os objetivos desta Lei, está a garantia da disponibilidade de água para as gerações atuais e futuras, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos, além da utilização racional e integrada aos recursos hídricos com vistas ao desenvolvimento sustentável.

A maioria dos estudos de monitoramento e pesquisas realizados em bacias ou microbacias hidrográficas e fontes destinadas ao abastecimento público no Brasil avaliam as mudanças, espacial e temporal, na qualidade da água do rio ou bacia em relação aos parâmetros físicos e químicos, nutrientes, alcalinidade, contribuintes inorgânicos e avaliação microbiológica. Os estudos ainda são escassos em relação ao monitoramento de agrotóxicos, em bacias hidrográficas no Brasil.

Dessa forma, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do uso de agrotóxicos na sojicultura nos municípios de Anapurus, Mata Roma, Brejo e Buriti (Figura 1), na qualidade da água em áreas no alto curso da microbacia do Rio Preto, afluente na bacia hidrográfica do Rio Munim, localizada no nordeste do Maranhão.



Fonte: Alcântara (2008).

Figura 1 – Limites geográficos dos municípios Mata Roma, Anapurus, Brejo e Buriti

A literatura consultada mostrou que não existe histórico do monitoramento de agrotóxicos nessa microbacia. Apenas algumas análises físico-químicas pontuais, realizadas em amostras de água do Rio Preto e de alguns contribuintes do Rio Munim, foram realizadas durante o ano de 2001 (SEMA, 2006).

2.1.2 Origem da contaminação do ambiente aquático

A agricultura e a pecuária são atividades econômicas indispensáveis para a produção de alimentos. Contudo, a deposição de resíduos agrícolas e de animais têm resultado em alterações ambientais que, desde a década de 60, tem sido alvo de avaliações. Tanto a agricultura como a pecuária têm uma necessidade imediata: o espaço físico. Isto faz do desmatamento a primeira consequência prejudicial ao ambiente. Com isto, o solo desprotegido fica exposto à lixiviação superficial, que leva consigo a deposição orgânica de vegetais e sua microfauna associada, e à lixiviação profunda, que promove uma

lavagem dos nutrientes nas camadas subseqüentes. Tais processos conduzem o material para áreas mais baixas que, em geral, convergem para rios e lagos, resultando no empobrecimento do solo. Isto pode acarretar aumento no uso de fertilizantes, desequilibrando o conteúdo de nutrientes no solo e expondo-o à contaminação química (COOPER, 1993).

A criação de áreas para o cultivo da soja, por exemplo, diminui a diversidade vegetal local, por se tratar de uma monocultura, e a diversidade animal, pois homogeneiza o ambiente e poucas espécies, quando não apenas uma, conseguem se adaptar. A intensidade de forrageamento compromete a manutenção e regeneração do sistema florestal, devido ao pisoteio, de forma que a vegetação arbustiva é lentamente substituída pela herbácea, e esta pode diminuir em diversidade com a predação. Também a manutenção de pastos e o pisoteio propiciam o empobrecimento em nutrientes do solo e facilitam a erosão. Com a homogeneização do ambiente, muitos predadores naturais de parasitas emigram, e produtos químicos são então usados para o controle de patógenos (CARVALHO, 2000).

Uma segunda prioridade para agricultura e pecuária é o suprimento de água, o que conduz ao desenvolvimento destas atividades próximo a rios e lagos. Atividades de forrageamento intensivo ou semi-intensivo, bem como o manejo agrícola com uso de produtos que visam ao aumento de produção, gradualmente desgastam o solo exposto ao carreamento superficial da água da chuva, levando até mesmo a erosões profundas. Nos dois casos, há uma entrada adicional de material edáfico (componentes do solo) que carrega matéria orgânica, inorgânica e eventuais compostos químicos (CARVALHO, 2000).

Estas alterações químicas e ecológicas no sistema aquático conduzem ao desequilíbrio da fauna e da flora dos corpos de água, resultando em prejuízos econômicos para a região, que vão desde a diminuição de captura na pesca e substituição por espécies mais resistentes, porém de menor valor comercial (atingindo uma população de renda e capacitação profissional inferiores), até o aumento do custo de aquisição e tratamento da água para consumo.

2.2 O Sistema Solo e Contaminação por Agrotóxicos

O solo é um sistema dinâmico em constante evolução, que pode ser afetado tanto por condições próprias do ambiente (material constituinte, clima, topografia, organismos e

tempo), quanto por ações diretas do homem, as quais são capazes de afetar todas as condições do sistema. Em termos genéricos, o solo é formado por camadas superpostas denominadas horizontes. Os sistemas de produção agrícola convencional ou alternativo sugerem freqüentemente a utilização de agrotóxicos para controlar organismos indesejáveis que provocam a diminuição da produtividade de uma cultura. Estes insumos são formulados e são comercialmente disponíveis, contendo ingredientes ativos que são responsáveis pelo controle efetivo da população de tais organismos. Para alguns destes ingredientes ativos, também denominados de princípios ativos, são atribuídos efeitos ambientais indesejáveis, tais como a contaminação das águas superficial e subterrânea, a bioconcentração em espécies da cadeia trófica alimentar terrestre ou aquática, a contaminação do solo e de alimentos. Muitos destes compostos, por suas propriedades físico-químicas, podem ter preferência por um determinado compartimento ambiental. A utilização desses produtos, de forma inadequada, pode atingir o lençol freático, por isso se constitui fonte de preocupação ambiental (SILVA, 2004).

O transporte de agrotóxicos para o meio aquático, a partir do uso agrícola, depende, em grande parte, da dinâmica destes compostos no solo, uma vez que, além do carreamento pela ação dos ventos, com posterior precipitação, a movimentação dos agrotóxicos sobre e através do solo contribui de forma significativa para sua chegada ao meio aquático (ISENSEE, 1991).

Quando a molécula de um determinado agrotóxico é aplicada no ambiente, independentemente da forma com que for realizada essa aplicação, na maioria dos casos, atinge o solo. No solo, a molécula pode seguir diferentes rotas, isto é, pode ser retida pelos colóides minerais e orgânicos e, a partir daí, passar para formas indisponíveis ou ser novamente liberada à solução do solo, processo conhecido como desorção. A molécula também pode ser transformada em outras, chamadas de produtos de transformação (ou de degradação) ou metabólitos. O ponto final dessa transformação, para várias moléculas de agrotóxicos, é a mineralização a CO_2 , H_2O e íons minerais, o que se dá, geralmente, via microrganismos. Se a molécula encontra-se na solução do solo, ela pode ser absorvida por raízes de plantas, ser lixiviada para camadas subsuperficiais do perfil do solo, sofrer escoamento superficial ou, ainda, ser volatilizada. Tudo isso ocorre no solo simultaneamente, em intensidades diferentes, e depende das propriedades físico-químicas da molécula, das propriedades químicas, físicas e biológicas do solo e das condições meteorológicas, constituindo um processo extremamente dinâmico (LAVORENTI, 1996).

A análise do potencial efeito do uso agrícola dos produtos fitossanitários sobre o ambiente é conseqüência da união de fatores, tais como as propriedades físico-químicas destes compostos, da dose de aplicação, da freqüência de aplicação, da vulnerabilidade dos compartimentos ambientais, da toxicidade dos princípios ativos (aguda e crônica), da conseqüente exposição de indivíduos de populações de espécie indicadoras das faunas terrestre e aquática e da persistência potencial destes compostos no ambiente (SILVA, 2004).

2.2.1 Degradação dos agrotóxicos

As características físico-químicas dos ambientes aquáticos, dentre eles o solo, determinam a probabilidade de degradação de um dado composto e/ou seu destino em um determinado ecossistema. Dentre as características ambientais que mais influenciam a dinâmica dos agrotóxicos, podemos citar: clima (temperatura ambiente, pluviosidade, intensidade de luz solar e ventos); propriedades físico-químicas do solo (teores de matéria orgânica e argila, pH, umidade, atividade biológica, compactação e cobertura vegetal) e do meio aquático (pH, potencial de oxi-redução, ácidos húmicos dissolvidos, particulados em suspensão, dentre outros); topografia da região em estudo; características da biota local (fluxo de matéria e energia, atividades biológicas em geral, etc.)(DORES, 2001).

CHAIM (2004) explicita que os equipamentos de pulverização normalmente utilizados para as aplicações dos defensivos agrícolas deixam 32% dos agrotóxicos pulverizados retidos nas plantas, 49% vão para o solo e 19% vão para o ar.

Os processos de degradação dos agrotóxicos são sintetizados a seguir.

a) Volatilização ou evaporação - O tempo de contato do agrotóxico com a atmosfera indica uma maior probabilidade de uma parte do composto ser volatilizada, antes de atingir uma determinada cultura. A tendência de volatilização de um agrotóxico segue em geral suas propriedades físico-químicas, principalmente a pressão de vapor (ABDULLAH *et al.*, 1997).

b) Hidrólise - Considerando que o ambiente aquático é uma matriz complexa, o estudo do processo de hidrólise torna-se importante. Neste processo, a molécula do agrotóxico tende a sofrer dissociação, o que favorece posteriormente sua reação com outras moléculas também dissociadas. O pH do meio, quer seja do solo ou da água, e o próprio

pH em que ocorre a dissociação do agrotóxico, irá influenciar diretamente na tendência de hidrólise do composto (GORING, *et al.*, 1975).

c) Oxi-redução - Muitas substâncias têm facilidade de sofrer um processo de oxi-redução. Em presença de oxigênio, os compostos orgânicos têm forte tendência em oxidarse. Dependendo das condições do meio, as moléculas de alguns agrotóxicos podem sofrer processo de oxi-redução, resultando em produtos de degradação mais (ou menos) tóxicos que o seu precursor (GORING, *et al.*, 1975)

d) Lixiviação - A capacidade de um composto de ser lixiviado é relevante, devido à possibilidade de contaminação de fontes de água superficial e também subterrânea. Essa capacidade é determinada, preliminarmente, pela avaliação teórica das características físico-químicas dos compostos aplicados, bem como das propriedades do solo (NUNES e SANTOS, 2002).

e) Degradação por microrganismos - O papel dos microrganismos no ambiente aquático está fundamentalmente vinculado à transformação da matéria dentro do ciclo dos diversos elementos. Tais processos são realizados com o objetivo de fornecimento de energia para a sobrevivência dos microrganismos. Um dos processos mais significativos é a decomposição da matéria orgânica, realizada principalmente por bactérias. Esse processo é vital para o ambiente aquático, na medida em que a matéria orgânica que ali chega é decomposta em substâncias mais simples pela ação das bactérias. Como produto final obtém-se compostos minerais inorgânicos, como, por exemplo, nitratos, fosfatos e sulfatos que, por sua vez, são reassimilados por outros organismos aquáticos. Existem determinados elementos e compostos químicos que, mesmo em baixas concentrações, conferem à água características de toxicidade, tornando-a, assim, imprópria para grande parte dos usos. Tais substâncias são denominadas *micropoluentes*. Entre os compostos orgânicos tóxicos de difícil degradabilidade biológica destacam-se os agrotóxicos, alguns detergentes e uma ampla gama de novos produtos químicos elaborados artificialmente para uso industrial (*compostos organossintéticos*). Além da difícil biodegradabilidade, muitos desses compostos apresentam características carcinogênicas (geração de câncer), mutagênicas (influências nas células reprodutoras) e até mesmo teratogênicas (geração de fetos com graves deficiências físicas) (BRASIL, 2006).

2.3 Parâmetros Físico-Químicos das Águas

2.3.1 Temperatura

A temperatura expressa a energia cinética das moléculas de um corpo, sendo seu gradiente o fenômeno responsável pela transferência de calor em um meio. A alteração da temperatura da água pode ser causada por fontes naturais (principalmente energia solar) ou antropogênicas (despejos industriais e águas de resfriamento de máquinas). A temperatura exerce influência marcante na velocidade das reações químicas, nas atividades metabólicas dos organismos e na solubilidade de substâncias (BRASIL, 2006; CETESB, 2007).

2.3.2 Turbidez

A turbidez pode ser definida como uma medida do grau de interferência à passagem da luz através do líquido. A alteração à penetração da luz na água decorre da presença de material em suspensão, sendo expressa por meio de unidades de turbidez, também denominadas unidades de Jackson ou nefelométricas. A turbidez dos corpos d'água é particularmente alta em regiões com solos erodíveis, onde a precipitação pluviométrica pode carrear partículas de argila, silte, areia, fragmentos de rocha e óxidos metálicos do solo. Grande parte das águas de rios brasileiros é naturalmente turva, em decorrência das características geológicas das bacias de drenagem, da ocorrência de altos índices pluviométricos e do uso de práticas agrícolas muitas vezes inadequadas. Ao contrário da cor, que é causada por substâncias dissolvidas, a turbidez é provocada por partículas em suspensão, sendo, portanto, reduzida por sedimentação. Em lagos e represas, onde a velocidade de escoamento da água é menor, a turbidez pode ser bastante baixa. Além da ocorrência de origem natural, a turbidez da água pode também ser causada por lançamentos de esgotos domésticos ou industriais (BRASIL, 2006; CETESB, 2007).

2.3.3 Sólidos

A presença de sólidos na água é comentada neste tópico relativo aos parâmetros físicos, muito embora os sólidos possam também estar associados a características químicas ou biológicas. Os sólidos presentes na água podem estar distribuídos da seguinte

forma: sólidos totais em suspensão (subdividindo-se em dissolvidos sedimentáveis e não-sedimentáveis). Podem ser definidos como as partículas passíveis de retenção por processos de filtração. Sólidos dissolvidos são constituídos por partículas de diâmetro inferior a 10^{-3} μm e que permanecem em solução mesmo após a filtração. A entrada de sólidos na água pode ocorrer de forma natural (processos erosivos, organismos e detritos orgânicos) ou antropogênica (lançamento de lixo e esgotos). Muito embora os parâmetros turbidez e sólidos totais estejam associados, eles não são absolutamente equivalentes (BRASIL, 2006).

2.3.4 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica da água indica sua capacidade de transmitir a corrente elétrica, em função da presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions. Quanto maior a concentração iônica da solução, maior é a oportunidade para a ação eletrolítica e, portanto, maior a capacidade em conduzir corrente elétrica. Muito embora não se possa esperar uma relação direta entre condutividade e concentração de sólidos totais dissolvidos, já que as águas naturais não são soluções simples, tal correlação é possível para águas de determinadas regiões onde exista a predominância bem definida de um determinado íon em solução. A condutividade elétrica da água deve ser expressa em unidades de resistência por unidade de comprimento. Atualmente, é recomendável a utilização da unidade “S” (Siemens) para a resistência (BRASIL, 2006; CETESB, 2007).

2.3.5 Potencial hidrogeniônico - pH

O potencial hidrogeniônico (pH) representa a intensidade das condições ácidas ou alcalinas do meio líquido, por meio da medição da presença de íons hidrogênio (H^+). É calculado em escala antilogarítmica, abrangendo a faixa de 0 a 14 (inferior a 7: condições ácidas; superior a 7: condições alcalinas). O valor do pH influi na distribuição das formas livre e ionizada de diversos compostos químicos, além de contribuir para um maior ou menor grau de solubilidade das substâncias e de definir o potencial de toxicidade de vários elementos. As alterações de pH podem ser de origem natural (dissolução de rochas, fotossíntese) ou antropogênica (despejos domésticos e industriais). Em águas de abastecimento, baixos valores de pH podem contribuir para sua corrosividade e agressividade, enquanto valores elevados aumentam a possibilidade de incrustações. Para a

adequada manutenção da vida aquática, o pH deve situar-se geralmente na faixa de 6 a 9. Existem, no entanto, várias exceções a essa recomendação, provocadas por influências naturais, como é o caso de rios de cores intensas, em decorrência da presença de ácidos húmicos provenientes da decomposição de vegetação. Nessa situação, o pH das águas é sempre ácido (valores de 4 a 6), como pode ser observado em alguns cursos d'água na planície amazônica. A acidificação das águas pode ser também um fenômeno derivado da poluição atmosférica, mediante reação de gases poluentes, tais como o SO₂ e o NO₂ com o vapor d'água, provocando o predomínio de precipitações ácidas (BRASIL, 2006; CETESB, 2007).

2.3.6 Oxigênio dissolvido – OD

Trata-se de um dos parâmetros mais significativos para expressar a qualidade de um ambiente aquático. Conforme já comentado, a dissolução de gases na água sofre a influência de distintos fatores ambientais, tais como temperatura, pressão e salinidade. As variações nos teores de oxigênio dissolvido estão associadas aos processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem nos corpos d'água. Para a manutenção da vida aquática aeróbia, são necessários teores mínimos de oxigênio dissolvido de 2 a 5 mg/L, de acordo com o grau de exigência de cada organismo. A concentração de oxigênio disponível mínima necessária para a sobrevivência das espécies piscícolas é de 4 mg/L para a maioria dos peixes. Em condições de anaerobiose (ausência de oxigênio dissolvido), os compostos químicos são encontrados na sua forma reduzida (isto é, não-oxidada), a qual é geralmente solúvel no meio líquido, disponibilizando, portanto, as substâncias para assimilação pelos organismos que sobrevivem no ambiente. À medida que cresce a concentração de oxigênio dissolvido, os compostos sofrem o processo de precipitação, ficando armazenados no fundo dos corpos d'água (BRASIL, 2006; CETESB, 2007).

2.3.7 Série nitrogenada

No meio aquático, o elemento químico nitrogênio pode ser encontrado sob diversas formas:

- *Nitrogênio molecular* (N₂): nessa forma, o nitrogênio está continuamente sujeito a perdas para a atmosfera. Algumas espécies de algas conseguem fixar o nitrogênio

atmosférico, o que permite seu crescimento, mesmo quando as outras formas de nitrogênio não estão disponíveis na massa líquida;

- *Nitrogênio orgânico*: constituído por nitrogênio na forma dissolvida (compostos nitrogenados orgânicos) ou particulada (biomassa de organismos);

- *Íon amônio* (NH_4^+): forma reduzida do nitrogênio, sendo encontrada em condições de anaerobiose; serve ainda como indicador do lançamento de esgotos de elevada carga orgânica;

- *Íon nitrito* (NO_2^-): forma intermediária do processo de oxidação, apresentando uma forte instabilidade no meio aquoso; e

- *Íon nitrato* (NO_3^-): forma oxidada de nitrogênio, encontrada em condições de aerobiose.

O ciclo do nitrogênio conta com a intensa participação de bactérias, tanto no processo de nitrificação (oxidação bacteriana do amônio a nitrito e deste a nitrato) quanto no de desnitrificação (redução bacteriana do nitrato ao gás nitrogênio). O nitrogênio é um dos mais importantes nutrientes para o crescimento de algas e macrófitas (plantas aquáticas superiores), sendo facilmente assimilável nas formas de amônio e nitrato. Em condições fortemente alcalinas, ocorre o predomínio da amônia livre (ou não-ionizável), que é bastante tóxica a vários organismos aquáticos. Já o nitrato, em concentrações elevadas, está associado à doença da metaemoglobinemia, que dificulta o transporte de oxigênio na corrente sanguínea de bebês. Em adultos, a atividade metabólica interna impede a conversão do nitrato em nitrito, que é o agente responsável por essa enfermidade. Além de ser fortemente encontrado na natureza, na forma de proteínas e outros compostos orgânicos, o nitrogênio tem uma significativa origem antropogênica, principalmente em decorrência do lançamento, em corpos d'água, de despejos domésticos, industriais e de criatórios de animais, assim como de fertilizantes (BRASIL, 2006; CETESB, 2007).

2.3.8 Fósforo

O fósforo é, em razão da sua baixa disponibilidade em regiões de clima tropical, o nutriente mais importante para o crescimento de plantas aquáticas. Quando esse crescimento ocorre em excesso, prejudicando os usos da água, caracteriza-se o fenômeno conhecido como eutrofização. No ambiente aquático, o fósforo pode ser encontrado sob várias formas:

- *Orgânico*: solúvel (matéria orgânica dissolvida) ou particulado (biomassa de microorganismos);
- *Inorgânico*: solúvel (sais de fósforo) ou particulado (compostos minerais, como apatita).

A fração mais significativa no estudo do fósforo é a *inorgânica solúvel*, que pode ser diretamente assimilada para o crescimento de algas e macrófitas. A presença de fósforo na água está relacionada a processos naturais (dissolução de rochas, carreamento do solo, decomposição de matéria orgânica, chuva) ou antropogênicos (lançamento de esgotos, detergentes, fertilizantes, agrotóxicos) (BRASIL, 2006; CETESB, 2007).

2.3.9 Relação nitrogênio-fósforo

Inicialmente proposta por Redfield, em 1934, a reação de assimilação dos nutrientes nitrogênio e fósforo, pelo fitoplâncton, deu-se em função da equação da fotossíntese, onde as formas de NO_3^- e PO_4^{-3} reagem na proporção de 16:1, visto ser estes os coeficientes estequiométricos de balanço da reação.

A literatura, no entanto, indica que há discordância entre autores quanto ao valor de proporcionalidade proposta inicialmente por Redfield.

Conforme SPERLING *et al.* (2004), uma relação N:P acima de 7 indica que o nitrogênio é o nutriente limitante, enquanto que uma razão abaixo de 7 coloca o fósforo como um potencial limitador. Segundo o autor, as chuvas trazem fósforo do solo (provenientes de esgotos, fertilizantes, etc.) para os corpos d'água, ao passo que aumentam a turbidez do ambiente aquático, reduzindo a fotossíntese e, conseqüentemente, tornando menor a assimilação de fósforo pelas algas. Isso leva a um aumento de fósforo nos corpos d'água, o que implica na redução da relação N:P, favorecendo o aparecimento de cianobactérias (fixadoras de nitrogênio), que oportunamente começam a se multiplicar, surgindo então o que se chama de florescimento ou *bloom* algal.

HOWARTH (1988) e DELGADO-NORIEGA *et al.*, (2005) consideram o limiar de interpretação o próprio valor 16 da razão, afirmando que valores abaixo de 16 indicam o nitrogênio como limitante, enquanto que os maiores que 16 colocam o fósforo como tal. Para BEYNTON *et al.* (1982, *apud* EPA, 2001), razões abaixo de 10 indicam o nitrogênio como limitante, enquanto que um valor superior a 20 indica o fósforo como limitante. Para

efeito deste trabalho, será considerado o valor 10 como valor ideal, concordando com BEYNTON *et al*(1982).

É importante ressaltar que a relação de Redfield foi proposta para ambientes marinhos, mas que está sendo examinada para ambiente dulcícola, uma vez que o aporte energético para o fitoplâncton dá-se via nutrientes N e P, além de carbono e oxigênio.

2.4 Agrotóxicos

2.4.1 Conceitos de agrotóxicos

A Lei Federal nº 7 802, de 11/07/89, regulamentada pelo Decreto nº. 98 816, de 11 de janeiro de 1990, no seu artigo 2, inciso I, define o termo “agrotóxicos” da seguinte forma:

“...produtos e componentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento”. (BRASIL, 1989).

Essa definição exclui fertilizantes e químicos administrados a animais para estimular o crescimento ou modificar o comportamento reprodutivo. O termo “agrotóxico” ao invés de “defensivo agrícola” passou a ser utilizado, no Brasil, a partir da promulgação da lei, para denominar os defensivos agrícolas. Os agrotóxicos são ainda genericamente denominados pesticidas ou praguicidas.

2.4.2 Classificação dos agrotóxicos

No Brasil, dada a grande diversidade dos produtos, existem cerca de 300 princípios ativos em 2 mil formulações comerciais diferentes. Por isso, é importante conhecer a classificação dos agrotóxicos quanto à sua ação e ao grupo químico a que pertencem. Essa classificação também é utilizada para o diagnóstico das intoxicações e instituição de tratamento específico.

Os agrotóxicos são assim classificados (OPAS/OMS, 1996):

a) Inseticidas: possuem ação de combate a insetos, larvas e formigas. Os inseticidas pertencem a quatro grupos químicos distintos:

- Organofosforados: são compostos orgânicos derivados do ácido fosfórico, do ácido tiosfosfórico ou do ácido ditiofosfórico;
- Carbamatos: são derivados do ácido carbâmico;
- Organoclorados: são compostos à base de carbono, com radicais de cloro. São derivados do clorobenzeno, do ciclo-hexano ou do ciclodieno. Foram muito utilizados na agricultura, como inseticidas, porém seu emprego tem sido progressivamente restringido ou mesmo proibido;
- Piretróides: são compostos sintéticos que apresentam estruturas semelhantes à piretrina, substância existente nas flores do *Chrysanthemum (pyrethrum) cinerariaefolium*.

b) Fungicidas: combatem fungos. Existem muitos fungicidas no mercado, sendo que os principais grupos químicos são: etileno-bis-ditiocarbamatos; trifenil estânico; captan; hexaclorobenzeno.

c) Herbicidas: combatem ervas daninhas. Nas últimas duas décadas, este grupo tem tido uma utilização crescente na agricultura. Seus principais representantes são: paraquate; glifosato; pentaclorofenol; derivados do ácido fenoxiacético (2,4-diclorofenoxiacético, 2,4-D, 2,4,5-triclorofenoxiacético, 2,4,5-T); dinitrofenóis.

Outros grupos importantes compreendem:

- Raticidas (dicumarínicos): utilizados no combate a roedores;
- Acaricidas: ação de combate a ácaros diversos;
- Nematicidas: ação de combate a nematóides;
- Molusquicidas: ação de combate a moluscos, basicamente contra o caramujo da esquistossomose;
- Fumigantes: ação de combate a insetos e bactérias: fosfetos metálicos (fosfina) e brometo de metila.

Os agrotóxicos são classificados, ainda, segundo seu poder tóxico. Esta classificação é fundamental para o conhecimento da toxicidade de um produto, do ponto de vista de seus efeitos agudos.

No Brasil, a classificação toxicológica está a cargo do Ministério da Saúde. A classificação toxicológica é indicada com a dose letal 50 (DL₅₀), comparando-a com a quantidade suficiente para matar uma pessoa adulta. Por determinação legal, todos os produtos devem apresentar nos rótulos uma faixa colorida indicativa de sua classe toxicológica (OPAS/OMS, 1996).

Segundo a sua toxicologia, os agrotóxicos são classificados em:

Classe I - Extremamente tóxicos - Faixa vermelha;

Classe II - Altamente tóxicos - Faixa amarela;

Classe III - Medianamente tóxicos - Faixa azul;

Classe IV - Pouco tóxicos - Faixa verde.

2.4.3 Principais usos, formas de entrada e população exposta a agrotóxicos

Calcula-se que atualmente são usados cerca de 1500 substâncias diferentes, em todo o mundo (OPAS/OMS, 1996). A partir destas, são produzidas inúmeras misturas (formulações) com outros ingredientes ativos ou com solventes, emulsificantes, etc., os quais variam de país para país e, também, de tempos em tempos.

O Brasil está entre os principais consumidores mundiais de agrotóxicos. A maior utilização dessas substâncias é na agricultura, especialmente nos sistemas de monocultura, em grandes extensões. São também utilizados em saúde pública, na eliminação e controle de vetores transmissores de doenças endêmicas. E, ainda, no tratamento de madeira para construção, no armazenamento de grãos e sementes, na produção de flores, para combate a piolhos e outros parasitas, na pecuária, dentre outros (OPAS/OMS, 1996).

Entre os grupos profissionais que têm contato com os agrotóxicos, destacam-se os trabalhadores dos setores agropecuário e de saúde pública, de firmas detetizadoras, dos setores de transporte e comércio e das indústrias de formulação e síntese. Dentre os trabalhadores da agropecuária, é importante ressaltar os que diluem ou preparam as 'caldas', os que aplicam os agrotóxicos e os que entram nas lavouras após a aplicação dos produtos. Outro grupo sob risco é o dos pilotos agrícolas e seus auxiliares.

Além da exposição ocupacional, a contaminação ambiental coloca em risco de intoxicação outros grupos populacionais. É bom registrar que toda a população tem possibilidade de intoxicar-se, também via ingestão de alimentos contaminados.

Sintetizando, pode-se dizer que os efeitos dos agrotóxicos sobre a saúde não dizem respeito apenas aos trabalhadores expostos, mas à população em geral, como também, contaminam o meio ambiente (OPAS/OMS, 1996).

2.4.4 Efeitos à saúde

Inseticidas de vários grupos, como organofosforados, carbamatos, organoclorados, piretróides e outros, associam-se a efeitos neurológicos agudos quando em exposições em altas doses. Podem haver seqüelas tanto sensitivas quanto motoras, além de déficits cognitivos transitórios ou permanentes. Exposições crônicas a baixas doses também têm sido associadas à presença de sintomas neuropsíquicos, assim como existe uma possível interrelação entre exposição crônica a agrotóxicos e o desenvolvimento de doenças degenerativas do sistema nervoso central (WAISSMANN, 2007).

Os agrotóxicos podem determinar três tipos de intoxicação: aguda, subaguda e crônica. Na intoxicação aguda, os sintomas surgem rapidamente, algumas horas após a exposição excessiva por curto período, a produtos extrema ou altamente tóxicos. Pode ocorrer de forma leve, moderada ou grave, dependendo da quantidade de veneno absorvido. Os sinais e sintomas são nítidos e objetivos. A intoxicação subaguda ocorre por exposição moderada ou pequena a produtos tóxicos, ou medianamente tóxicos e tem aparecimento mais lento. Os sintomas são subjetivos e vagos, tais como dor de cabeça, fraqueza, mal-estar, dor de estômago e sonolência.

A intoxicação crônica caracteriza-se por surgimento tardio, após meses ou anos, por exposição pequena ou moderada a produtos tóxicos ou a múltiplos produtos, acarretando danos irreversíveis, do tipo paralisias e neoplasias.

Essas intoxicações não são reflexos de uma relação simples entre o produto e a pessoa exposta. Vários fatores participam de sua determinação, dentre eles, fatores relativos às características químicas e toxicológicas do produto, fatores relativos ao indivíduo exposto, às condições de exposição ou condições gerais do trabalho. Com relação às características do produto, destacam-se as características toxicológicas, a forma de apresentação, a estabilidade, a solubilidade, a presença de contaminantes, a presença de solventes, entre outras. Quanto às características do indivíduo exposto, destaca-se a idade, o sexo, o peso, o estado nutricional, a escolaridade e o conhecimento sobre os efeitos e medidas de segurança. No tocante às condições de exposição, merecem destaque as condições gerais do trabalho, a frequência, a dose, as formas de exposição entre outras. As características clínicas das intoxicações por agrotóxicos dependem, além dos aspectos acima citados, do fato de ter ocorrido contato/exposição a um único tipo de produto ou a vários deles (OPAS/OMS, 1996).

2.4.5 Algumas das principais classes de agrotóxicos

a) Inseticidas organofosforados - Nas últimas décadas, os inseticidas organofosforados vêm substituindo os organoclorados, que foram banidos para o uso na agricultura na maioria dos países, por apresentarem menor persistência no ambiente que os organoclorados. Eles estão inclusos na classe dos inseticidas de elevada toxicidade por serem inibidores das enzimas colinesterases. Estas enzimas são responsáveis pela transmissão dos impulsos nervosos, através da hidrólise da acetilcolina, levando às sinapses e à morte dos insetos (KAMRIN, 1997). Quando inalados, os inseticidas organofosforados causam dificuldades respiratórias, sangramentos ou corizas nasais, tosse e crises asmáticas. Problemas de pele, náuseas, dores abdominais e de cabeça, confusões mentais, entre outros inúmeros efeitos, também costumam ser observados. Entretanto, os piores efeitos são percebidos no sistema nervoso central, devido à inativação parcial da enzima colinesterase; como consequência, problemas de coordenação motora, contrações musculares involuntárias, psicoses, paralisia das extremidades e dos músculos, convulsões e até coma podem ser observados (KAMRIN, 1997).

b) Inseticidas carbamatos - Os carbamatos são também inibidores das colinesterases, sendo absorvidos pela pele, por ingestão ou por inalação. Diferentemente dos organofosforados, os inseticidas carbamatos são inibidores reversíveis das colinesterases, porém as intoxicações podem ser igualmente graves. Os carbamatos são, em geral, pouco persistentes no ambiente, podendo ser transformados por degradação microbiológica ou por processos de hidrólise, embora tais processos dependam bastante das condições do ambiente. Os carbamatos podem ser usados como inseticidas e fungicidas, e sua toxicidade aguda depende diretamente dos teores a que são expostos os organismos. Se as quantidades são baixas, os efeitos observados incluem dificuldade respiratória e excesso de salivação. Entretanto, altas doses resultam em vômitos, náuseas, descontrole na defecação e urina, espasmos musculares, convulsões e até morte, causada pela paralisia dos músculos respiratórios. Os carbamatos, em geral, são bem mais perigosos para a vida aquática que os inseticidas piretróides (OPAS/OMS, 1996).

c) Inseticidas piretróides - A alta atividade inseticida dos piretróides possibilita seu emprego em pequenas dosagens. A sua elevada seletividade tem permitido o aparecimento de novos produtos de origem sintética, inclusive mais estáveis à luz e menos

voláteis que os de origem natural, proporcionando uma grande difusão desses inseticidas para uso domissanitário ou para a agropecuária. São facilmente absorvidos pelo trato digestivo, pelas vias respiratórias e por via cutânea. Sendo pouco tóxicos do ponto de vista agudo, são, porém irritantes para os olhos e mucosas e, principalmente, hipersensibilizantes, causando tanto alergias de pele como asma brônquica. Os inseticidas piretróides são estimulantes do Sistema Nervoso Central (SNC). Em doses altas, podem produzir lesões duradouras permanentes no Sistema Nervoso Periférico. Possuem capacidade de produzir alergias respiratórias e dérmicas (OPAS/OMS, 1996).

d) Inseticidas organoclorados - Os inseticidas organoclorados foram muito utilizados na agricultura, porém seu emprego tem sido progressivamente restringido ou mesmo proibido, por serem de lenta degradação, com capacidade de acumulação no ambiente (podem resistir até 30 anos no solo) e em seres vivos, contaminando o homem diretamente ou através de cadeia alimentar. São compostos à base de carbono com radicais de cloro. São derivados do clorobenzeno, do ciclohexano ou do ciclodieno (BRITO *et al.* 2001). No Brasil, seu uso foi limitado pela Portaria 329 de 02/09/85, do Ministério da Agricultura, permitindo sua utilização somente no controle de formigas e em campanhas de saúde pública. Os inseticidas organoclorados agem como estimulantes do SNC; em altas doses, são indutores das enzimas microssômicas hepáticas. São armazenados no tecido adiposo, em equilíbrio dinâmico com a absorção. Como manifestações crônicas, destacam-se neuropatias periféricas, inclusive com paralisias; discrasias sanguíneas diversas, inclusive aplasia medular; lesões hepáticas com alterações das transaminases e da fosfatase alcalina; lesões renais; arritmias cardíacas; dermatoses, como cloracne, além do derrame pleural (OPAS/OMS, 1996).

e) Herbicidas clorofenoxiácidos - Esse grupo de agrotóxico tem tido utilização crescente na agricultura nas últimas duas décadas. Os herbicidas clorofenoxiácidos constituem importante classe de herbicidas, onde seu consumo mundial, em crescimento constante, pode levar a grandes possibilidades de contaminação de solos, água e alimentos por seus resíduos e metabólitos fenólicos (SANTOS *et al.* 2000). A maioria dos herbicidas deste grupo é altamente sistêmica. Estes compostos provocam alterações no balanço hormonal e na síntese protéica. Normalmente apresentam longo tempo de atividade residual nos solos e nas águas, persistindo no ambiente. O principal representante desse grupo é o 2,4-D (2,4-diclorofenoxiacético), que é amplamente utilizado no país,

principalmente em pastagens e em plantações de cana-de-açúcar, para combate a ervas de folhas largas. É fortemente absorvido pela pele, por ingestão e inalação, podendo produzir neurite periférica e diabetes transitória no período da exposição (AMARANTE *et al.* 2001).

2.4.6 Estudo prévio do comportamento ambiental dos agrotóxicos mais aplicados na microrregião de Chapadinha

Os dados obtidos em relação aos parâmetros utilizados pela metodologia da *Environmental Protection Agency* (US-EPA) e pelo método *Ground Ubiquity Sistem* (GUS) forneceram noções da movimentação e/ou degradação dos agrotóxicos no ambiente, e também do seu maior ou menor grau de contaminação.

A seguir, são relacionados os resultados das avaliações realizadas para os princípios ativos mais comumente utilizados na região.

Alaclor (2-chloro-2',6'-diethyl-N-methoxymethylacetanilide) - Herbicida da classe dos cloroacetanilida. Tempo de meia-vida (dias) > 18 (no solo); Índice de GUS = 2,40 (baixo potencial de lixiviação), portanto, este composto tem pouca probabilidade de ser encontrado em águas superficiais (BARCELÓ, HENNION, 1997; TOMLIN, 1994). Outras propriedades físico-químicas sobre o Alaclor encontram-se no Anexo B.

2,4-D (2,4-ácido diclorofenoxiacético) - Herbicida da classe dos ácidos ariloxialcanóicos. Tempo de meia-vida (dias) > 8 (no solo); Índice de GUS = 1,27 (baixo potencial para lixiviação), portanto, esse composto tem pouca probabilidade de ser encontrado nas águas mais superficiais. Classificação toxicológica classe I – extremamente tóxica. Um dos produtos de degradação do 2,4-D é o 2,4,5-T (BARCELÓ e HENNION, 1997; TOMLIN, 1994). Outras propriedades físico-químicas sobre o 2,4-D encontram-se no Anexo B.

Clorpirifós (O,O-diethyl O-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate) – Inseticida acaricida da classe dos organofosforados. Tempo de meia-vida (dias) > 94 (no solo); Índice de GUS = 2,57 (baixo potencial de lixiviação), portanto, este composto tem pouca probabilidade de ser encontrado em águas superficiais. Um dos produtos de degradação do clorpirifós é o clorpirifós-oxon (BARCELÓ e HENNION, 1997; TOMLIN,

1994). Outras propriedades físico-químicas sobre o clorpirifós encontram-se estão no Anexo B.

Cipermetrina (RS)- α -ciano-3-phenoxybenzyl(1RS)-cis-trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate) – Inseticida da classe dos piretróides. Tempo de meia-vida (dias) > 30 (no solo); Índice de GUS = - 1,48 (improvável lixiviação), portanto, este composto tem pouca probabilidade de ser encontrado em águas superficiais (BARCELÓ e HENNION, 1997; TOMLIN, 1994). Outras propriedades físico-químicas sobre a cipermetrina encontram-se no Anexo B.

Metamidofós (O,S-dimethyl phosphoramidothioate) - Inseticida/Acaricida da classe dos organofosforados. Tempo de meia-vida (dias) > 2 (no solo); Índice de Guss = 1,56 (improvável lixiviação), portanto, este composto tem pouca probabilidade de ser encontrado em águas superficiais (BARCELÓ e HENNION, 1997; TOMLIN, 1994). Outras propriedades físico-químicas sobre o metamidofós encontram-se no Anexo B.

Paraquate (1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium) - Herbicida da classe dos bipyridílicos. Tempo de meia-vida (dias) > 1000 (no solo); Índice de Guss = - 6,00 (improvável lixiviação), portanto, este composto apesar do Índice de Guss estar indicando improvável lixiviação, tem coeficiente de solubilidade de 700 mg/L, portanto bastante solúvel em água; com isso, há bastante probabilidade de ser encontrado em águas superficiais arrastados pelo processo *runoff* (BARCELÓ e HENNION, 1997; TOMLIN, 1994). Outras propriedades físico-químicas sobre o paraquate encontram-se no Anexo B.

Thiram (tetramethylthiuram disulfide; bis(dimethylthiocarbamoyl)disulfide) – Fungicida da classe do dimetilditiocarbamato. Tempo de meia-vida (dias) > 23 (no solo); Índice de Guss = 4,72 (potencial lixiviação), portanto, este composto tem alta probabilidade de ser encontrado em águas superficiais (BARCELÓ e HENNION, 1997; TOMLIN, 1994). Outras propriedades físico-químicas sobre o thiram encontram-se no Anexo B.

2.4.7 Legislações brasileira, norte-americana e europeia quanto aos níveis de contaminação em água potável

Para a água potável, a Comissão da Comunidade Europeia (UE-CEC) fixa o nível de 0,1 µg/L para agrotóxicos individuais e 0,5 µg/L para um total de agrotóxicos (BARCELÓ e HENNION, 1997), diferentemente da Agencia de Proteção Ambiental dos EUA (EPA, 1991), e da legislação brasileira – Portaria Anvisa 518 e Resolução Conama 357/05 (CONAMA, 2005), que fixam limites para alguns agrotóxicos.

A Tabela 2 apresenta os níveis máximos permitidos dos agrotóxicos que fazem parte deste trabalho, nas referidas legislações.

Tabela 2 – Níveis máximos de agrotóxicos permitidos pelas legislações brasileira, norte-americana e europeia

AGROTÓXICO	Unidades	Legislação Brasileira				USA	EUROPA
		ANVISA	CONAMA			US-EPA	UE-CEC
		Portaria nº518/MS/04	Resolução nº 357/05				
			Classe 1	Classe 2	Classe 3		
NÍVEL MÁXIMO PERMITIDO							
ALACLOR	µg.L ⁻¹	20	20	20	omissa	2	0,1
ALDRIN	µg.L ⁻¹	0,03	0,005	0,005	0,03	omissa	0,1
2,4-D	µg.L ⁻¹	30	4	4	30	70	0,1
2,4,5-T	µg.L ⁻¹	omissa	omissa	omissa	omissa	omissa	0,1
CLORPIRIFÓS	µg.L ⁻¹	omissa	omissa	omissa	omissa	omissa	0,1
CLORPIRIFÓS-OXON	µg.L ⁻¹	omissa	omissa	omissa	omissa	omissa	0,1
CARBENDAZIM	µg.L ⁻¹	omissa	omissa	omissa	omissa	omissa	0,1
CIPERMETRINA	µg.L ⁻¹	omissa	omissa	omissa	omissa	omissa	0,1
MONOCROTOFÓS	µg.L ⁻¹	omissa	omissa	omissa	omissa	omissa	0,1
METAMIDOFÓS	µg.L ⁻¹	omissa	omissa	omissa	omissa	omissa	0,1
PARAQUAT	µg.L ⁻¹	omissa	omissa	omissa	omissa	omissa	0,1
THIRAM	µg.L ⁻¹	omissa	omissa	omissa	omissa	omissa	0,1
CARBOFURAN	µg.L ⁻¹	omissa	omissa	omissa	omissa	40	0,1

US-EPA – United State, Environmental Protection Agency

UE-CEC – Union European, Commission of the European Communities

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

2.5 Biomonitoramento Através da Comunidade Fitoplancônica

Os rios estão frequentemente sujeitos a uma grande variedade de distúrbios ambientais. A sua biota é capaz de responder tanto às influências naturais quanto às antropogênicas, sejam elas químicas, físicas ou uma combinação das duas. A biota aquática também é capaz de responder a uma série de distúrbios e pode efetivamente

synthetizar a recente história das condições ambientais em um rio (ROSENBERG *et al.*, 1993).

Atualmente, os organismos indicadores são representados por comunidades. As comunidades indicadoras constituem um importante componente do gerenciamento ambiental para captar aspectos da condição ambiental e fornecer informações úteis para o conhecimento científico e atividades de manejo. Observações sobre a ocorrência restrita de certos táxons em resposta às condições ambientais levaram ao desenvolvimento de listas de organismos indicadores. O princípio de resposta destes seres vivos está no fato de que possuem reações diversas aos mais variados tipos de estressores, sendo que alguns são classificados como tolerantes e outros como intolerantes a um determinado fator (SILVEIRA, 2004).

A fim de se avaliar a qualidade da água no nível de saúde do ecossistema, seria ideal que se estudasse a resposta de toda a comunidade aquática a um determinado estresse ambiental. Como na prática isto é impossível, a maioria dos pesquisadores enfoca um setor do ecossistema em particular, tais como o perifíton, o plâncton, o macrobentos ou os peixes (SILVEIRA, 2004).

Em águas interiores podem ser encontrados representantes de praticamente todos os tipos de algas. O plâncton é constituído pelo fitoplâncton (algas), pelo zooplâncton (pequenos animais) e pelo bacterioplâncton. A predominância de um ou outro grupo em determinado sistema é função, principalmente, das características predominantes do meio. Se o ambiente é rico em compostos húmicos, ocorre a predominância de algas Chlorophyta. Os principais grupos representantes no plâncton da água doce são: Cyanophyta, Chlorophyta, Euglenophyta, Bacillariophyta, Chrysophyta e Pyrrophyta (ESTEVES, 1998).

2.5.1 Medidas bioindicadoras

Alguns atributos da comunidade fitoplanctônica são utilizados para se avaliar a qualidade da água e do ecossistema aquático com base na estruturação e/ou composição desta comunidade. Estes atributos são as chamadas medidas bioindicadoras, que podem ser definidas como “um termo ou enumeração calculados representando algum aspecto da estrutura da comunidade biológica, função ou outra característica mensurável que se transforma de uma maneira previsível com o aumento da influência humana” (BARBOUR *et al.*, 1995).

Existe uma ampla variedade de medidas bioindicadoras usualmente empregadas no biomonitoramento, podendo ser divididas em cinco categorias principais: medidas de riqueza – número de espécies ou unidades taxonômicas específicas encontradas numa amostra ou em um ponto de coleta; enumerações – contagem de todos os organismos coletados para estimar a abundância relativa de diferentes grupos taxonômicos (ex: número de indivíduos em ordens, famílias ou espécies, ou táxons dominantes dentro destes grupos); índices de diversidade – combinam os dados de riqueza com as enumerações através de cálculos estatísticos (ex: índices de Shannon, Margalef e de Simpson); índices de similaridade – calculam o grau de semelhança entre as comunidades de diferentes amostras tanto espacialmente (amostras de diferentes locais) como temporalmente (de diferentes anos) (ex: índices de Jaccard e Morisita); índices de equitabilidade (Pielou) – calculam a igualdade entre as espécies; índices bióticos – utilizam valores de tolerância pré-estabelecidos para táxons (famílias, gêneros, espécies) que foram coletados e identificados; e medidas tróficas – porcentagem de indivíduos de diferentes categorias funcionais de alimentação (fragmentadores, coletores, filtradores, predadores) (RESH *et al.*, 1993).

Indicadores em diferentes níveis de organização biológica fornecem informações complementares, necessárias para a análise de risco ecológico. Os impactos da contaminação por agrotóxicos nas comunidades aquáticas variam de acordo com os tipos de substâncias empregadas, com a sua toxicidade e com a estabilidade nos ambientes aquáticos. Os efeitos sobre a fauna incluem desde alterações fisiológicas em alguns organismos, até a morte maciça de populações, afetando toda a estrutura da comunidade. Em geral, quanto maior a concentração de pesticidas e mais longo o tempo de exposição, maiores as chances dos impactos negativos atingirem níveis superiores de organização biológica, como comunidades e ecossistemas. Se um estresse dura tempo suficiente para levar à morte uma população de organismos, afetando as taxas de crescimento e de reprodução e impedindo o recrutamento de novas espécies, ela é então capaz de alterar a estrutura da comunidade (CLEMENTS, 2000).

2.6 Características da Planta Soja

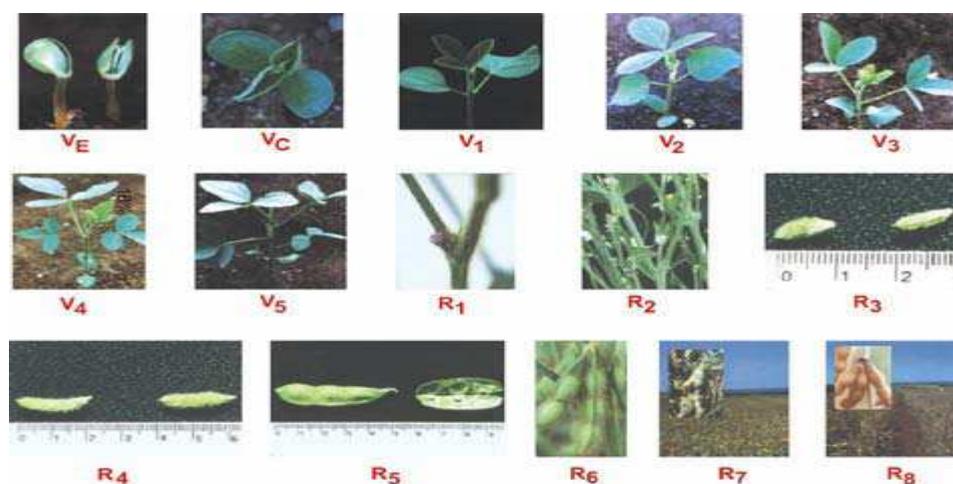
A soja (*Glycine max* (L.) Merrill) é uma leguminosa herbácea anual que possui alto teor protéico em seus grãos (38%). É plantada em ciclo anual (90 a 160 dias), possui porte ereto, crescimento determinado ou indeterminado e altura variável (45 a 120 cm),

dependendo do cultivar e da época de semeadura. A produtividade, em condições normais, tem o rendimento de grãos variando de 2.200 a 3.000 kg.ha⁻¹ (MIRANDA *et al.*, 1998).

A água constitui aproximadamente 90% do peso da planta, atuando em praticamente todos os processos fisiológicos e bioquímicos. Desempenha a função de solvente, através do qual gases, minerais e outros solutos entram nas células e movem-se pela planta, agindo tanto no resfriamento como na manutenção e distribuição do calor. A disponibilidade de água é importante em dois períodos de desenvolvimento da soja: germinação-emergência e floração-enchimento do grão. A semente da soja necessita absorver, no mínimo, 50% de seu peso em água para assegurar boa germinação. Nessa fase, o conteúdo de água do solo não deve exceder a 85% do total máximo de água disponível e nem ser inferior a 50%. A necessidade de água na cultura da soja vai aumentando com o desenvolvimento da planta, atingindo o máximo durante a floração-enchimento de grãos (7 a 8 mm/dia), decrescendo após esse período. A necessidade total de água varia entre 450 a 800 mm/ciclo, dependendo das condições climáticas, do manejo da cultura e da duração do ciclo. A adaptação de diferentes cultivares a determinadas regiões depende, além das exigências hídricas e térmicas, de sua exigência fotoperiódica. A sensibilidade ao fotoperíodo depende de cada cultivar.

Na microrregião de Chapadinha, o plantio da soja tem início em meados de janeiro e, dependendo da cultivar, se ciclo longo ou curto, termina em meados de maio/junho (EMBRAPA, 2005). O plantio nesta época (janeiro) dá-se em função do regime pluviométrico da região (Anexo A), face as necessidades de água que a planta tem; desta forma, pela pluviosidade, não se utilizam sistemas de irrigação.

Na Figura 2, observam-se os vários estádios fenológicos da cultura da soja (SILVA, 2004). A identificação do estágio em que se encontra a cultura é importante na determinação da aplicação do tipo de agrotóxico.



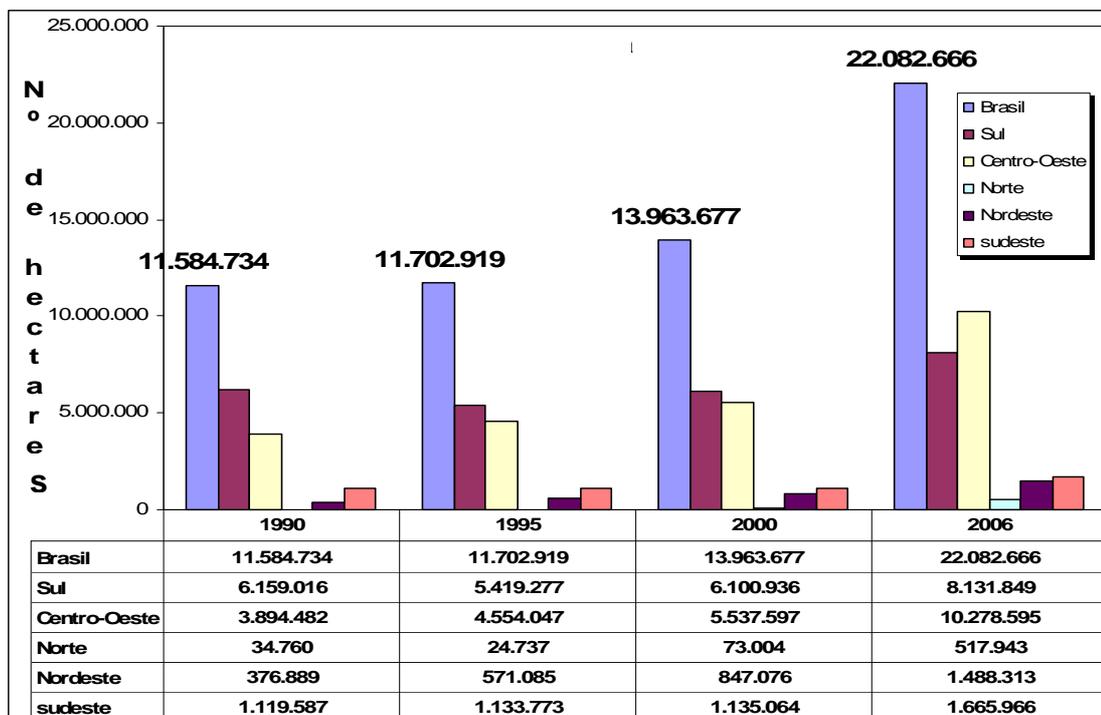
Fonte: Silva (2004).

Figura 2 – Estádios fenológicos da soja (*Glycine max* (L.) Merrill)

2.7 Evolução da Área Plantada no Brasil, no Maranhão, no Leste Maranhense e na Microrregião de Chapadinha

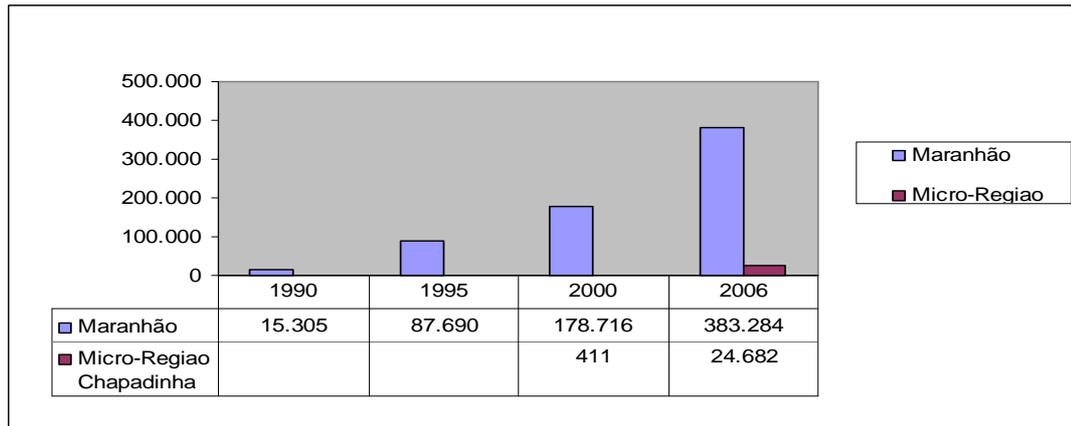
Como se pode ver na Figura 3, as áreas de soja vêm se expandindo no Brasil como um todo. De 1990 a 2005, houve um crescimento de 102%, e especificamente no MA, a área expandiu-se mais de 24 vezes nesse mesmo período.

Na Figura 4, observa-se que, no período de 1990 a 2006, a área plantada de soja no MA cresceu 25 vezes, saindo de um patamar de 15.305 ha, em 1990, para 383.284 ha, em 2006. Já a Microrregião de Chapadinha iniciou o plantio de soja no ano de 2000, com 411 ha; em seis anos, passou para 24.682 ha, tendo a área plantada de soja ampliada em 60 vezes (IBGE-SIDRA, 2007).



Fonte: IBGE-Sidra (2007).

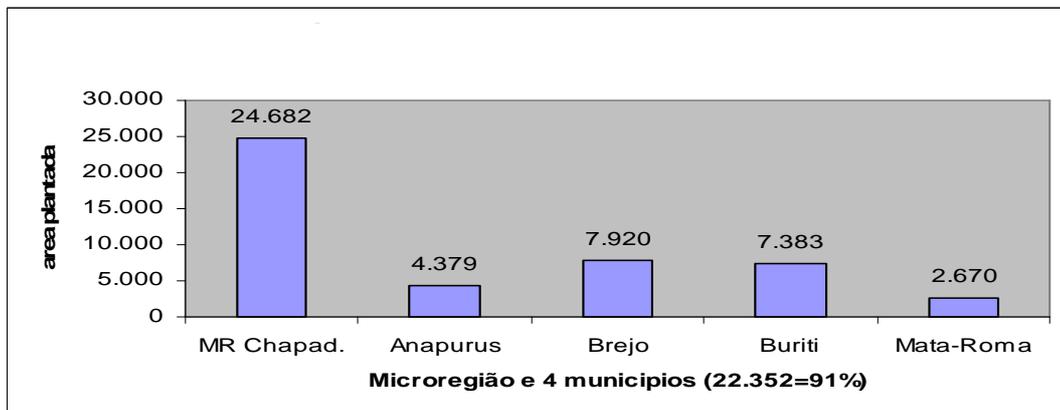
Figura 3 – Evolução da área de plantio de soja no Brasil



Fonte: IBGE-Sidra (2007).

Figura 4 – Comparativo da produção de soja entre algumas regiões maranhenses

A microrregião de Chapadinha corresponde a 78% da produção do Leste Maranhense e, dentre os 9 municípios que formam a microrregião, 4 municípios destacam-se, no tocante à produção de soja: Anapurus, com 4.379 ha; Brejo, com 7.920 ha; Buriti, com 7.383 ha, e Mata Roma, com 2.670 ha (Figura 5). Estes municípios são os responsáveis por 91% da área plantada na microrregião e correspondem a 74% do Leste Maranhense.



Fonte: IBGE-Sidra (2007).

Figura 5 – Comparativo da produção de soja, na microrregião de Chapadinha

Pelos dados constantes na Tabela 3, observa-se que, dentro da microrregião, Brejo é o município que apresenta a maior percentagem de área plantada de soja (7,4%) e o maior valor em termos absolutos (7.920 ha). Anapurus, Brejo, Buriti e Mata Roma são os municípios que correspondem a 91% da microrregião de Chapadinha, em termos de área plantada de soja (ano base 2006).

Tabela 3 – Relação entre área cultivada com soja e área do município, na microrregião de Chapadinha

MUNICÍPIO	ÁREA DO MUNICÍPIO (km²) (A)	ÁREA PLANTADA SOJA (ha) e km² - (B)	OCUPAÇÃO SOJA (B)/(A) EM %
ANAPURUS	608	4.379 ha ~ 44 km ²	7,2
BREJO	1074	7.920 ha ~ 79 km ²	7,4
MATA-ROMA	548	2.670 ha ~ 27 km ²	4,9
BURITI	1474	7.383 ha ~ 74 km ²	5,0
TOTAL	3074	22.352 ha ~ 223 km²	---

Fonte: SEMA (2006) e IBGE-Sidra (2007).

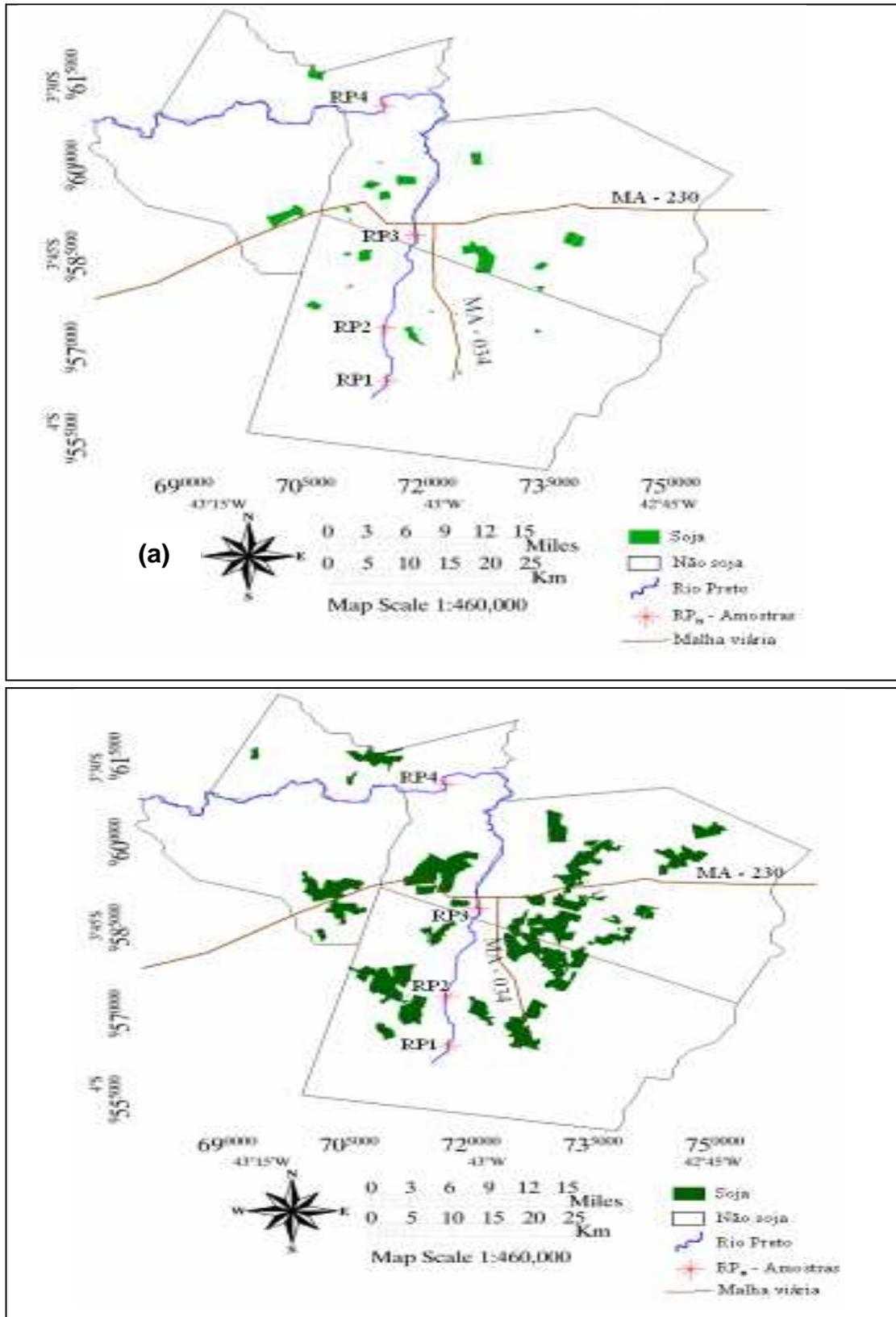
Como se pode observar pelos dados da Tabela 4, no período 2000-2007 houve um desmatamento específico para o plantio da soja. Nos quatro municípios listados, observou-se uma diferença total de 22.487,05 ha.

Tabela 4: Área plantada (ha) com a cultura da soja, por município, obtido por meio da classificação de imagens Landsat-5 TM

Safra	Municípios				Total
	Anapurus	Brejo	Buriti	Mata Roma	
1999/2000	1.135,50	2.111,12	956,8	743,46	4.947,89
2006/2007	5.415,95	8.983,05	9.875,88	3.160,05	27.434,94
Diferença	4.280,45	6.871,93	8.919,08	2.416,59	22.487,05

Fonte: Alcântara (2008).

De 2000 a 2007, houve um grande incremento na área plantada da cultura de soja nos municípios analisados, sendo que o município de Buriti foi o que apresentou o maior incremento (8.919,08 ha) e o de menor incremento foi o de Mata Roma (2.416,59 ha). De forma geral, este aumento na área cultivada ocorreu principalmente no eixo sudeste-nordeste (Figura 6). A expansão da soja na região deve-se a vários fatores, tais como: regime pluviométrico, tipo de solo, grandes extensões de terreno plano, infra-estrutura de escoamento (estradas) e proximidade de um porto, o que possibilita a exportação.



Fonte: Alcântara (2008).

Figura 6 - Mapa temático referente à classificação das áreas com soja: (a) safra 1999/2000 e (b) safra 2006/2007

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar os impactos ambientais da sojicultura em um ecossistema aquático no Alto Curso do Rio Preto (ACRP), na microrregião de Chapadinha/MA, através de análises químicas da água e de identificação dos grupos taxonômicos da comunidade fitoplanctônica.

3.2 Objetivos Específicos

- Fazer um levantamento histórico do processo de evolução da atividade sojicultora na região;
- Realizar um levantamento dos agrotóxicos utilizados na sojicultura da região;
- Identificar os limites territoriais das propriedades onde há a plantação de soja, e a relação geográfica com a microbacia do Rio Preto;
- Determinar o nível de contaminação por agrotóxicos no ACRP;
- Identificar os organismos fitoplanctônicos, a fim de estimar a abundância relativa de diferentes grupos taxonômicos;
- Calcular os índices de riqueza (S) (MARGALEF, 1958), de diversidade (H') (SHANNON, 1948) e de equitabilidade (J)(PIELOU, 1966).
- Estabelecer relação entre a contaminação por agrotóxicos e a comunidade fitoplanctônica no ACRP.

HIPÓTESE

Há impactos ambientais importantes no ACRP, provocados por contaminação difusa de agrotóxicos provenientes das fazendas sojicultoras instaladas na região.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Área de Estudo

Os estudos foram realizados na microbacia do Rio Preto, afluente pelo lado direito da bacia do Rio Munim. O Rio Preto nasce ao sul do município de Buriti, e possui como coordenadas: 3°56'41.96" Sul e 43° 2'31.40" Oeste. Após percorrer cerca de 230 km, deságua no Rio Munim, na localidade de Nina Rodrigues. O Rio Preto banha os seguintes municípios: Buriti, Brejo, Milagres do Maranhão, Anapurus, Mata Roma, Urbano Santos, Chapadinha, São Benedito do Rio Preto e Nina Rodrigues.

A microbacia, com uma superfície de 5500 km², apresenta a disposição da sua rede de drenagem na forma dentrítica, com ramificações irregulares de cursos de água em todas as direções. Os ângulos de inserção entre os canais de drenagem secundários e os principais são os mais variados. Este modelo expressa uma característica básica das bacias sedimentares, denotando a presença de rochas sedimentares com pouca resistência à erosão (SEMA, 2006).

A bacia do rio Munim, na qual o Rio Preto deságua, encontra-se localizada na porção Nordeste do Estado do Maranhão, compreendida entre as coordenadas geográficas 02°45' e 04°45' de latitude Sul e 43°00' e 44°15' de longitude Oeste. O Rio Munim surge entre os municípios de Coelho Neto e Afonso Cunha, sendo originado a partir do riacho do Boi; este, por sua vez, nasce no município de Aldeias Altas. A superfície da bacia é de 15.926,94 Km², representando cerca de 4,8% da área do Estado. Dentro dela, encontram-se parcelas de 26 dos 217 Municípios maranhenses (SEMA, 2006).

Na Figura 7, observam-se os limites geográficos dos quatro municípios, da área de estudo: Mata Roma, Anapurus, Brejo e Buriti, o trajeto do alto curso do Rio Preto e os três pontos de amostragem ao longo deste. Os pontos de amostragem foram situados nos primeiros 60 quilômetros de percurso do rio, daí segue-se a denominação de alto curso do Rio Preto.

É uma região predominantemente rural, onde as atividades agrícolas vêm se intensificando nos últimos anos (SEMA, 2006).

4.2 Rede Amostral

As campanhas de amostragem foram realizadas nas seguintes datas: 02/12/2007, 27/01/2008, 30/03/2008 e 01/06/2008, e em 03 pontos de amostragem, no Rio Preto (Figura 7). Nos 3 pontos, foram coletadas amostras de água de superfície (a 20 cm de profundidade).

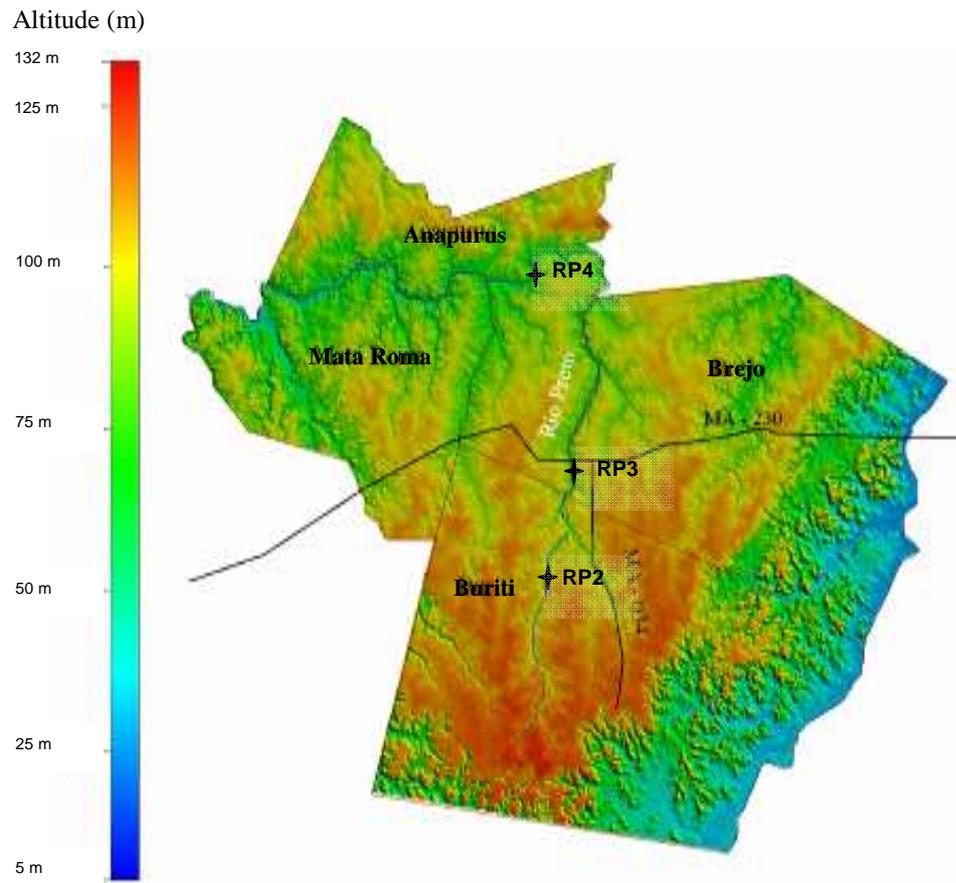
As amostras foram coletadas na microbacia do Rio Preto, nas seguintes coordenadas:

Rio Preto - RP2 - latitude $3^{\circ}51'47,70''S$ e longitude $43^{\circ}02'46,14''O$;

Rio Preto – RP3 - latitude $3^{\circ}43'19,98''S$ e longitude $43^{\circ}00'40,32''O$;

Rio Preto – RP4 - latitude $3^{\circ}31'34,98''S$ e longitude $43^{\circ}02'53,46''O$.

Os pontos de amostragem foram definidos previamente, através de cartografia, e ratificados por ocasião de visita a campo (Apêndice L). A localização do primeiro ponto amostral (RP2) foi em função do grau de proximidade das fazendas sojicultoras. RP2 é o ponto amostral de maior proximidade, distando cerca de 3 km da fazenda sojicultora São Bernardo. O ponto amostral RP3, seguindo pelo meandro do rio, no sentido da correnteza, dista cerca de 18 km de RP2 e o ponto amostral RP4, igualmente seguindo pelo meandro do rio, dista cerca de 40 km de RP3. Os três pontos amostrais, portanto, representam um gradiente espacial nas possíveis contaminações difusas da agricultura da região.



Fonte: Alcântara (2008) (adaptado)

Figura 7: Imagem topográfica do *Shuttle Radar Topography Mission* (SRTM, com resolução de 90m) dos pontos amostrais RP2, RP3 e RP4

4.3 Análises Físico-Químicas e Biológicas

No Quadro 1 estão relacionados os parâmetros físico-químicos, biológicos e as análises de agrotóxicos requeridas para o estudo em questão.

Análises	Parâmetros	Métodos
Físico-químicas	Temperatura do ar	Multi-parâmetro (*1)
	Temperatura da água	Multi-parâmetro (*1)
	Potencial hidrogeniônico - pH	Turbidímetro (*4)
	Oxigenio dissolvido - OD	Multi-parâmetro (*2)
	Condutividade elétrica	Colorimétrico
	Sólidos totais dissolvidos - TDS	Colorimétrico
	Turbidez	Multi-parâmetro (*1)
	Nitrogênio, sob a forma de nitrato	Multi-parâmetro (*2)
	Fósforo, sob a forma de fosfato	Multi-parâmetro (*3)
Biológica	Densidade fitoplânctonica	Microscópico
Agrotóxicos	Alaclor	Cromatografia a líquido de alta eficiência (HPLC), detectores ultra (UV), e arranjo de fotodiodos (DAD). Cromatografia a gás (CG) com detectores por espectrometria de massas (MS), por captura de elétrons (ECD), por ionização em chama (FID) e por nitrogênio-fósforo (NPD).
	Aldrin	
	2,4-D	
	2,4,5-T	
	Carbofuran	
	Clorpirifós	
	Clorpirifós-oxon	
	Carbendazim	
	Cipermetrina	
	Monocrotofós	
	Metamidofós	
	Paraquate	
Thiram		

(*1) – Aparelho para análise multi-parâmetro Lutron DO35; (*2) – Aparelho para análise multi-parâmetro Consort 830; (*3) – Aparelho para análise multi-parâmetro Consort C535; (*4) Turbidímetro LaMotte 2020

QUADRO 1 – Parâmetros físico-químicos, biológicos e teores dos agrotóxicos detectados

4.3.1 Variáveis físico-químicas

Foram coletadas amostras de água superficial (20 cm de profundidade) em frascos de polietileno, devidamente identificadas e mantidas sob refrigeração à temperatura de 4°C. Após coleta as amostras foram imediatamente transportadas para o laboratório.

As temperaturas do ar e da água, e o oxigênio dissolvido (OD) foram determinados *in situ* com o uso de aparelho multiparâmetro digital (LUTRON, modelo DO55). O pH e a condutividade foram determinados em laboratório através de um aparelho multiparâmetro (CONSORT, modelo 830). Os sólidos totais dissolvidos (TDS) foram determinados em laboratório, também através de um aparelho multiparâmetro (CONSORT, modelo 535). A turbidez foi determinada em laboratório pelo aparelho (LA MOTTE, modelo 2020). Para a determinação das concentrações dos íons nutrientes nitrato e fosfato, foram empregados os métodos descritos por AMINOT *et al.* (1983).

4.3.2 Variáveis bióticas (densidade fitoplanctônica)

Para a análise da densidade do fitoplâncton, as amostras foram coletadas com rede de plâncton, com abertura de malha de 45 µm, 1m de comprimento e aro de 30 cm, acoplada a um tubo coletor com capacidade de 300 mL. Foram feitos arrastes horizontais, na superfície da água, durante 5 min. Essas amostras foram fixadas com formol a 4 % e solução de lugol. Em laboratório, foram homogeneizadas, colocadas em câmaras de 10 mL ou de 25 mL, dependendo da quantidade de material em suspensão, e em seguida colocadas para sedimentar durante 24 h. Após esse tempo, o corante rosa de bengala foi adicionado para distinguir as células fitoplanctônicas vivas dos detritos e partículas de sedimentos, conforme THRONDSSEN (1978).

A contagem foi realizada em microscópio invertido (marca ZEISS), com aumento de 400x, segundo o método de UTERMÖHL (1958), empregando-se a técnica de contagem por campos iluminados, sistematizados em cruz. Para todas as amostras, foram contados de 100 a 120 campos. Os resultados da contagem foram utilizados na fórmula abaixo:

$$N_{cub} = (N_{ind} / N_{camp}) \cdot (A/a)$$

Onde:

N_{cub} = Número total de indivíduos observados na cubeta;

N_{ind} = Número de indivíduos observados nos campos aleatórios;

N_{camp} = Número de campos iluminados contados (100 a 120 campos);

A = Área da cubeta;

a = Área do campo iluminado no aumento de 400x;

$$(A/a) = 2.073,76$$

O número de indivíduos por volume da amostra foi estimado usando regra de três simples e os resultados foram expressos em células.L⁻¹.

4.3.2.1 Cálculo dos índices biológicos

Para se ter um perfeito conhecimento da estrutura da comunidade, foram utilizados os índices de riqueza (S) (MARGALEF, 1958); de diversidade (H') (SHANNON, 1948); de equitabilidade (J) (PIELOU, 1966), também denominado de índice de uniformidade.

Os táxons foram determinados seguindo-se a bibliografia especializada (ANAGNOSTIDIS e KOMÁREK, 1988; BALECH, 1988; ROUND *et al.*, 1992; TOMAS, 1997).

No cálculo desses índices, foram utilizados os dados brutos de contagem de células fitoplanctônicas (UTERMÖHL, 1958), uma vez que, embora para o índice de Shannon (H') não haja prejuízo em serem utilizados os dados extrapolados para litro, segundo VALENTIN *et al.* (1991), os demais índices exigem os valores absolutos de contagem, em vez de proporções.

O índice de Shannon mede a diversidade fitoplanctônica, com base na abundância das espécies componentes da comunidade. Por usar uma logaritmização, esse índice é sensível também às espécies com abundância pequena, que são comuns em comunidades fitoplanctônicas, amortecendo o efeito da presença de tais espécies (BAUMGÄRTNER, 2004).

A seguir, são apresentados os índices estudados neste trabalho, a partir desta amostragem.

a) Riqueza de espécies (Índice S de Margalef)

Para determinação desse índice, foi empregada a fórmula abaixo:

$$S = (s - 1) / \ln N$$

Onde:

S = Riqueza de espécies

s = Número total de espécies;

N = Número total de indivíduos.

Valores maiores que 5,0 significam grande riqueza de espécies (VALENTIN *et al.*, 1991).

b) Índice de equitabilidade ou uniformidade de Pielou (J)

Para determinação desse índice, foi empregada a fórmula abaixo:

$$J = H' / \ln S$$

Onde:

J = Equitabilidade ou uniformidade de espécies

H' = Índice de Shannon (em nits.cel⁻¹);

S = Número total de espécies.

Os valores variam de 0 a 1, sendo que aqueles abaixo de 0,5 representam uma baixa equitabilidade e os maiores que 0,5 indicam uma alta equitabilidade (VALENTIN *et al.*, 1991).

c) Índice de diversidade específica de Shannon (H')

O índice H' foi calculado através da fórmula abaixo:

$$H' = - \sum P_i \cdot \ln P_i$$

$$P_i = N_i / N$$

Onde:

H' = Índice de diversidade de Shannon, em nits. cel⁻¹ (1 nits. cel⁻¹ = 0,693 bits. cel⁻¹).

P_i = Probabilidade de coleta da espécie i na população;

N_i = Número de indivíduos de cada espécie;

N = Número total de indivíduos;

Sendo os valores (MARGALEF, 1958):

≥ 2,1 nits. cel⁻¹ representando uma alta diversidade;

≥ 1,4 a < 2,1 nits. cel⁻¹ representando uma média diversidade;

≥ 0,7 a < 1,4 nits. cel⁻¹ representando uma baixa diversidade;

< 0,7 nits. cel⁻¹ representando uma diversidade muito baixa.

4.4 Análise de Agrotóxicos

A seleção dos agrotóxicos deu-se em função de consulta prévia aos seguintes fornecedores de agrotóxicos na região: Noragro (Anapurus), Massul (Chapadinha) e Forteagro (Chapadinha).

No Quadro 2, estão relacionados todos os nomes comerciais, ingredientes ativos, grupos químicos e classificação toxicológica e ambiental dos agrotóxicos utilizados em Chapadinha, na cultura da soja, independentes da fase de aplicação. Foram excluídos os produtos com princípios ativos repetidos.

Nome comercial	Ingrediente ativo	Grupo Químico	Class. Toxicológica	Classif. Ambiental
2-4-D 806 Nufarm - H	2,4-D	ácido ariloxialcanóico	I	III
Atabron 50 CE - I	clorfluazurom	benzoiluréia	I	II
Cipermetrina Nortox 250 CE - I	Cipermetrina	Piretroide	I	II
Cobra - H	Lactofem	Éter difenilico	I	II
Dual Gold - H	S-metolaclo	Cloroacetanilida	I	II
Flex - H	Fomesafem	Éter difenilico	I	II
Fuzilade 125 - H	fluazifop-P-butílico	Ácido ariloxifenoxipropiônico	II	II
Gramoxone - H	Dicloreto de paraquate	Bipiridilio	II	II
Imazetapir plus nortox - H	Imazetapir	Imidazolinona	I	III
Karate 50 ce - I	Lambda-cialotrina	Piretroide	II	I
Laço CE - H	Alacloro	cloroacetanilida	I	III
Lannate BR - I	Metomil	Metilcarbamato de oxima	I	
Larvin 350 - I	Tiodicarbe	Metilcarbamato de oxima	II	II
Lorsban 480 BR - A/I	Clorpirifós	organofosforado	II	II
Match CE - I	Lufenurom	Benzoiluréia	IV	II
Maxim XL - F	fludioxonil + metalaxil-M	fenilpirrol + acilalaninato	III	II
Opera - F	epoxiconazol + piraclostrobina	triazol + estrobilurina	II	II
Podium 5 - H	cletodim + fenoxaprop-P-etílico	Oxima ciclohexanodiona + ácido ariloxifenoxipropiônico	II	III
Roundup - H	Glifosato	Glicina subst.	IV	III
Select 240 CE - H	Cletodim	Oxima ciclohexanodiona	II	III
Spider 840 GRDA - H	Diclosulam	Sulfonanilida triazolpirimidina	II	III
Standak - I	Fipronil	Pirazol	IV	II
Tamaron BR - A/I	Metamidofós	organofosforado	II	II

H – herbicida; I – inseticida; A – acaricida; F - fungicida

QUADRO 2 - Seleção dos ingredientes ativos para análise, por Classificação Toxicológica e sua Classificação Ambiental

Em função de alguns fatores, tais como classificação toxicológica, classificação ambiental, toxicidade do composto, potencial de poluição de águas superficiais (Método de Goss), e do Índice de Guss, disponibilidade e custo de análise, dentre os produtos relacionados na Quadro 2, foram selecionados os seguintes princípios ativos: alacloro; aldrin; 2.4-D e o seu metabólito (2.4.5-T); carbofuran; clorpirifós e seu metabólito

(clorpirifós-oxon); carbendazim; cipermetrina; monocrotofós; metamidofós; paraquate; thiram.

Foram coletadas amostras de água superficial (20 cm) em frascos de polietileno, devidamente identificadas e mantidas sob refrigeração à temperatura de 4°C e transportadas para o Núcleo de Análise de Pesticidas – NARP/UFMA, onde foram filtradas em filtros de acetato de celulose (0,45 µm), para a eliminação de partículas em suspensão. Foram separadas alíquotas de 120 mL, para a determinação dos resíduos de agrotóxicos.

As alíquotas foram submetidas à extração em fase sólida (SPE), em cartuchos octadecil-sílica (C₁₈) e ciano-sílica (CN), ambos de 3 mL de capacidade e 500 mg de fase adsorvente (Supelco, Milford, EUA). As operações de filtragem e extração em fase sólida das amostras podem ser observadas na Figura 8.



Figura 8: Filtragem e extração em fase sólida das amostras, empregando cartuchos de polipropileno C₁₈ e CN.

Alíquotas de 10 mL da amostra filtrada foram transferidos para frascos de vidro (para testes ELISA); juntamente com as amostras acondicionadas em cartuchos CN e C₁₈, tais amostras seguiram para o Laboratório Biomen da Universidade de Perpignan-França. Os métodos de análise utilizados para a detecção dos agrotóxicos selecionados basearam-se na cromatografia a líquido e a gás, com diferentes detectores (Quadro 1).

As amostras foram submetidas a análises preliminares, utilizando kits de imunoenaios do tipo ELISA, a fim de identificar aquelas contaminadas por diferentes classes de agrotóxicos (inseticidas inibidores de enzimas colinesterases, tais como

carbamatos e organofosforados, inseticidas piretróides, inseticidas organoclorados, herbicidas ácidos e fungicidas) (Quadro 1).

As amostras “positivas” foram separadas para análises cromatográficas. Para tal, foram utilizados os sistemas de cromatografia, acoplados à micro-extração em fase sólida (SPME), tais como cromatografia a gás (GC) com detectores por espectrometria de massas (MS), por captura de elétrons (ECD), e também o sistema de cromatografia a líquido (LC) com detector por absorção no ultravioleta (HPLC/UV). Para os sistemas de cromatografia a gás, o procedimento SPME foi conduzido com fibras do tipo poliacrilato e polidimetilsiloxano (PDMS), para extração dos inseticidas organofosforados e organoclorados, respectivamente.

Para detecção dos agrotóxicos organofosforados, utilizou-se a metodologia SPME acoplada à GC/MS e produziu-se um cromatograma com as condições cromatográficas otimizadas (Apêndice M).

Para detecção de agrotóxicos dos tipos carbamato e uréia, utilizou-se a metodologia SPME acoplados a GC, mas alguns analitos foram também separados por fase de coluna reversa e detecção final por HPLC/UV. Produziu-se um cromatograma com as condições cromatográficas de trabalho (Apêndice N).

Para detecção dos inseticidas organoclorados, utilizou-se a metodologia SPME acoplados à GC/ECD e produziu-se um cromatograma com as condições cromatográficas de trabalho (Apêndice O).

Para análise dos agrotóxicos medianamente polares, foi realizada injeção direta no sistema HPLC/UV, após extração/pré-concentração, utilizando cartuchos de extração em fase sólida do tipo C₁₈ e CN.

4.5 Tratamento Estatístico dos Dados

A metodologia para tratamento estatístico baseou-se nas seguintes ferramentas:

a) Associação das amostras com as variáveis ambientais, por meio de correlações e regressões (VALENTIN, 2000).

b) Análise dos Componentes Principais (ACP), por meio de Correlação Linear Momento-Produto de Pearson, que permitiu evidenciar e hierarquizar os fatores responsáveis pela variância dos dados (VALENTIN, 2000).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Precipitação Pluviométrica na Região

Os índices pluviométricos apresentados neste trabalho (Anexo A) referem-se à bacia do Riacho da Boa Hora, localizada em Urbano Santos, um dos municípios da microrregião de Chapadinha.

O clima da região, de acordo com a classificação de THORNTHWAITE (1948), caracteriza-se como subtropical úmido, com totais pluviométricos anuais que variam de 1.600 a 2.000 mm, porém as chuvas são mal distribuídas ao longo do ano e muito irregulares. Os meses mais chuvosos são normalmente os de dezembro a maio, com cerca de 89% do total anual. Conseqüentemente, nestes meses registram-se moderados a grandes excessos de água no solo, disponíveis para o escoamento superficial e recarga de mananciais, principalmente de janeiro a maio. Em contrapartida, os meses de julho a outubro são muito secos, chovendo cerca de 5% do total anual, sendo as deficiências hídricas no período normalmente grandes. As temperaturas são, em geral, elevadas durante todo o ano, com média anual entre 26°C e 27°C com pequena variação térmica sazonal. De setembro a março, ocorrem temperaturas mais altas (PINHEIRO, 2005).

O regime pluviométrico da região (Anexo A) e o fato de existirem grandes áreas planas foram fatores preponderantes na escolha do local para a sojicultura. O regime pluviométrico está relacionado com a necessidade hídrica do grão. A necessidade total de água varia entre 450 a 800 mm/ciclo, dependendo das condições climáticas, do manejo da cultura e da duração do ciclo de cada cultivar (EMBRAPA, 2005).

5.2 Variáveis Físicas e Químicas

5.2.1 Temperatura do ar

No período de estudo, a temperatura média do ar esteve em torno de 30,8 °C, variando de 29,6 °C a 34,3 °C (Figura 9 e Apêndice B). Comparando-se os resultados obtidos com as temperaturas médias anuais registradas por PINHEIRO *et al.* (2005), para a região, com média geral registrada entre 26 e 27°C, observa-se que as temperaturas do ar estiveram de 3 a 4 °C acima no período estudado. A diferença pode ser explicada em

função das temperaturas terem sido tomadas durante o dia, por ocasião das tomadas das amostras.

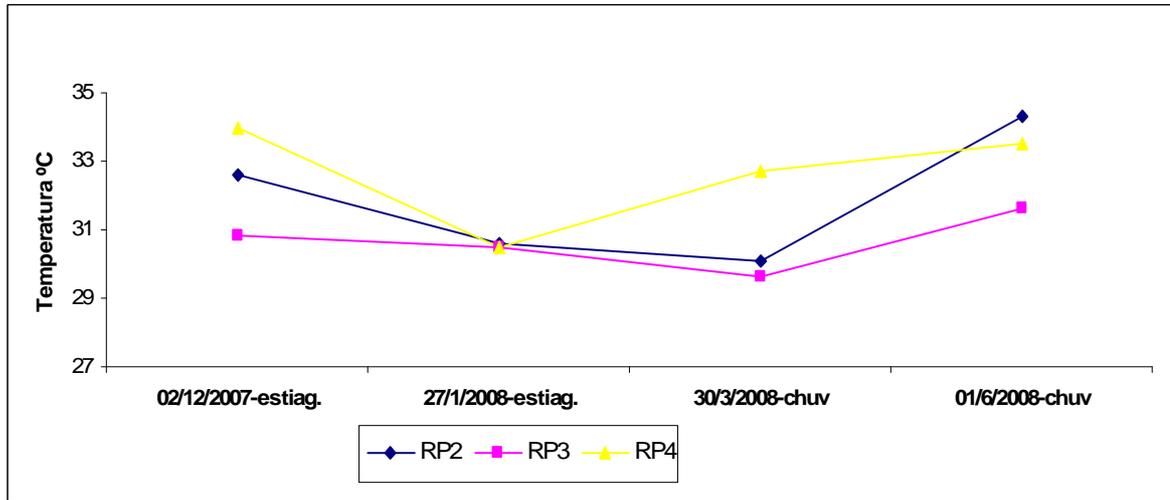


Figura 9 – Valores de temperatura do ar nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem

5.2.2 Temperatura superficial da água

A temperatura desempenha um papel principal de controle no meio aquático, condicionando as influências de uma série de parâmetros físico-químicos. Organismos aquáticos possuem limites de tolerância térmica superior e inferior, temperaturas ótimas para crescimento, temperatura preferida em gradientes térmicos e limitações de temperatura para migração, desova e incubação do ovo. As diferenças de temperaturas geram camadas d'água com diferentes densidades. Este fenômeno é responsável pela estratificação da coluna d'água. Os estratos formados estão diferenciados física, química e biologicamente (ESTEVES, 1998).

A temperatura média da superfície da água esteve em 29,5°C, variando de 27,2 a 31,5 °C, (Figura 10 e Apêndice B). A temperatura média da água esteve 1,3°C a menos que a temperatura do ar para as mesmas condições. As menores temperaturas, em todas as campanhas, foi observada no ponto amostral RP3, que trata-se de uma região sombreada por árvores, o que implicou na diminuição das temperaturas em relação aos outros dois pontos amostrais.

Temperaturas maiores foram registradas no ponto RP4, uma vez que este era o último ponto onde a amostragem era efetuada e refletiu a hora em que era feita a

amostragem, normalmente na parte da tarde. Os valores de temperatura observados tanto no ar quanto na água aparentemente não tiveram correlação com a sazonalidade.

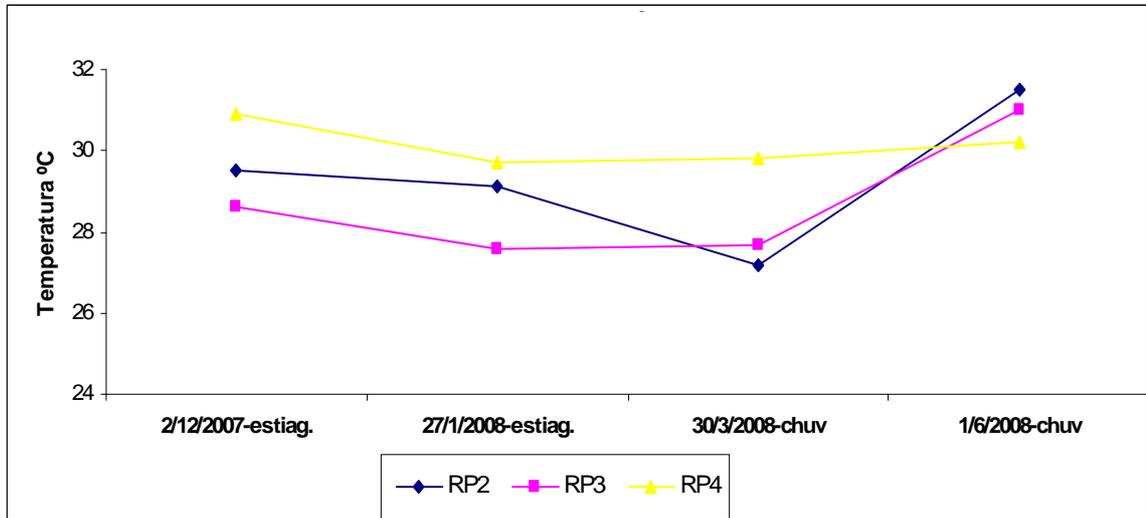


Figura 10 – Valores de temperatura da água, nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem

5.2.3 Condutividade

A condutividade é uma expressão numérica da capacidade de uma água conduzir a corrente elétrica. Depende das concentrações iônicas e da temperatura, e indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água, logo, representa uma medida indireta da concentração de poluentes. As águas naturais apresentam teores de condutividade na faixa de 10 a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Em geral, níveis superiores a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ indicam ambientes impactados. Em ambientes poluídos por esgotos domésticos ou industriais os valores podem chegar até 1.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (CETESB, 2007; BRASIL, 2006).

Neste trabalho, os valores de condutividade elétrica, situaram-se entre 35,6 e 61,6 μS (Figura 11 e Apêndice B), sendo considerados característicos para águas naturais (BRASIL, 2006)

Não houve diferença significativa entre as 4 campanhas de amostragem; contudo, foi verificado um valor ligeiramente acima 61,6 μS no ponto RP2 (3ª amostragem), enquanto que os demais pontos não acompanharam essa tendência. O valor encontrado (61,6 μS) representa uma maior quantidade de sais minerais dissolvidos na água que podem ter sido arrastados pelo processo de *runoff* pelas chuvas, visto que se tratava da primeira amostragem durante a estação chuvosa.

Em um estudo realizado por IBAÑEZ *et al.* (2000), foram encontrados, para dois rios da baixada maranhenses (Pericumã e Turiaçú), valores entre 40 e 60 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente, para amostras colhidas na superfície da água, valores estes, bastante próximos aos encontrados no presente trabalho.

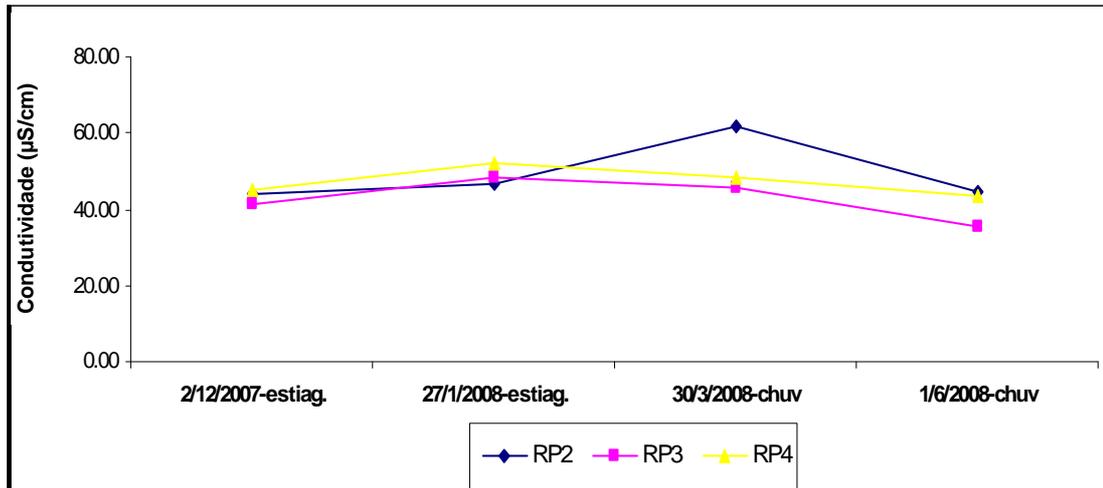


Figura 11 – Valores de condutividade da água, nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem

5.2.4 Sólidos totais dissolvidos (TDS)

Os valores encontrados para TDS situaram-se entre 19,9 e 28,7 mg/L (Figura 12 e Apêndice B), sendo considerados normais para águas naturais (BRASIL, 2006). Não houve diferença significativa entre as 4 campanhas, mas foi observado um valor ligeiramente acima (28,7 mg/L) dos demais pontos, no ponto RP2 (3ª amostragem). É possível que este valor tenha sido influenciado pelas chuvas, que carregaram sólidos das margens para a água. Também foi observado um pico em condutividade, para a mesma situação, já comentado em 5.2.3, o que corrobora a hipótese de arraste de sólidos.

No estudo realizado por IBAÑEZ *et al.* (2000), citado anteriormente, foram encontrados valores entre 2 e 14 mg/L para amostras colhidas na superfície da água dos rios Pericumã e Turiaçú. Os valores encontrados no presente trabalho situaram-se um pouco acima daqueles encontrados por estes autores. Os resultados, comparando-se os dois trabalhos, podem ser explicados pela altura da lâmina d'água. Os pontos amostrais RP2, RP3 e RP4, no Rio Preto, mesmo na estação chuvosa, não superaram 1 m de lâmina d'água, enquanto os pontos amostrais dos rios Pericumã e Turiaçú superaram este valor, atingindo valores de 9 m de lâmina d'água.

No processo de escoamento da água do rio, a espessura da lâmina d'água, é responsável pelo revolvimento de sólidos do fundo, inserindo-os na coluna d'água.

O padrão de potabilidade referente aos sólidos totais dissolvidos tem limite de 500 mg/L, para águas classificadas como Classe 1, 2 ou 3 (CONAMA, 2005), o que significa que o Rio Preto ainda não se encontra comprometido, em relação a esse parâmetro.

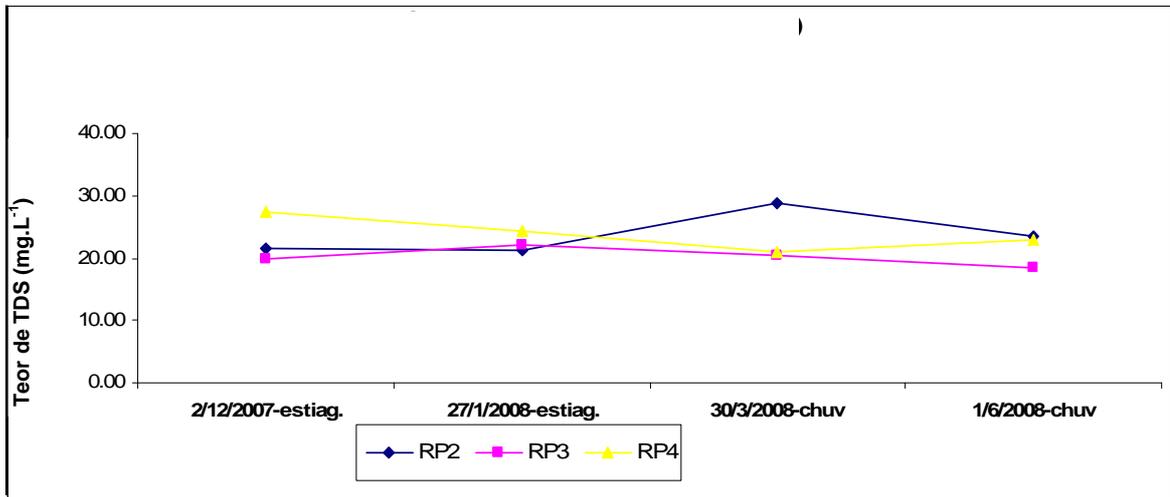


Figura 12 – Valores para sólidos totais em suspensão na água, nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem

5.2.5 Turbidez

A turbidez de uma amostra de água é o grau de atenuação de intensidade de um feixe de luz sofre ao atravessá-lo devido a presença de sólidos em suspensão. Alta turbidez reduz a fotossíntese de vegetação enraizada submersa e algas, logo, afeta as comunidades biológicas aquáticas. A turbidez natural das águas está, geralmente, compreendida na faixa de 3 a 500 unidades (BRASIL, 2006).

Os valores encontrados para este parâmetro situaram-se entre 5,55 e 70,7 NTU (Figura 13 e Apêndice B), valores considerados característicos para águas naturais.

Mais uma vez, não foi verificada diferença significativa entre as 4 campanhas, mas se percebe um valor ligeiramente acima (70,7 NTU) no ponto RP3 (1^a campanha). Isto pode ser explicado pelo fato do local apresentar uma pequena espessura de lâmina d'água. O fluxo de água revolvendo o fundo provocou o aumento da quantidade de sólidos suspensos, implicando em um maior valor de turbidez.

O padrão de potabilidade referente à turbidez tem limite de 40 NTU, para águas classificadas como Classe 1 e 100 NTU, para as de Classes 2 e 3 (CONAMA 2005). A maioria das amostras apresentou valores inferiores.

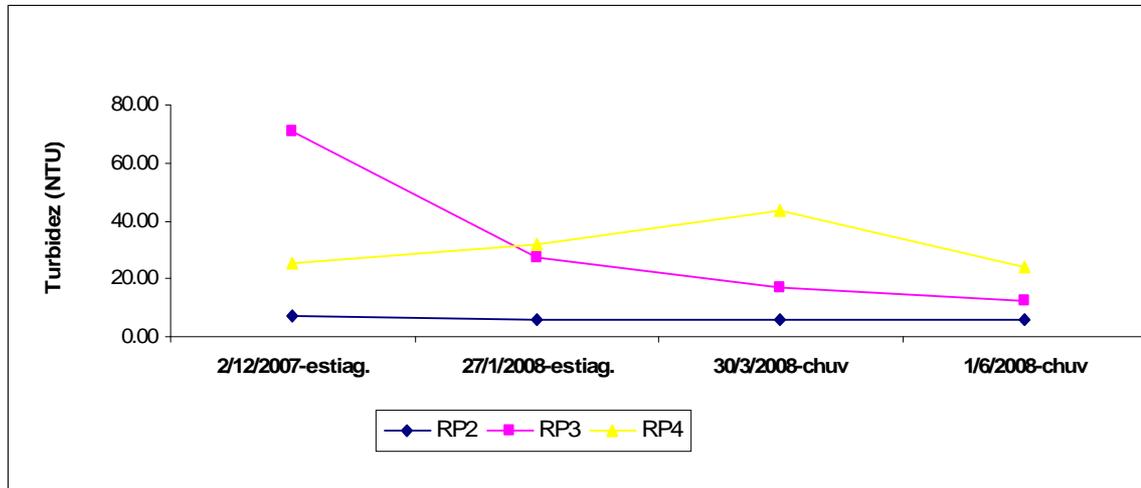


Figura 13 – Valores para turbidez da água, nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem

5.2.6 Potencial hidrogeniônico (pH)

Os valores de pH na água estão diretamente ligados à quantidade de dióxido de carbono dissolvido, que, por sua vez, decresce em função da atividade fotossintética e da respiração. Existe, desta maneira, uma estreita relação entre as concentrações do oxigênio dissolvido no meio aquático e o pH (ODUM, 2004).

Para a adequada manutenção da vida aquática, o pH deve situar-se geralmente na faixa de 6 a 9 (BRASIL, 2006). Existem, no entanto, várias exceções a essa recomendação, provocadas por influências naturais, como é o caso de rios de cores intensas, em decorrência da presença de ácidos húmicos provenientes da decomposição de vegetação. Nessa situação, o pH das águas é sempre ácido (valores de 4 a 6), como pode ser observado em alguns cursos d'água na planície amazônica (ESTEVEZ, 1998). Nestes casos, a biota que se desenvolveu está totalmente adaptada.

Para o pH, os valores encontrados neste estudo variaram entre 4,73 e 5,45, não se observando diferenças entre as estações de estiagem e chuvosa. Os menores valores foram registrados para o ponto RP4 (Figura 14 e Apêndice B).

IBAÑEZ *et al.* (2000), em seu estudo já citado, encontraram valores de pH, entre 5,0 e 6,0, em águas superficiais dos rios Pericumã e Turiaçú. Os valores encontrados no

presente trabalho são bem próximos àqueles encontrados por estes autores, mostrando, com isso, características de pH do Rio Preto comum com os rios da baixada maranhense.

Para a legislação CONAMA (2005), o pH deve ficar entre 6,0 e 9,0 para rios de classes 1, 2 ou 3. Portanto, para a variável pH, vários rios e lagos dessa região do país estariam fora dos limites considerados ideais para os devidos usos.

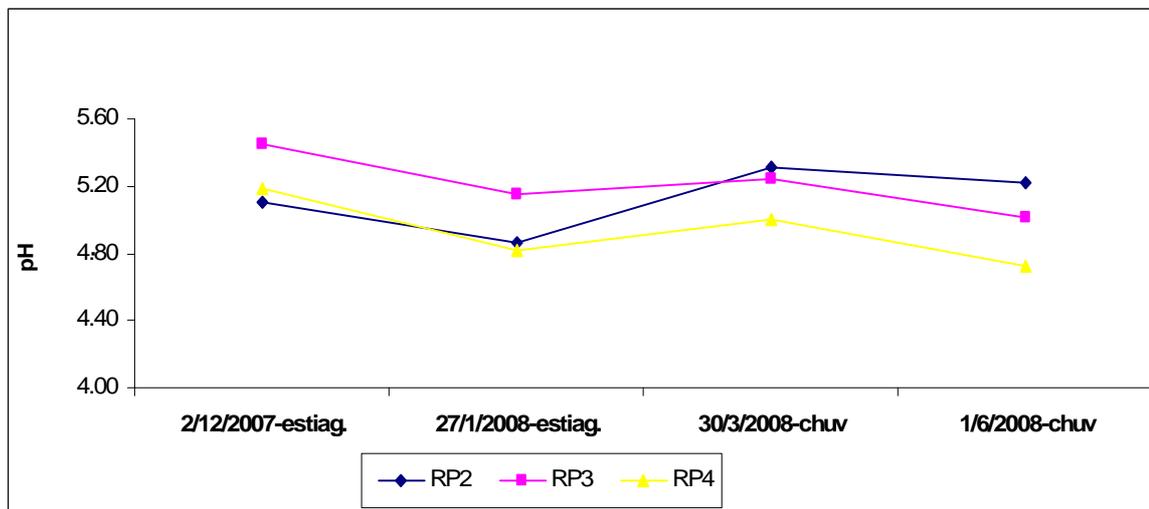


Figura 14 – Valores para pH da água, nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem

5.2.7 Oxigênio dissolvido (OD)

A concentração de OD (oxigênio dissolvido) pode ser considerada um indicador da qualidade da água, uma vez que baixas concentrações indicam poluição. As variações nos teores de oxigênio dissolvido estão associadas aos processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem nos corpos d'água.

Para a manutenção da vida aquática aeróbia, são necessários teores mínimos de oxigênio dissolvido de 2 mg/L a 5 mg/L, de acordo com o grau de exigência de cada organismo. A concentração de oxigênio disponível mínima necessária para a sobrevivência das espécies piscícolas é de 4 mg/L para a maioria dos peixes e de 5 mg/L (BRASIL, 2006).

Os valores de OD observados no presente estudo variaram entre 4,30 e 8,30 mg.L⁻¹. A influência da estação chuvosa (3ª campanha) aumentou os valores para os 3 pontos amostrais com ligeiro decaimento das taxas para os 3 pontos na última campanha (Figura 15).

IBAÑEZ *et al.* (2000) encontraram, para os rios Pericumã e Turiaçú, valores de OD entre 4,0 e 7,0 mg.L⁻¹, para amostras colhidas nas estações de estiagem e chuvosa. Estes valores concordam com os encontrados no presente trabalho, tanto na comparação entre valores, como na comparação destes valores em relação às estações de estiagem e chuvosa.

Para a legislação CONAMA (2005), o nível de OD deve ser maior que 6 mg.L⁻¹ para rios de classe 1; para os rios de classe 2, deve ser superior a 5 mg.L⁻¹, e para os de classe 3, maior que 4 mg.L⁻¹.

As comparações sazonais indicaram alguma variação para um aumento de OD na estação chuvosa, pois com a chuva aumenta o nível fluviométrico e os valores de OD, pela turbulência na água.

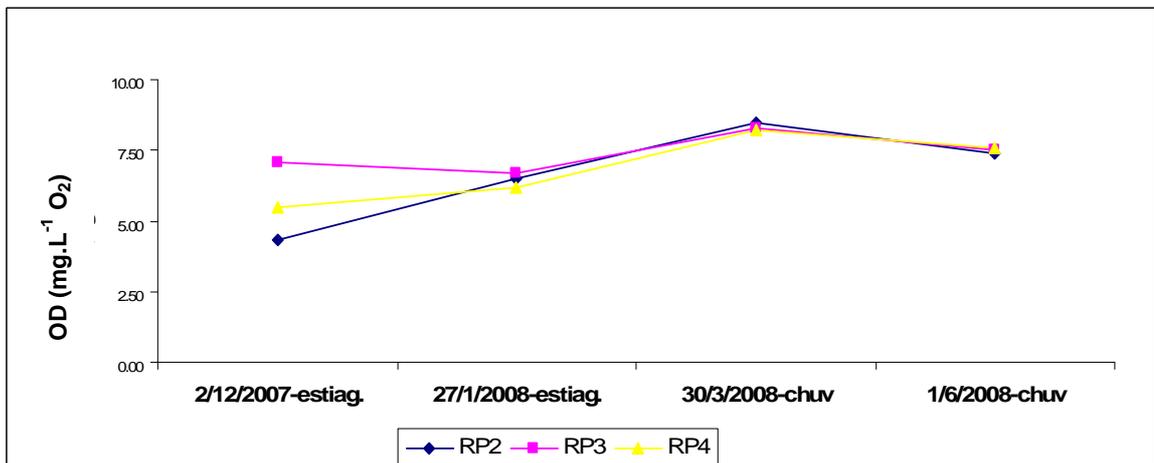


Figura 15 – Valores de oxigênio dissolvido na água, nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem

5.2.8 Íons nutrientes

As chuvas podem ser consideradas como fonte significativa de fosfato e nitrogênio, não só pela carga que a chuva contém, como também pelo fator de lixiviação do solo, carreando nutrientes para os rios e lagos. Numa reação em cadeia, o aumento da concentração de tais nutrientes tem efeitos diretos sobre a densidade de organismos fitoplanctônicos e, conseqüentemente, sobre a produção primária do sistema (ESTEVEZ, 1998).

5.2.8.1 Nitrato (NO_3^-)

O nitrogênio é um dos elementos mais importantes no metabolismo de ecossistemas aquáticos. Esta importância deve-se principalmente à sua participação na formação de proteínas, um dos componentes básicos da biomassa. No meio aquático, o elemento químico nitrogênio pode ser encontrado sob diversas formas, sendo o nitrato, juntamente com o íon amônio a forma assimilável pelos organismos aquáticos. O NO_3^- é a forma oxidada mais estável do nitrogênio em solução aquosa. É regenerado por via bacteriana (nitrificação) a partir do nitrogênio orgânico (ESTEVES, 1998).

Os valores de nitrato encontrados aqui situaram-se entre $0,046 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,304 \text{ mg.L}^{-1}$ (Figura 16 e Apêndice B). Nas duas primeiras campanhas, correspondentes à estiagem, os teores de NO_3^- foram mais altos que nas duas campanhas da época chuvosa. Verificou-se uma tendência em diminuir o teor de NO_3^- da estação de estiagem para a chuvosa, o que indica uma possível diluição deste íon do íon nitrato, pelas águas das chuvas.

Uma campanha de monitoramento de qualidade da água foi executada em 2001 (SEMA, 2006), e encontrados valores para NO_3^- de $0,7$ e $0,8 \text{ mg.L}^{-1}$, nos rios Munim e Preto, estão respectivamente. Estes valores estão um pouco acima daqueles encontrados neste trabalho. Tal fato pode ser explicado pelos locais onde foram feitas as amostragens. Neste trabalho, as amostragens se processaram no alto curso do rio Preto, enquanto que as realizadas por aquele órgão ambiental foram realizadas em locais bem distantes das cabeceiras, o que significa dizer que os rios Munim e Preto podem estar recebendo aportes de fontes de nitrogênio ao longo do seu curso.

Para a legislação CONAMA (2005), o teor de NO_3^- tem limite fixado em 10 mg.L^{-1} , para rios de classes 1, 2 e 3. Portanto, os resultados encontrados neste trabalho encontram-se bem abaixo, o que indica que não há ainda um processo de eutrofização nas águas do rio Preto.

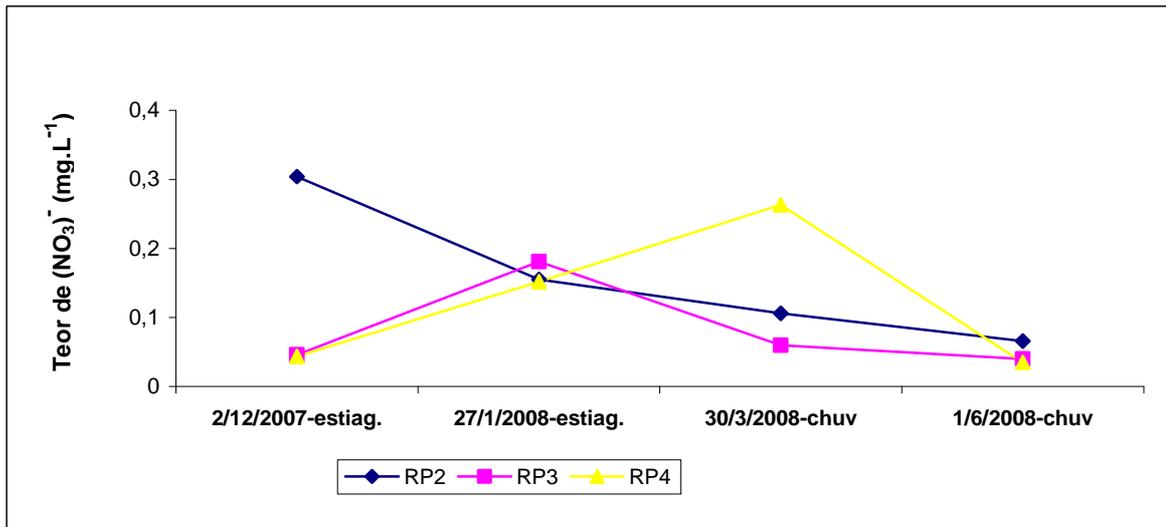


Figura 16 – Valores para o nitrato na água, nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem

5.2.8.2 Fósforo (PO_4^{3-})

O fósforo é, em razão da sua baixa disponibilidade em regiões de clima tropical, o nutriente mais importante para o crescimento de organismos fotossintéticos. Quando esse crescimento ocorre em excesso, prejudicando os usos da água, caracteriza-se o fenômeno conhecido como eutrofização. A fração mais significativa no estudo do fósforo é a inorgânica solúvel, que pode ser diretamente assimilada para o crescimento de algas e macrófitas. A presença de fósforo na água está relacionada a processos naturais (dissolução de rochas, carreamento do solo, decomposição de matéria orgânica, chuva) ou antropogênicos (lançamento de esgotos, detergentes, fertilizantes, pesticidas). Em águas naturais não poluídas, as concentrações de fósforo situam-se na faixa de 0,01 mg/L a 0,05 mg/L (BRASIL, 2006).

Para a legislação CONAMA (2005), o teor de fósforo total tem limite fixado em 0,1 mg.L⁻¹ para rios de classes 1 e 2, e 0,15 mg.L⁻¹ para os de classe 3.

Neste trabalho, os valores de PO_4^{3-} situaram-se entre 0,014 mg.L⁻¹ e 0,184 mg.L⁻¹ (Figura 17). Os teores nas primeira, terceira e quarta campanhas situaram-se abaixo de 0,04 mg.L⁻¹. Concentrações mais altas ocorreram na segunda campanha, o que pode indicar a ação das primeiras chuvas, em um processo de arraste direto a partir do solo. Embora a segunda campanha tenha sido classificada como estação de estiagem, as primeiras chuvas aconteceram em janeiro.

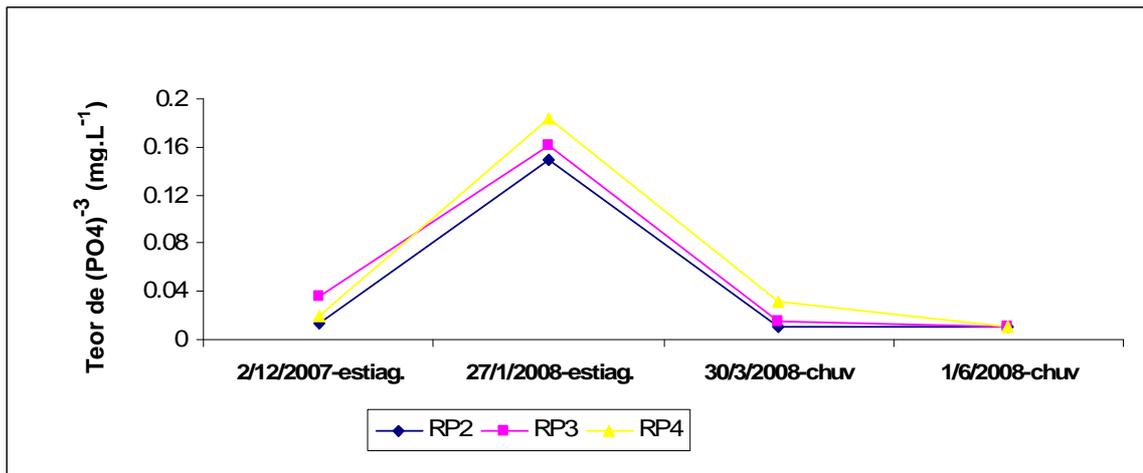


Figura 17 – Valores para fosfato na água, nos pontos amostrais nas quatro campanhas de amostragem

5.2.8.3 Relações entre nitrato e fosfato

A concentração dos nutrientes tem papel fundamental sobre a produtividade primária do fitoplâncton. Dentre os nutrientes mais importantes destacam-se fosfato, nitrato, amônio e silicato, considerados geralmente como limitantes (ESTEVES, 1998)

Teoricamente, o fitoplâncton assimila nitrato e fosfato na proporção de $16\text{NO}_3^-:1\text{PO}_4^{3-}$, em função da equação da fotossíntese. A concentração de carbono, nitrogênio e fósforo nas células microalgais é de 106:16:1, respectivamente, conforme a razão de Redfield (TURNER *et al.*, 1998). Para BEYNTON *et al.* (1982, *apud* EPA, 2001), considerando somente nitrato e fosfato, razões abaixo de 10 indicam o nitrogênio como limitante, enquanto que um valor superior a 20 indica o fósforo como limitante.

Os valores da relação N:P observados neste trabalho situaram-se entre 21,7 e 0,8, sendo que o valor de 21,7 foi um pico isolado para o ponto de amostragem RP2 (1ª campanha), enquanto que os demais valores situaram-se abaixo de 10,8 (Figura 18 e Apêndice B). O valor de 21,7 foi devido à fração do NO_3^- ser de $0,304 \text{ mg.L}^{-1}$ e ter elevado bastante o valor da relação, visto que a fração do PO_4^{3-} manteve-se em níveis baixos.

Mesmo considerando o valor isolado de 21,7, da relação N:P, tem-se a média dos valores da relação abaixo de 6, o que colocaria o nitrogênio como nutriente limitante.

Outro aspecto notado, ainda na relação N:P, foram os valores maiores para o ponto RP2, enquanto que os pontos RP3 e RP4 apresentaram valores sequencialmente menores.

Isto pode significar um gradiente espacial, nos pontos de amostragem, determinado pelo curso do rio.

As concentrações dos íons nutrientes (PO_4^{3-} e NO_3^-) foram baixas, demonstrando um ambiente pobre. Pode-se inferir, portanto, que não houve aporte físico, via lixiviação, destes nutrientes provenientes das culturas do entorno, o que indica que os procedimentos de fertilização inorgânica não tem resultado em impactos significativos neste meio aquático.

Levando-se em conta as estações de estiagem e chuvosa, foi observado um decréscimo na concentração de nitrato e de fosfato, sem, no entanto, alterar a relação N:P, o que quer dizer que ambos diminuíram, conservando a razão.

Na cultura da soja, o aporte de nitrogênio é feita via relação de bactérias e sementes, não havendo, na cultura, o aporte de nitrogênio por adição (EMBRAPA, 2005).

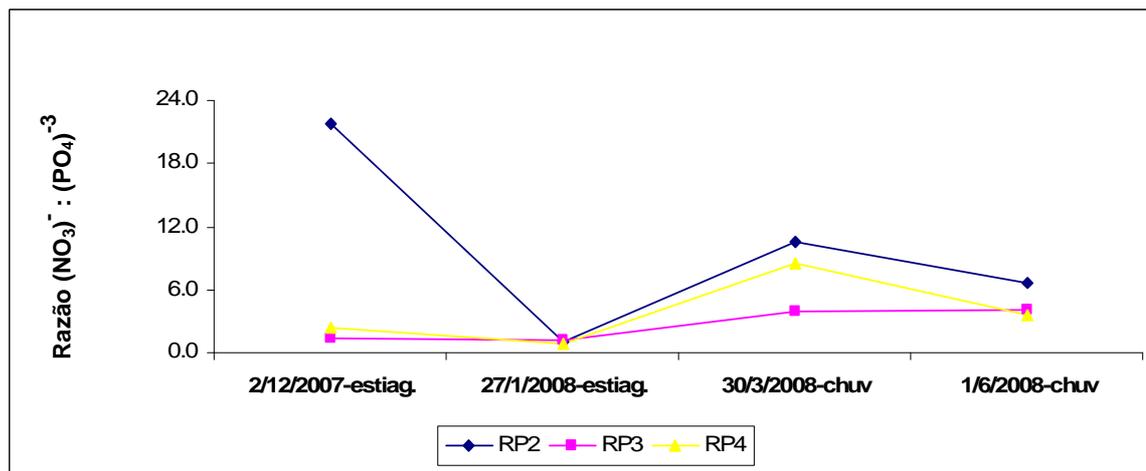


Figura 18 - Razão nitrato/fosfato, nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem

5.3 Análise de Agrotóxicos

5.3.1 Análise dos resíduos de agrotóxicos por imunoenaios (ELISA) e métodos cromatográficos

Existem vários tipos ou formatos de imunoenaios e um deles, o *enzyme-linked immunosorbent assay* (ELISA), está sendo cada vez mais utilizado para detecção de agrotóxicos como técnica complementar aos métodos cromatográficos tradicionais (Nunes, 2005). Por apresentarem alta seletividade e sensibilidade, os testes ELISA, baseados na

reação entre antígeno e anticorpo, podem ser adequados às análises de contaminantes orgânicos, em vários tipos de amostras. Uma das vantagens é que os testes ELISA podem ser feitos *in situ* e para um grande número de amostras simultaneamente. Vários estudos mostram excelente correlação com os resultados obtidos por cromatografia e por ELISA (NUNES, *et al.* 1998; BARCELÓ, *et al.* 1997).

Foram utilizados, para a determinação dos traços de agrotóxicos em águas superficiais, “kits” comerciais de imunoenaios, cujas especificações encontram-se no Quadro 3.

Refer. do Imunoensaio	Classe dos agrotóxicos	Faixa de trabalho ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Limite Detecção ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
EP-001	ACETANILIDAS (HERBICIDAS)	0.04 - 1.0	0.03
EP-002	ALDICARBE (INSETICIDA)	3 - 100	2.6
EP-003	TRIAZINAS (HERBICIDAS)	0.04 - 4	0.01
EP-004	CLORPIRIFÓS (INSETICIDA)	0.3 - 60	0.3
EP-006	IMIDACLOPRID (INSETICIDA)	-	0.07
EP-012	PIRETROIDES SINTÉTICO	-	0.5
EP-014	INIBIDORES DE COLINESTERASE	0.2 - 50	0.1
EP-019	ISOPROTURON (HERBICIDA)	0.05 - 2.0	0.005
EP-021	INSETICIDAS ORGANOCLORADOS (CICLODIENOS e DDT)	10 - 20	6
EP-023	PARAQUATE (INSETICIDA)	0.02 - 1.0	0.01
EP-025	PARATION (INSETICIDA ORGANOFOSFORADO)	0.04 - 4.0	0.02
EP-026	BENOMIL/CARBENDAZIM (FUNGICIDA)	50 - 100	40

QUADRO 3 – Kits de imunoenaios (ELISA) utilizados para detecção preliminar dos agrotóxicos (marca: Envirologyx ®)

Os compostos analisados foram selecionados em função da possibilidade de ocorrência de resíduos dos agrotóxicos, conforme informações prévias, referenciadas no item 2.4.6. Como já descrito no item 4.4, os kits de imunoenaios forneceram a indicação quanto à ausência/presença de determinadas classes de compostos.

Os resultados foram apresentados por faixa de concentração na qual o agrotóxico está presente na amostra de água analisada, comparativamente às análises cromatográficas (Tabela 5). Observa-se que, das 12 amostragens (3 pontos amostrais e 4 campanhas), foram encontrados, através dos testes ELISA, 7 ocorrências de inibidores da enzima AChE, confirmados pelos resultados cromatográficos dos agrotóxicos metamidofós, clorpirifós, clorpirifós-oxon e monocrotofós. Além destes, também foram encontrados os agrotóxicos 2,4-D, paraquate, benomil/carbendazim, thiram e aldrin. Este último, um inseticida

organoclorado (OC), não deveria estar sendo comercializado, uma vez que a Portaria 329/85 do Ministério da Agricultura restringiu seu uso e comercialização.

A análise cromatográfica revelou que, em 11 dos 12 pontos analisados, houve contaminação detectável (Tabela 5), tendo sido detectados, nestes, 27 agrotóxicos. Em uma ocasião (4ª campanha no ponto amostral RP2) a contaminação pelo agrotóxico aldrin (OC) ultrapassou o permitido pela legislação brasileira (Tabela 2). Se considerarmos a legislação européia, que define a concentração de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$, como limite para cada agrotóxico individualmente, então o número de contaminações que excederam a esta legislação foi de 20.

Os herbicidas do grupo dos bupiridílicos e os inseticidas inibidores de enzimas colinesterase (carbamatos e organofosforados) foram encontrados em maior quantidade nas águas superficiais. Esses dados estão de acordo com o histórico do uso de pesticidas na região. O representante do grupo dos compostos bupiridílicos, o herbicida paraquate, tem sido amplamente utilizado como dessecante na fase de preparo do terreno para o plantio da soja na região. Também o 2,4-D, utilizado como dessecante, foi encontrado na 1ª campanha, nos pontos RP2, RP3 e RP4. Este produto tem, geralmente, sido utilizado na fase de preparo do terreno, que aconteceu no mês de dezembro. Por lixiviação ou por *runoff*, estes contaminantes atingiram o curso d'água do Rio Preto.

O tipo de solo da região (latossolo amarelo e podzólico vermelho-amarelo, Anexo C, D, E e F) e o regime de chuvas concentradas (janeiro a maio, Anexo A), num valor acumulado, nestes 5 meses, superior a 600 mm (Pinheiro *et al.*, 2005) na região, podem, através dos processos de, lixiviação dos compostos e de *runoff*, igualmente ter contribuído com o aparecimento dos resíduos dos agrotóxicos nas águas do rio.

A presença de resíduos de inseticidas OC's (aldrin, na concentração de $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$), nas amostras de água analisadas, causa surpresa e grande preocupação. Os OC's foram descartados para uso fito e domissanitário desde a década de 70 nos Estados Unidos da América (EUA) e na Europa (BARCELÓ e HENNION, 1997). Os principais motivos de tal restrição envolveram sua toxicidade elevada para peixes e para grande parte da microbiota aquática, seu elevado potencial de bioacumulação nos organismos (com conseqüente contaminação em toda a cadeia alimentar), sua grande resistência à degradação microbiana e sua elevada persistência em todos os compartimentos ambientais. Somente para exemplificar, o tempo de meia-vida dos OC's varia de alguns meses até cerca de 30 anos, dependendo do produto (TOMLIM, 1994; DAY *et al.*, 1989). No Brasil, como já comentado, os OC's foram banidos para uso fitossanitário desde 1986, pela

Portaria 329/85, do Ministério da Agricultura, tendo permanecido apenas o DDT para uso controlado em campanhas de combate a doenças tropicais (malária, febre amarela, etc.). Posteriormente, o DDT foi proibido até mesmo para essa finalidade (BRASIL, 2006).

HILDEBRANDT *et al.* (2008), MOTA *et al.* (2006), MALOSCHIK *et al.* (2006), GASPAR *et al.* (2005) relatam contaminações, verificadas através de programas de monitoramento, por resíduos de agrotóxicos em águas. Os autores evidenciam a relação entre a agricultura intensiva e o aparecimento de resíduos de agrotóxicos nas águas superficiais e subterrâneas.

HILDEBRANDT *et al.* (2008) determinaram, através de um programa de monitoramento ambiental, a presença de resíduos de 8 agrotóxicos do grupo das triazinas, amplamente usados na agricultura vinícola no norte da Espanha. Os autores relatam que foram encontrada, em 12% das amostras, concentrações que excederam os limites da legislação com picos de $2,46 \mu\text{g L}^{-1}$ para águas subterrâneas e $0,63 \mu\text{g L}^{-1}$ para águas superficiais.

MOTA *et al.* (2006) analisaram a contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural, em Paty do Alferes, RJ. Na localidade, o cultivo do tomate era intensivo, visto que, o município era, na época, o maior produtor no Rio de Janeiro e o 8º maior produtor de tomate no Brasil. Neste trabalho, a contaminação dos sistemas hídricos por organofosforados e carbamatos foi determinada pela análise da inibição da atividade da enzima acetilcolinesterase, empregando imunoenaios.

Tabela 5 – Resultados das análises dos agrotóxicos pelos métodos ELISA e cromatográficos, dos agrotóxicos, nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem

Campanha de Amostragem	Resultados das Análises dos Agrotóxicos					
	RP2		RP3		RP4	
	Resultados ELISA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Resultados Cromatografia ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Resultados ELISA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Resultados Cromatografia ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Resultados ELISA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Resultados Cromatografia ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
I	Paraquate $\rightarrow < 0,05$	2,4-D $\rightarrow 0,130$ 2,4,5-T $\rightarrow 0,400$ Metamidofós $\rightarrow 6,500$ Paraquate $\rightarrow 0,250$ Carbofuran $\rightarrow 0,025$	-	2,4-D $\rightarrow 0,005$ 2,4,5-T $\rightarrow 0,008$	Paraquate $\rightarrow < 0,05$	2,4,5-T $\rightarrow 0,011$ Tiram $\rightarrow 7,500$
II	Inibidores de AChE $\rightarrow < 0,400$ Clorpirifós $\rightarrow < 0,200$	Monocrotofós $\rightarrow 0,250$ Metamidofós $\rightarrow 0,230$	Inibidores de AChE $\rightarrow < 0,400$ Clorpirifós $\rightarrow < 0,200$ Benomil/carbendazim $\rightarrow 65,0$	Monocrotofós $\rightarrow 0,150$ Metamidofós $\rightarrow 0,080$ Paraquate $\rightarrow 0,330$	Inibidores de AChE $\rightarrow < 0,500$ Clorpirifós $\rightarrow < 0,200$ Benomil/carbendazim $\rightarrow > 40,0$	Monocrotofós $\rightarrow 0,350$ Paraquate $\rightarrow 0,05$
III	Inibidores de AChE $\rightarrow > 5,000$ Clorpirifós $\rightarrow > 0,300$	Clorpirifós $\rightarrow 0,500$ Clorpirifós-oxon $\rightarrow 2,200$ Metamidofós $\rightarrow 0,150$	Inibidores de AChE $\rightarrow > 2,000$ Clorpirifós $\rightarrow < 0,300$	Clorpirifós $\rightarrow 0,050$ Clorpirifós-oxon $\rightarrow 1,500$	-	-
IV	-	Aldrin $\rightarrow 1,500$ Tiram $\rightarrow 1,000$	Inibidores de AChE $\rightarrow 1,000$ Clorpirifós $\rightarrow < 0,500$	Clorpirifós $\rightarrow 0,350$ Clorpirifós-oxon $\rightarrow 0,200$	Inibidores de AChE $\rightarrow > 2,000$ Clorpirifós $\rightarrow < 0,300$ Clorpirifós-oxon $\rightarrow 0,550$	Clorpirifós $\rightarrow 0,350$ Clorpirifós-oxon $\rightarrow 0,400$

RP2, RP3, RP4 – pontos 1, 2 e 3 de amostragem no Rio Preto; AChE – enzima acetilcolinesterase.

MALOSCHIK *et al.* (2006) determinaram, através de um programa nacional de monitoramento ambiental de 5 anos, a presença de 10 agrotóxicos em rios na Hungria. Os rios monitorados encontravam-se em áreas de diversos usos: urbano, rural e uso da agricultura. Dentre os 10 agrotóxicos, 8 ingredientes ativos residuais encontraram-se acima dos limites previstos pela legislação europeia.

GASPAR *et al.* (2005) analisaram a contaminação do Rio Mearim por agrotóxicos, no município de Arari, MA. Foram detectados, mediante uso de ELISA, resíduos de agrotóxicos em algumas amostras de água analisadas. Na localidade, o cultivo do arroz era intensivo, na ocasião do estudo.

Os resultados apresentados neste trabalho (Tabela 5) também evidenciam o quadro de preocupante contaminação de um importante ecossistema aquático por agrotóxicos, provocado principalmente pelo franco desenvolvimento da agricultura baseada nos grandes monocultivos. Pode-se afirmar, a partir destes resultados, que esta contaminação tem impactado, continuamente, tanto a biota quanto o próprio homem.

Observa-se que, no ponto RP2 (Figura 19), estão concentrados os maiores quantitativos de agrotóxicos ($13,135 \mu.L^{-1}$). Isso pode ser explicado pelo fato de que este ponto RP2 é o mais próximo das fazendas sojicultoras, e devido a esta proximidade, recebe uma maior carga de contaminantes.

A soma do segundo maior valor situou-se no ponto RP4 ($8,661 \mu.L^{-1}$); este teor foi influenciado por um valor individual de $7,5 \mu.L^{-1}$ do agrotóxico thiram na primeira campanha no ponto RP4.

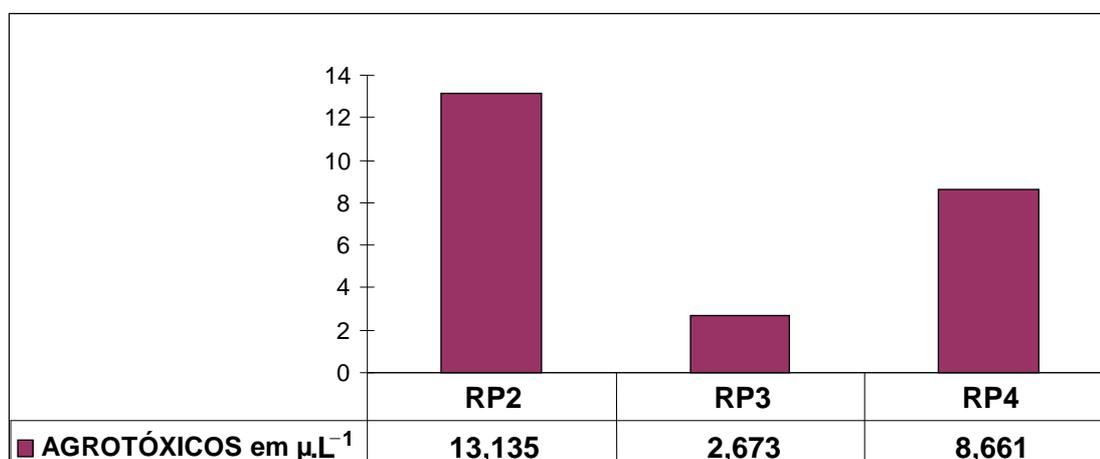


Figura 19 – Somatório de valores de análises de agrotóxicos, nos pontos de amostragem

5.4 Variáveis Biológicas

Os organismos fitoplanctônicos podem ser empregados em programas de monitoramento de eutrofização de ambientes aquáticos, pois são sensíveis às mudanças nas características físicas e químicas da água, sobretudo no que concerne à concentração de nutrientes. O estudo desses organismos permite, ainda, acompanhar a evolução do grau de eutrofização do ecossistema e prevenir situações em que seja excedida a capacidade assimilativa do corpo receptor. A comunidade fitoplanctônica é sensível ao aporte energético, podendo ocasionar mudanças drásticas na biomassa, conduzindo à eutrofização ou a alguma espécie de seleção ou supressão, por parte dos indivíduos, dentro da comunidade (BELLINGER *et al.*, 2006; JARVIE *et al.*, 2002; ESTEVES, 1998).

5.4.1 Composição das espécies quanto às divisões algais (qualitativo)

Na comunidade fitoplanctônica, foram identificadas cinco divisões nos três pontos de coleta, durante as duas primeiras campanhas de amostragem (Figura 20), sendo a maioria constituída da divisão Bacillariophyta (48,0% - 42 espécies), seguida da divisão Chlorophyta (34,0% - 30 espécies), divisão Cyanophyta (9,0% - 8 espécies), Pirrophytas (6,0% - 5 espécies) e da Euglenophyta (3,0% - 3 espécies). O quadro completo encontra-se no Apêndice A.

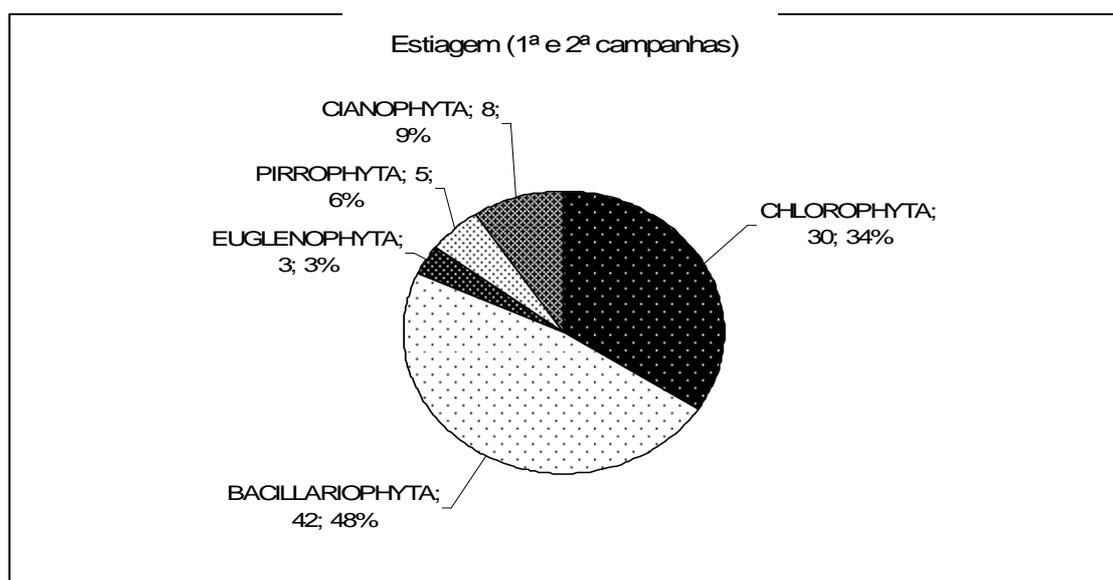


Figura 20 – Valores percentuais e de número de espécies algais nas campanhas de amostragem 1 e 2, no período de estiagem

Durante as duas campanhas de amostragem subsequentes (estação chuvosa) foram identificadas, na comunidade fitoplanctônica, 3 divisões nos três pontos de coleta, sendo a maioria constituída da divisão Bacillariophyta (65,0% - 31 espécies), seguida da divisão Chlorophyta (31,0% - 15 espécies) e da divisão Pirrophytas (4,0% - 2 espécies) (Figura 21). Não foram detectadas espécies para as divisões Cyanophyta e Euglenophyta. O quadro completo encontra-se no Apêndice A.

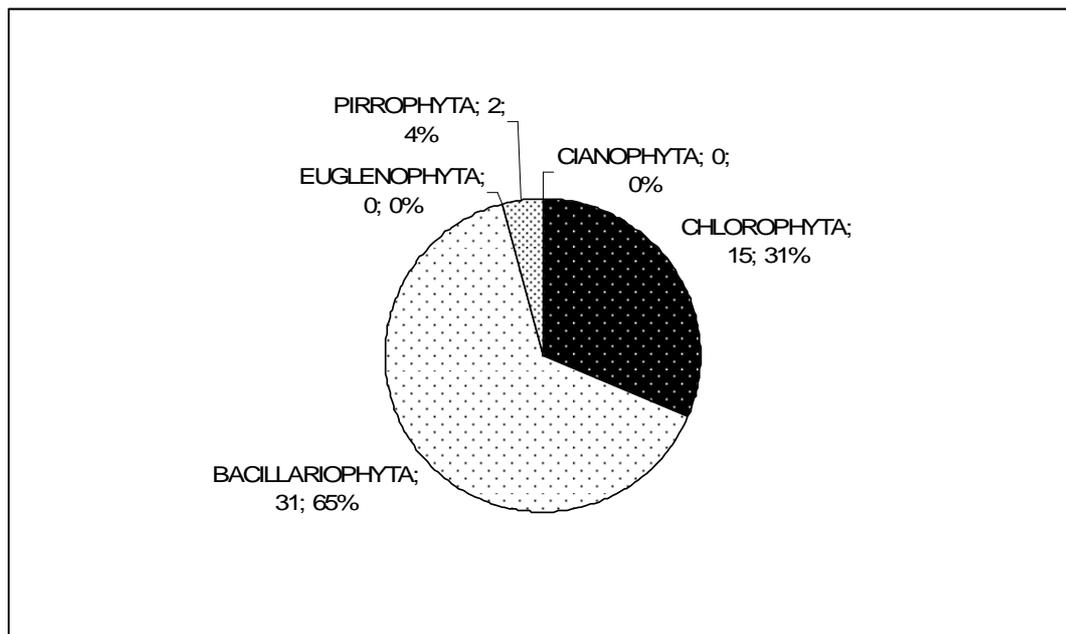


Figura 21 – Valores percentuais e de número de espécies algais nas campanhas de amostragem 1 e 2, no período chuvoso

Observou-se, tanto nas campanhas que corresponderam ao período de estiagem quanto nas do período chuvoso, um domínio das bacilariófitas (diatomáceas), seguidas pela clorófitas (algas verdes).

Em águas interiores, os principais grupos representantes do plâncton são Cyanophyta, Chlorophyta, Euglenophyta, Bacillariophyta, Chrysophyta e Pyrrophyta (ESTEVES, 1998).

FIGUEIREDO (2008) analisou a comunidade fitoplanctônica nos rios Manso e Casca (Mato Grosso). O autor relatou dominância das criptofíceas, seguidas pelas clorofíceas e diatomáceas. Já no rio Casca, as clorofíceas e as diatomáceas dominaram. A predominância de uma ou outra divisão depende de diferentes fatores, que tornam diferente cada ambiente.

Um estudo realizado por LEWIS (1978) mostrou que os fatores luz e distribuição de nutrientes foram preponderantes para o desenvolvimento de determinadas divisões fitoplanctônicas. Assim, segundo este autor, as diatomáceas e criptofíceas têm seu crescimento máximo ocorrendo em intensidade luminosa baixa. Por outro lado, clorofíceas, cianofíceas, tem seu maior crescimento em alta intensidade luminosa.

Os resultados deste trabalho concordam com LEWIS (1978), uma vez que as diatomáceas dominaram o ambiente, provavelmente pela baixa intensidade de luz, uma vez que os resultados de turbidez e de TDS, dos pontos amostrais, configuraram-se como fatores que impediram ou que diminuíram a penetração da luz, favorecendo, assim o predomínio da divisão das diatomáceas.

5.4.2 Composição das espécies quanto ao número de indivíduos em cada divisão algal (quantitativo)

Em relação ao número de indivíduos em cada espécie, as 4 campanhas de amostragem indicaram diferentes percentuais (Tabela 6). No ponto amostral RP2, a divisão Chlorophyta esteve presente com 90% dos seus táxons infra-específicos, nas duas campanhas correspondentes ao período de estiagem, sendo que nas outras duas campanhas, correspondentes à estação chuvosa, tal divisão esteve presente em 92%. A divisão Bacillariophyta foi identificada com os percentuais de 10 e 8%.

Observou-se também que, na divisão Chlorophyta, a espécie *Oocystis lacustris* esteve presente com grande número de indivíduos, se comparada com as outras espécies (Apêndice A).

Tabela 6 – Composição das espécies, quanto ao número de indivíduos em cada divisão algal, no ponto de amostragem RP2, nas duas estações (estiagem e chuvosa)

ESPECIES	Ponto de amostragem								indivíduos em RP2	
	RP2									
	estiagem				chuva				soma	%
N	1RP2	2RP2	soma	%	3RP2	4RP2	soma	%	soma	%
CHLOROPHYTA	145	223	368	90%		308	308	95%	676	92%
BACILLARIOPHYTA	12	30	42	10%	10	7	17	5%	59	8%
EUGLENOPHYTA			0	0%			0	0%	0	0%
PIRROPHYTA			0	0%			0	0%	0	0%
CIANOPHYTA		1	1	0%			0	0%	1	0%
SOMA	157	254	411		10	315	325		736	

N = n°. total de indivíduos

No ponto de amostragem RP3 (Tabela 7), a divisão Chlorophyta esteve presente com 55% dos seus táxons infragenéricos, nas duas campanhas que corresponderam à estiagem, sendo que, nas outras duas campanhas, correspondentes à estação chuvosa, tal espécie esteve presente com 51%. A divisão Bacillariophyta esteve presente com os percentuais de 42 e 46%. A divisão Chlorophyta, comparada com a divisão Bacillariophyta, esteve presente num índice percentual e valores absolutos menores em RP3, se comparados com RP2. As duas divisões responderam a 97% no ponto RP3.

Tabela 7 – Composição das espécies, quanto ao número de indivíduos em cada divisão algal, no ponto de amostragem RP3, nas duas estações (estiagem e chuvosa)

ESPECIES	Ponto de amostragem								indivíduos em RP3	
	RP3									
	estiagem				chuva				soma	%
N	1RP3	2RP3	soma	%	3RP3	4RP3	soma	%	soma	%
CHLOROPHYTA	113	12	125	55%	2	12	14	31%	139	51%
BACILLARIOPHYTA	46	49	95	42%	13	18	31	69%	126	46%
EUGLENOPHYTA	1	5	6	3%			0	0%	6	2%
PIRROPHYTA			0	0%			0	0%	0	0%
CIAKOPHYTA			0	0%			0	0%	0	0%
SOMA	160	66	226		15	30	45		271	

N = n°. total de indivíduos

No ponto amostral RP4 (Tabela 8), a divisão Chlorophyta esteve presente com 44% dos seus táxons infra-específicos nas duas campanhas que corresponderam à estiagem, sendo que nas outras duas campanhas, correspondentes à estação chuvosa, ela esteve presente com 54%. A divisão Bacillariophyta esteve presente com os percentuais de 44 e 38%. As divisões Chlorophyta e Bacillariophyta responderam por 88% e 92% respectivamente, no ponto RP4.

Tabela 8 – Composição das espécies, quanto ao número de indivíduos em cada divisão algal, no ponto de amostragem RP4, nas duas estações (estiagem e chuvosa)

ESPECIES	Ponto de amostragem								indivíduos em RP4	
	RP4									
	estiagem				chuva				soma	%
N	1RP4	2RP4	soma	%	3RP4	4RP4	soma	%	soma	%
CHLOROPHYTA	42	9	51	44%	13	45	58	69%	109	54%
BACILLARIOPHYTA	25	27	52	44%	11	13	24	29%	76	38%
EUGLENOPHYTA		5	5	4%	2		2	2%	7	3%
PIRROPHYTA	8		8	7%			0	0%	8	4%
CIAKOPHYTA		1	1	1%			0	0%	1	0%
SOMA	75	42	117		26	58	84		201	

N = n°. total de indivíduos

Comparando-se as campanhas realizadas nos dois períodos (Tabela 9), observa-se que a divisão Chlorophyta respondeu por 72% na estiagem e 84% na chuva. A divisão Bacillariophyta respondeu por 25 na estiagem e 16% na chuva. Observando-se a somatória do número de indivíduos, tanto na estiagem (754), como no período chuvoso (454), observa-se uma substancial diminuição. Uma explicação possível seria a de que, com as chuvas haveria o aumento do caudal do rio e a força de arraste das águas diminuiria a população fitoplanctônica.

Tabela 9 – Resumo da composição das espécies, quanto ao número de indivíduos em cada divisão algal, nos pontos de amostragem RP2, RP3 e RP4, nas duas estações (estiagem e chuvosa)

ESPECIES	N	RP2, RP3 E RP4			
		estiagem		chuva	
		soma	%	soma	%
CHLOROPHYTA		544	72%	380	84%
BACILLARIOPHYTA		189	25%	72	16%
EUGLENOPHYTA		11	1%	2	0%
PIRROPHYTA		8	1%	0	0%
CIANOPHYTA		2	0%	0	0%
SOMA		754		454	100%

N = n°. total de indivíduos

Comparando-se os resultados qualitativos descritos no item 4.4.1, observa-se que existe domínio da bacilariófitas, seguidos das clorófitas. Observando-se o quantitativo descrito no item 5.4.2, nota-se que, em termos de número de indivíduos, percentualmente as clorófitas dominaram. Isso significa dizer que, embora a avaliação qualitativa tenha indicado um maior número de espécies quantitativa, parece indicar que existem indivíduos de uma espécie com presença maior, se comparado ao número de indivíduos de outras espécies. Observa-se, no Apêndice A, que a *Oocystis lacustris*, da divisão Chlorophyta é a espécie que se destaca em termos numéricos.

5.4.3 Densidade fitoplanctônica

Em termos de densidade fitoplanctônica, os valores variaram, no seu máximo, de 435.490 cel.L⁻¹ (amostra 4RP2) para 13.825 cel.L⁻¹ (amostra 3RP2) (Tabela 10).

Os valores decresceram de RP2 para RP4. As somas das quatro campanhas, no ponto RP2, totalizaram 1017.525 cel.L⁻¹, seguidos de 374.659 cel.L⁻¹ para RP3 e 277.884

cel.L⁻¹ para RP4, o que se configura como um provável gradiente espacial, isto é, do 1º ponto para o 3º ponto de amostragem houve um decréscimo no número de células fitoplanctônicas.

Tabela 10 - Densidade fitoplanctônica verificada nos pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem

	Pontos amostrais											
	RP2				RP3				RP4			
	1 RP2	2 RP2	3 RP2	4 RP2	1 RP3	2 RP3	3 RP3	4 RP3	1 RP4	2 RP4	3 RP4	4 RP4
Densidade fitoplanctônica (celulas.L ⁻¹)	217054	351157	13825	435490	221201	91245	20738	41475	103688	58065	35945	80185
Soma	1017526				374659				277883			

5.4.4 Índices específicos (Margalef, Pielou e Shannon)

Foram calculados os índices de riqueza, equitabilidade e diversidade das espécies fitoplanctônicas para todos os pontos de amostragem (Tabela 11)

Tabela 11 – Índices de riqueza de espécies (Margalef, S), de equitabilidade (Pielou, J) e de diversidade de espécies (Shannon, H'), nos pontos amostrais RP2, RP3 e RP4, nas quatro campanhas de amostragem

Índices	Campanhas de amostragem											
	1ª (02 dez.2007)			2ª (27 jan.2008)			3ª (30 mar.2008)			4ª (01 jun.2008)		
	1 RP2	1 RP3	1 RP4	2 RP2	2 RP3	2 RP4	3 RP2	3 RP3	3 RP4	4 RP2	4 RP3	4 RP4
Riqueza - Margalef (S)	1.78	1.97	2.32	2.53	4.30	3.48	1.74	2.22	2.46	1.04	2.65	1.97
Equitabilidade - Pielou (J)	0.25	0.53	0.75	0.30	0.80	0.92	0.97	0.98	0.84	0.11	0.89	0.51
Diversidade - Shannon (H')	0.57	1.26	1.81	0.82	2.37	2.43	1.56	1.90	1.85	0.22	2.05	1.13

Segundo VALENTIN *et al.* (1991), valores de Índice de Riqueza de espécies (Índice S de Margalef) maiores que 5,0 significam grande riqueza de espécies. Os valores de S, observados nos três pontos amostrais (Tabela 11) ficaram abaixo de 5,0, significando, portanto, que a região estudada não apresentou uma grande riqueza de espécies, de acordo com a classificação do autor.

Observa-se uma uniformidade de valores nos três pontos, tendo a segunda campanha valores maiores que as outras campanhas. Isto pode ser explicado como sendo uma influência das primeiras chuvas, uma vez que esta campanha, embora considerada de estiagem, já tinha recebido as primeiras chuvas, podendo ter havido carreamento de nutrientes, o que implicou no desenvolvimento da biomassa.

Segundo VALENTIN *et al.* (1991), os valores para o Índice de Equitabilidade ou uniformidade (Índice J de Pielou) podem variar de 0 a 1, sendo que aqueles abaixo de 0,5 representam uma baixa equitabilidade, e os maiores que 0,5 indicam uma alta equitabilidade. Altos valores para o índice de Pielou refletem um equilíbrio da comunidade fitoplanctônica, que podendo estar relacionado à pouca intervenção humana direta, sendo afetadas, então, quase que inteiramente pelas condições ambientais.

Os valores J determinados no presente trabalho indicaram alta equitabilidade, pois estão acima de 0,5 (Tabela 11), para os pontos amostrais RP3 e RP4, no entanto, para o ponto amostral RP2, dos quatro valores correspondentes às quatro campanhas de amostragem, três estão indicando baixa equitabilidade. Isto pode ser um indicativo de presença de agrotóxicos, uma vez que este ponto amostral é o mais próximo das fazendas sojicultoras. Esta correlação entre o índice J e a possível contaminação por agrotóxicos no ponto RP2 pode ser melhor observada na Figura 22, que correlaciona as duas grandezas, células fitoplanctônicas e quantitativos de agrotóxicos.

Segundo MARGALEF (1958), valores para o Índice de diversidade específica de Shannon (H') iguais ou superiores a $2,1 \text{ nits.cel}^{-1}$ representam alta diversidade; entre 2,1 a $1,4 \text{ nits.cel}^{-1}$, média diversidade; entre 1,4 a $0,7 \text{ nits.cel}^{-1}$, baixa diversidade e $< 0,7 \text{ nits.cel}^{-1}$, diversidade muito baixa.

Os valores de H' para o ponto RP2 indicaram de média para baixa diversidade (Tabela 11), sendo um valor encontrado (0,22 para 4RP2) de diversidade muito baixa. Para os pontos RP3 e RP4, os valores situaram-se entre alta e média diversidade, com um valor em cada ponto indicando baixa diversidade.

5.4.5 Relação entre agrotóxicos e densidade fitoplanctônica

Na Figura 22 encontram-se correlacionados os teores totais dos agrotóxicos (em $\mu\text{g.L}^{-1}$), nos três pontos amostrais, com os valores obtidos para densidade fitoplanctônica (em cels.L^{-1}). Observa-se uma correlação entre estes resultados para os

pontos RP2 e RP3. Para o ponto RP4, há uma discrepância em relação aos resultados observados nos pontos RP2 e RP3, devido ao valor individual de concentração do agrotóxico thiram na primeira campanha no ponto RP4 (valor encontrado: $7,5 \mu\text{g.L}^{-1}$).

A correlação entre a concentração total dos agrotóxicos presentes e o número de células fitoplanctônicas pode indicar que, à medida que o sistema aquático recebe uma carga contaminante de agrotóxicos, isto implica em um aumento da população da comunidade fitoplanctônica. Com efeito, foram observados valores expressivos para um tipo do táxon infra-específico (*Oocystis Lacustris*) em RP2, indicando um provável impacto na biota.

Ao longo do rio, verificou-se um aumento do volume de água pela recepção dos tributários. Os gradientes espaciais observados neste trabalho sugerem que ao longo do rio pode estar havendo uma atenuação nos resultados observados, em termos de concentração de agrotóxicos, por prováveis diluições em função do aumento do caudal, ao longo do rio.

A variável biológica (densidade fitoplanctônica) parece ter sido influenciada pela presença de agrotóxicos, uma vez que foram detectados teores destes xenobióticos no ponto RP2, o que resultou em uma maior densidade fitoplanctônica. Por outro lado, menores concentrações de agrotóxicos em RP3, implicou menores valores de densidade fitoplanctônica.

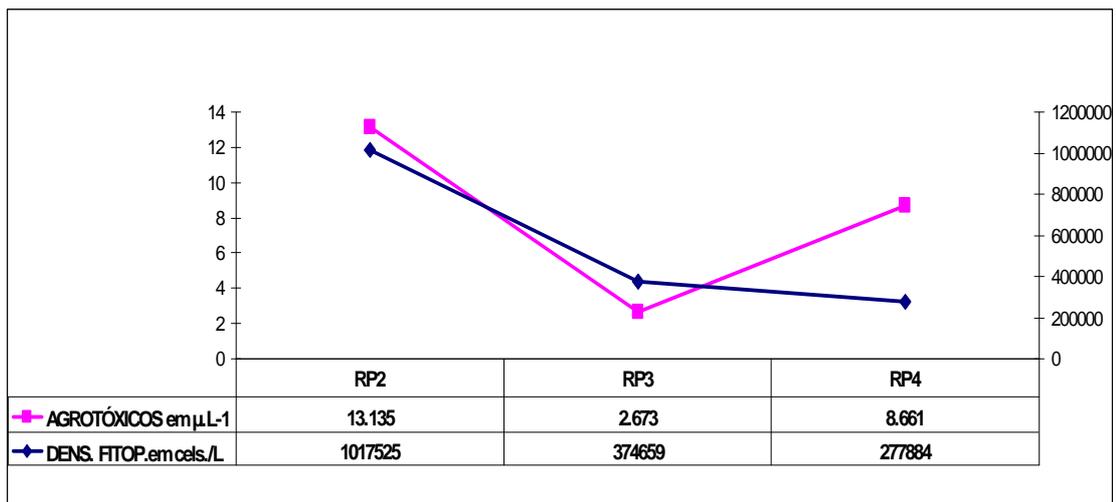


Figura 22 – Correlação entre as concentrações totais dos agrotóxicos presentes e densidade fitoplanctônica nos pontos amostrais

5.5 Análise Multivariada

Realizou-se uma Análise de Componentes Principais (ACP) com os valores padronizados (para reduzir o efeito da diferença entre as unidades utilizadas) e logaritmizados (para normalizar os dados), incluindo todas as variáveis envolvidas (físicas, químicas e biológicas, incluindo as concentrações dos agrotóxicos). A correlação adotada foi momento-produto de Pearson (VALENTIN, 2000).

A Análise dos Componentes Principais (ACP) explicou 64,84% (soma dos percentuais dos vetores 1, 2 e 3) da variância dos dados (Tabela 12).

O vetor 1 explicou 27,82 % da variância dos dados, relacionando a riqueza de espécies diretamente com os teores de nitrato e fosfato e dos agrotóxicos monocrotofós e paraquate, e inversamente com a razão N:P, à temperatura do ar, à temperatura da água, ao oxigênio dissolvido e às concentrações dos agrotóxicos clorpirifós e clorpirifós-oxon.

O vetor 2, que explicou 22,12 % da variância, relacionou o número de células fitoplanctônicas diretamente com as concentrações dos agrotóxicos 2,4-D, 2,4,5-T, e inversamente à riqueza de espécies, à equitabilidade, à temperatura da água, à condutividade e aos sólidos totais dissolvidos.

O vetor 3, por sua vez, explicou 14,90 % da variância, relacionando as concentrações dos agrotóxicos metamidofós e carbofuran, diretamente com os teores de nitrato e a razão N:P, e inversamente com a turbidez.

A ACP relacionou, de forma direta, no vetor 1 (responsável por 27,82%), a riqueza das espécies às concentrações dos agrotóxicos monocrotofós e paraquate; e no vetor 2 (responsável por 22,12 %), o número de células fitoplanctônicas às concentrações dos agrotóxicos 2,4-D, 2,4,5-T. Se somarmos os percentuais dos vetores 1 e 2, temos 49,94%, e esta soma relaciona, diretamente, os agrotóxicos às variáveis biológicas. Observa-se na representação espacial as associações para os três vetores (Figura 23).

Tabela 12 – Análise dos componentes principais das variáveis físico-químicas, biológicas e agrotóxicos nas quatro campanhas de amostragem

VARIÁVEL	CÓDIGO NA ACP	Vetor 1 27,82 %	Vetor 2 22,12 %	Vetor 3 14,90 %
Temperatura do ar	TEMP_AR	0,8805	0,2210	0,1757
Temperatura da água	TEMP_AG	0,5983	-0,6104	0,0380
pH	pH	-0,1111	0,4753	-0,2103
OD (O ₂ dissolvido)	OD	0,9345	0,0848	0,0647
Condutividade	COND	-0,0133	-0,8841	0,2710
Sólidos totais dissolvidos (TDS)	TDS	0,2073	-0,5740	0,2394
Turbidez	TURB	-0,2627	0,1894	-0,5611
Nitrogênio (NO ₃) ⁻	N	-0,5072	-0,2724	0,7013
Fósforo (PO ₄) ³⁻	P	-0,9539	-0,2483	-0,1081
Nitrogênio:fósforo [(NO ₃) ⁻ :(PO ₄) ³⁻]	N:P	0,6898	0,0458	0,7027
Número de células fitoplanctônicas	N_CEL_FITO	-0,3978	0,6204	0,1209
Índice de riqueza – Margalef	S	-0,6020	-0,5144	-0,3844
Índice de equitabilidade – Pielou	J	0,0456	-0,8951	0,3974
Índice de diversidade – Shannon	H'	0,2443	-0,4625	0,0900
Aldrin	ALDRIN	0,2318	0,0498	0,0885
2,4-D	24D	-0,1536	0,8221	0,3675
2,4,5-T	245T	-0,0416	0,7418	0,2672
Clorpirifós	CLORP	0,6682	-0,2792	-0,2802
Clorpirifós-Oxon	CLORP_OX	0,6684	-0,2798	-0,2789
Monocrotofós	MONOCR	-0,8778	-0,3860	-0,0494
Metamidofós	METAMID	-0,3506	-0,1017	0,6463
Paraquat	PARAQUAT	-0,6125	-0,1784	0,4868
Thiram	THIRAM	0,2803	0,0854	-0,0021
Carbofuran	CARBOF	-0,0093	0,3494	0,8340

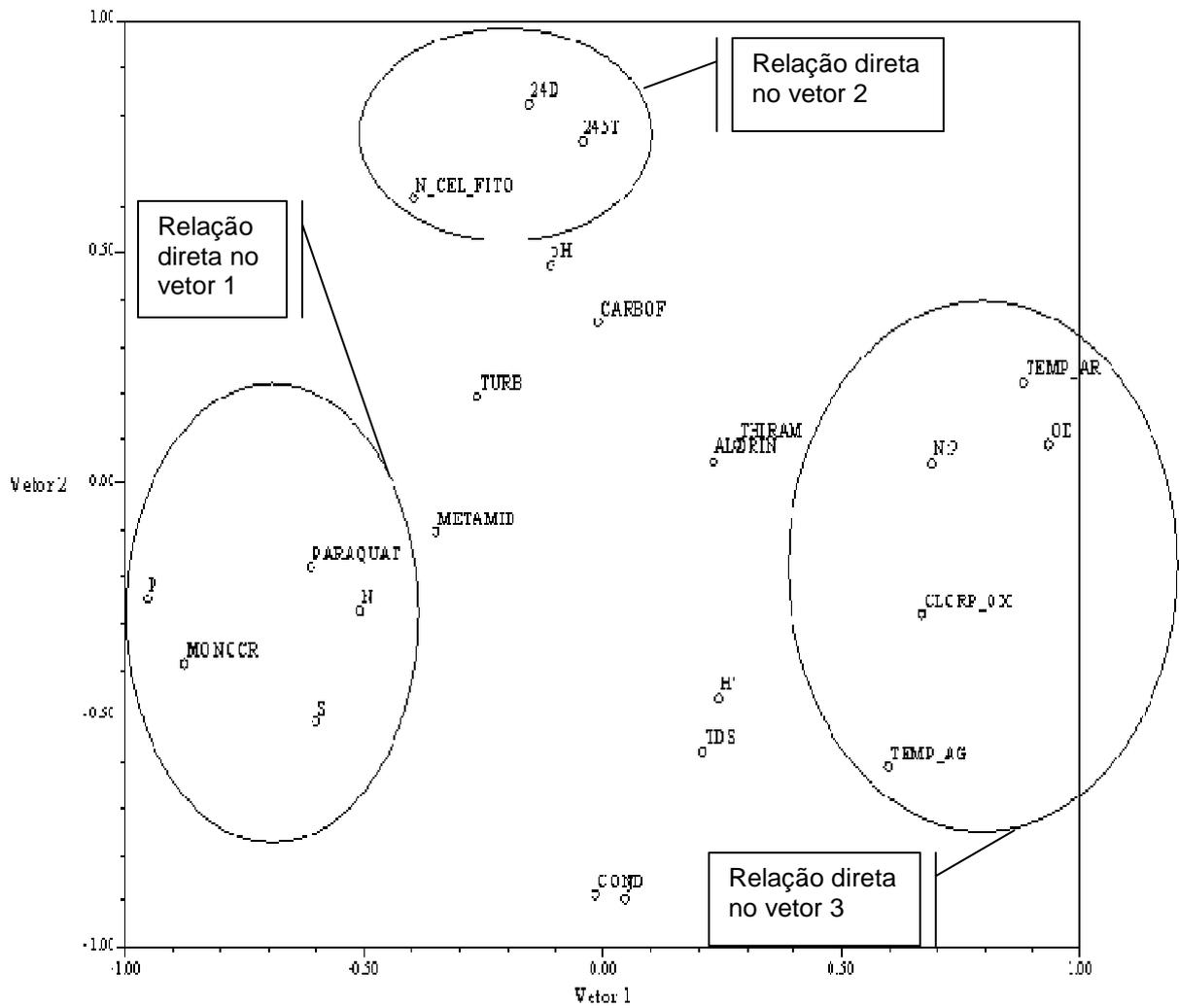


Figura 23 – Análise de Componentes Principais (ACP) das variáveis físico-químicas, biológica e agrotóxicas, dos quatro pontos amostrais, nas quatro campanhas de amostragem

6 CONCLUSÕES

A sojicultura, sob o aspecto da sustentabilidade ambiental, tem ocasionado, na área de estudo (cerca de 60 km iniciais do Alto Curso do Rio Preto), os seguintes problemas:

Contaminação da água por resíduos de agrotóxicos – em todas as campanhas de amostragem foi detectada a presença de agrotóxicos. Dos treze pesticidas investigados, foi detectada presença de oito, inclusive do inseticida organoclorado aldrin, proibido o seu uso, por lei, em todo o território nacional desde setembro de 1985.

Procurando potencializar o uso da terra, a sojicultura da microrregião de Chapadinha consorcia-se com outras culturas, como é o caso do arroz, do milho, do feijão, e do milheto. No período em que a terra não está sendo ocupada pela soja, as outras culturas poderão estar presentes. Em todas essas culturas são empregados agrotóxicos; portanto, a contaminação por estes xenobióticos no ambiente não se limita ao período de plantio da soja, pois em todos os meses do ano, a terra, diga-se o ambiente, está sendo alvo da aplicação destes produtos.

Portanto, a relação de agrotóxicos empregados em todas essas culturas é, a rigor, bem maior, se comparada àquela investigada neste trabalho.

Impacto na microflora – Os estudos mostraram uma relação estreita entre o nível de contaminação de agrotóxicos e o impacto causado na comunidade fitoplanctônica, sobretudo em localidades mais próximas às fazendas sojicultoras.

Mais estudos serão necessários para examinar melhor a relação entre a presença de agrotóxicos e das algas *Oocystis lacustris*, que apareceram em números diferentes, em comparação com os demais táxons, visto que tratam-se de espécies de clorofíceas.

De acordo com os resultados apresentados neste estudo, pode-se afirmar que a qualidade da água do alto curso do Rio Preto encontra-se seriamente comprometida pelo uso intenso de agrotóxicos. O impacto na comunidade fitoplanctônica também foi evidenciado, pelo desenvolvimento anormal de uma espécie algal, em um dos pontos amostrais.

O presente trabalho serve como referência, tanto na proposição de mais estudos, como também pode representar a base para um programa de monitoramento ambiental. Tal programa poderá contribuir não só para a avaliação da qualidade da água e o entendimento da dinâmica do sistema, mas também para novas investigações, escolha de medidas de manejo e recuperação do ecossistema aquático.

Um dos grandes desafios na área de políticas públicas é harmonizar o desenvolvimento econômico com a preservação ambiental, de forma que a exploração dos recursos naturais não acarrete maiores danos ao ambiente e ao homem. Dessa forma, os recursos hídricos devem ser integrados a um planejamento regional, dentro do contexto holístico, unindo o conhecimento científico à ação do poder público, para sua utilização e manutenção.

Com base no que foi discutido, sugere-se:

- O estabelecimento de um programa de monitoramento ambiental em toda a extensão do Rio Preto e nos rios da bacia do rio Munim, pois há presença de outras monoculturas ao longo dos rios desta bacia;
- O desenvolvimento de novos estudos, a fim de subsidiar a política de regulamentação de agrotóxicos, devido à quase ausência de investigações sobre a contaminação de agrotóxicos em solos típicos do cerrado;
- A avaliação da legislação brasileira em relação aos agrotóxicos, considerada ainda omissa, no que tange à regulação para vários tipos de pesticidas, bem como seus produtos de degradação. Sabe-se que vários destes produtos apresentam potencial carcinogênico e teratogênico, não sendo definidos limites máximos para os teores destes em ambientes aquáticos. Outros compostos são ainda potencialmente tóxicos para a biota e, da mesma forma, os limites não são definidos na atual legislação;
- A condução de outros estudos, a fim de se obter resultados mais conclusivos a respeito da possibilidade desses danos e de previsão dos riscos ambientais;
- A elaboração de uma proposta de demarcação mais apropriada às explorações de monoculturas, em virtude do risco de se ter uma brutal expansão da área plantada, quer seja por qualquer monocultura, o que pode implicar em perdas de biodiversidade, com sérios riscos para o clima e para os ecossistemas aquáticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULLAH A. R. ; BAJET C. M. ; MATIN M. A.; NHAN D. D. ; SULAIMAN A. H. Ecotoxicology of pesticides in the tropical paddy field ecosystem. *Environ. Toxicol. Chem.*, v.16, 1997.
- ABIQUIM. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. Disponível em <<http://www.abiquim.org.br/conteudo.asp?pag=estat&princ=ain>>. Acesso em: 10/04/2008.
- ALCÂNTARA, E.H. Mapeamento da Cultura de Soja nos Municípios de Anapurus, Mata Roma, Brejo e Buriti – MA: Safras 1999/2000 e 2006/2007. Trabalho não publicado, Comunicação Pessoal, 2008.
- AMARANTE Jr., O.P. de; SANTOS, T.C.R. dos; RIBEIRO, M.L. Revisão das propriedades, usos e legislação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). *Caderno de Pesquisa, São Luis*, v.12, 2001.
- AMINOT, A.; CHAUSSEPIED, M. Manuel des analyses chimiques en milieu marin. Brest : CNEXO, 1983.
- ANAGNOSTIDIS, K, KOMÁREK, J. Modern approach to the classification system of cyanophytes. 3 - Oscillatoriales. *Archive of Hydrobiology Supplement, Algological Studies* 80(1-4): 327-472, Stuttgart, 1988.
- BALECH, E. Los Dinoflagelados del Atlántico Sudoccidental. Madrid, Instituto Español de Oceanografía (Publicaciones Especiales, n. 1), 1988.
- BARCELÓ, D.; HENNION, M-C. Trace Determination of Pesticides and their Degradation Products in Water. ELSEVIER SCIENCE B.V. Amsterdam, 1997.
- BAUMGÄRTNER, S. Measuring the diversity of what? And for what purpose? A conceptual comparison of ecological and economic measures of biodiversity. *Verhandlungen der Gesellschaft für Ökologie*, 2004.
- BARBOUR M. T.; STRIBLING, J. B.; KARR, J. R. Multimetric approach for establishing biocriteria and measuring biological condition. In: DAVIS, W. S.; SIMON, T. P. (Ed.). *Biological assesment and criteria: tools for water resource planning and decision-making*. Boca Raton: CRC Press, 1995.
- BELLINGER, B.J.; COCQUYT, C.; O'REILLY, C.M. Benthic diatoms as indicators of eutrophication in tropical streams. *Hydrobiologia*, v.573, 2006.
- BICKEL, Ulrike. Brasil: Expansão da Soja, Conflitos Sócio-Ecológicos e Segurança Alimentar. Faculdade de Agronomia. Tese de Mestrado em Agronomia Tropical. Universidade de Bonn, Alemanha, 2003.

BRASIL, Leis etc. (1989), A Lei Federal n.º 7 802, de 11/07/89, regulamentada pelo Decreto n.º 98 816, de 11/01/90. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 11 de julho de 1989.

_____, Leis etc. (1997), Política Nacional de Recursos Hídricos: Lei 9.433 de 8 de janeiro de 1997. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 9 de janeiro de 1997.

_____. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano. Brasília, 2006.

BRITO, N.M.; AMARANTE JR. O.P. de; ABAKERLI, R.; SANTOS, T.C.R. dos; RIBEIRO, M.L. Risco de contaminação de águas de agrotóxicos aplicados em plantações de eucaliptos e coqueiros: Análise preliminar. *Agrotóxicos Ver. Ecotoxicologia Meio Ambiente*, Curitiba, v.11, 2001.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp>> Acesso em: 10/04/2007.

CARVALHO, A.R.; SCHLITTLER, F.H.M.; TORNISIELO, V.L. Relações da Atividade Agropecuária com Parâmetros Físicos Químicos da Água. *Quím. Nova* vol.23 n.5 São Paulo, 2000.

CHAIM A. Tecnologia de aplicação de agrotóxicos: fatores que afetam a eficiência e o impacto ambiental. In: Silva CMMS e Fay EF. *Agrotóxicos e Ambiente*. Brasília: Embrapa, 2004.

CLEMENTS W.H. Integrating effects of contaminants across levels of biological organization. *J. Ecosy Stress and Rec* 2000.

CONAMA 357/05– Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº357, de 17 de março de 2005. Política Nacional de Recursos Hídricos: lei 9.433 de 8 de janeiro de 1997. Brasília, 2005.

COOPER C.M. Biological effects of agriculturally derived surface-water pollutants on aquatic systems – a review. *J. Environ Qual*, 1993.

DELGADO-NORIEGA, C., MUNIZ, K., ARAUJO, M.C., TRAVASSOS, R.K., NEUMANN-LEITÃO, S. Fluxos de nutrientes inorgânicos dissolvidos em um estuário tropical – Barra das Jangadas – PE, Brasil *Tropical Oceanography*, Recife, v.33, 2005.

DORES, E.F.G.C. Contaminação do Ambiente Aquático por Agrotóxicos. Estudo de Caso: Águas Usadas para Consumo Humano em Primavera do Leste, Mato Grosso. *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 1, 27-36, 2001.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de pesquisa Agropecuária. Mapa Exploratório-Reconhecimento de solos do Estado do Maranhão. Embrapa/Sudene, 1986.

_____. Empresa Brasileira de pesquisa Agropecuária. Sistemas de Produção. Tecnologias de Produção de Soja – Região Central do Brasil. 2003.

_____. Empresa Brasileira de pesquisa Agropecuária. Sistemas de Produção. Tecnologias de Produção de Soja – Região Central do Brasil. 2005.

EPA. Environmental Protection Agency. Nutrient criteria technical guidance manual: estuarine and coastal marine waters, Office of Water, United States Environmental Protection Agency: Washington, 2001.

ESTEVEZ, F. A. Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro : Interciência , 1998.

FEARNSIDE, P. M.; FERRAZ, J. A conservation gap analysis of Brazil's Amazonian vegetation. *Conservation Biology*, v. 9, n.5, 1995.

FEARNSIDE, P. M.; FERRAZ, J. Soybean cultivation as a threat to the environment in Brazil. *Environmental Conservation*, v. 28, n. 1, 2001.

FIGUEIREDO, D.M. Padrões limnológicos e do fitoplâncton nas fases de enchimento e estabilização dos reservatórios do APM Manso e AHE Jauru (Mato Grosso) (Tese doutorado). UFSCar : São Carlos, 2008.

GASPAR, S.M.F.S.; NUNES, G.S.; PINHEIRO, C.U.B.; AMARANTE JÚNIOR, O.P. Avaliação de Risco de Pesticidas Aplicados no Município de Arari, Maranhão, Brasil: Base Para Programa de Controle Ambiental do Rio Mearim. *Revista Ecotoxicologia e meio ambiente*, v. 15, p. 43-54. Curitiba, 2005.

GORING, C.A.I.; LASKOVOSKI, D.A.; HAMAKER, J.W.; MEIKLE, R.W. Principles of pesticides degradation in soil. In: Haque, R.Freed, V.H. *Environment Dynamics od Pesticides*, New York: Plenum Press, v.67, 1975.

HILDEBRANDT, A.; GUILLAMÓN, M.; LACORTE, S.; TAULER, R.; BARCELÓ, D. Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Rev. Water Research*. Elsevier, 2008.

HOWARTH, R.W. Nutrient limitation of net primary production in marine ecosystems. *Annual Reviews of Ecology*. 1988.

IBAÑEZ, M.S.R.; CAVALCANTI, P.R.S.; COSTA NETO, J.P.; BARBIERI, R.; PONTES, J.P.; SANTANA, S.C.C.; SERRA, C.L.M.; NAKAMOTO, N.; MITAMURA, O. Limnological characteristics of three aquatic systems of the pré-amazonian floodplain, Baixada Maranhense (Maranhão, Brazil) 2000. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 2000.

IBGE-SIDRA - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - Sistema IBGE de Recuperação Automática. Produção Agrícola Municipal. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/pesquisas/pam/default.asp>. Acesso em:04/11/2007

ISENSEE, A.R. Movement of herbicides in terrestrial and aquatic environments. In: Pimentel, D. CRC Handbook of pest management in agriculture v. 1, 2 ed., Boca Raton: CRC Press, 1991.

JARVIE, H.P.; LYCETT, E.; NEAL, C. ; LOVE, A. Patterns in nutrient concentrations and biological quality indices across the upper Thames river basin, UK. *Science of the Total Environment*, v.283, 2002.

KAMRIN, M.A. Pesticides Profile: Toxicity, Environmental Impact and Fate. New York : Lewis, 1997.

KLINK, C. A.; MOREIRA, A. G.; SOLBRIG, O. T. Ecological impacts of agricultural development in Brazilian cerrados. p. 259-282. In: YOUNG, M. D.; SOLBRIG, O. T. (Eds.). *The World's Savannas: Economic Driving Forces, Ecological Constraints, and Policy Options for Sustainable Land Use. Man and the Biosphere Series.* Paris, França: UNESCO, 1993.

KLOSOWSKI, E.S.; GALVANI, E. Estimativas de Evapotranspiração Potencial para a Região de Maringá: Estudo Comparativo entre os Métodos do Tanque Classe "A", Thornthwaite, Camargo E Penman Simplificado. In: *Revista UNIMAR* 19(4):1113-1124, 1997.

LAVORENTI, A. Comportamento dos herbicidas no meio ambiente. In: *WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO.* Campinas, 1996.

LEWIS, W.M. A compositional, phytogeographical and elementary structural analysis of the phytoplankton in a tropical lake. *J.Ecol.*, 66:213-226. 1978.

LIMA, W.P. Princípios de Hidrologia Florestal para o manejo de bacias hidrográficas. São Paulo: Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 1986.

MALOSCHIK, E.; ERNST, A.; HEGEDUS, G.; DARVAS, B.; SZÉKÁCS, A. Monitoring water-polluting pesticides in Hungary. *Microchemical Journal* 85 (2007) 88–97. Elsevier, 2006.

MARGALEF, R. Temporal sucession and spatial heterogeneity in phytoplankton. In: BUZZATI-TRAVERSO, A. A. (Ed.). *Perspectives in Marine Biology.* Berkeley: Universidade California Press, 1958.

MIRANDA, Manoel Albino de et al.. Soja. In: FAHL et al. (Ed.) *Instruções agrícolas para as principais culturas econômicas.* Campinas: Instituto Agrônômico, (Boletim, 200), 1998.

MOSCA, A.A.O. Caracterização hidrológica de duas microbacias visando a identificação de indicadores hidrológicos para o monitoramento ambiental do manejo de florestas plantadas. 2003. Tese (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ/USP), Piracicaba, SP, 2003.

MOTA, M.M.; SILVA, D.M.; VEIGA, L.B.E.; FARIA, M.V.C. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. *Cad. Saúde Pública* 22(11):2391-2399. Rio de Janeiro, 2006.

NUNES, G.S. Métodos imunquímicos para análise de contaminantes ambientais: conceitos, estado da arte e perspectivas. Q. Nova, vol.28, p.462 – 471, 2005.

NUNES, G. S.; Toscano, I. A.; Barceló, D.; Trends in Anal. Chem. 1998.

NUNES, G.S., SANTOS, T.C.R. Agrotóxicos e impactos ambientais. [Apostila do Curso de Especialização em Gestão Ambiental nas Empresas], 2002

ODUM, E. P. Fundamentos de ecologia. 7.ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

OPAS/OMS. Organização Pan-Americana as Saúde/Organização Mundial da Saúde. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. MANUAL DE VIGILANCIA DA SAUDE E DE POPULAÇÕES EXPOSTAS A AGROTÓXICOS. Brasília, 1996.

ORTEGA, E., Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos: A soja no Brasil: modelos de produção, custos, lucros, externalidades, sustentabilidade e políticas públicas. Campinas, 2003.

PIELOU, E. C. The measure of diversity in different types of biological collections. Journal of Theoretical Biology, 1966.

PINHEIRO,K.S.F.; SOUSA,C.J.S.; MENEZES,R.H.N. Caracterização espaço-temporal da precipitação efetiva e do índice de aridez na bacia hidrográfica do Riacho da Boa Hora, Urbano Santos-MA. Anais XII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, Goiânia, Brasil, 2005.

RATTER, J. A.; RIBEIRO, J. F.; RIBEIRO, S. The Brazilian cerrado vegetation and threats to its biodiversity. Annals of Botany, v. 80, n.3, 1997.

RESH, V. H.; JACKSON, J. K. Rapid assesment approaches to biomonitoring using benthic macroinvertebrates. In: ROSENBERG, D. M.; RESH, V. H. (Ed.). Freshwater biomonitoring and benthic macroinvertebrates. New York: Chapman and Hall, 1993.

ROSENBERG, D. M.; RESH, V. H. Freshwater biomonitoring and benthic macroinvertebrates. New York: Chapman & Hall, 1993.

SANTOS, T.C.R. dos, BARCELÓ J.C. Determination of herbicides, their transformation products and clofibric acid using on-line solid phase extraction followed by liquid chromatography with diode array ant atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometric detection. Journal of Chromatrography A., Amsterdã, v.879, 2000.

ROUND, F. E., CRAWFORD, R. M., MANN, D. G. The diatoms: biology & morphology of the genera. New York. Cambridge University Press, 1992.

SEMA - Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Naturais - Proposta para implantação do comitê da bacia hidrográfica do rio Munim - volume i: estratégias de divulgação, mobilização e sensibilização social - relatório técnico - cpmrt 015/06 – janeiro 2006.

SHANNON, C. E. A mathematical theory of communication. *Bulletin of System Technology Journal*, v. 27, 1948.

SIA-ANVISA – Sistema de Informações sobre Agrotóxicos – Disponível em: http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm_pesquisa_ingrediente.asp. Acesso em: 04/11/2007

SILVA, Celso Luiz da. Análise da vulnerabilidade ambiental aos principais agrotóxicos recomendados para os sistemas de produção de algodão, arroz, café, cana-de-açúcar, citros, milho e soja. Campinas, SP, 2004.

SILVEIRA, M.P. Aplicação do biomonitoramento para avaliação da qualidade da água em rios. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004.

SPERLING, E.V.; JARDIM, F.A., GRANDCHAMP, C. Qualidade da água durante a formação de lagos profundos em cavas de mineração: estudo de caso do lago de Águas Claras-MG. *Revista de Engenharia Sanitária Ambiental*, Rio de Janeiro, v.9, 2004.

THORNTON, C. W. An approach toward a rational classification of climate. *Geography Review.*, v. 38, 1948.

THRONSEN, J. Preservation and storage: Monographs on oceanographic methodology. In: SOURNIA, A. 6.ed. *Phytoplankton manual*. Norwich: Unesco, 1978.

TOMAS, C. R. Identifying marine phytoplankton. San Diego: Academic Press, 1997.

TOMLIN, C.(Ed.). *The Pesticide Manual*, 10th ed. Crop Protection Publication and Royal Chemical Society, 1994.

TURNER, R. E. et al. Fluctuating silicate:nitrate ratios and coastal plankton food webs. *PNAS: Proceedings of the National Academy of Sciences*. Vol. 95, Issue 22, 13048-13051, October 27, 1998.

UTERMÖHL, H. Zur Vervollkommung der quantitativen phytoplankton. *Mitt. Int. Verein. Limnol.* 1958

VALENTIN, J. L., MACEDO-SAIDAH, F. E., TENENBAUM, D. R., SILVA, N. M. L. A diversidade específica para a Análise das sucessões fitoplanctônicas. Aplicação ao ecossistema da ressurgência de Cabo Frio (RJ). *Nerítica*, Curitiba, v.6, 1991.

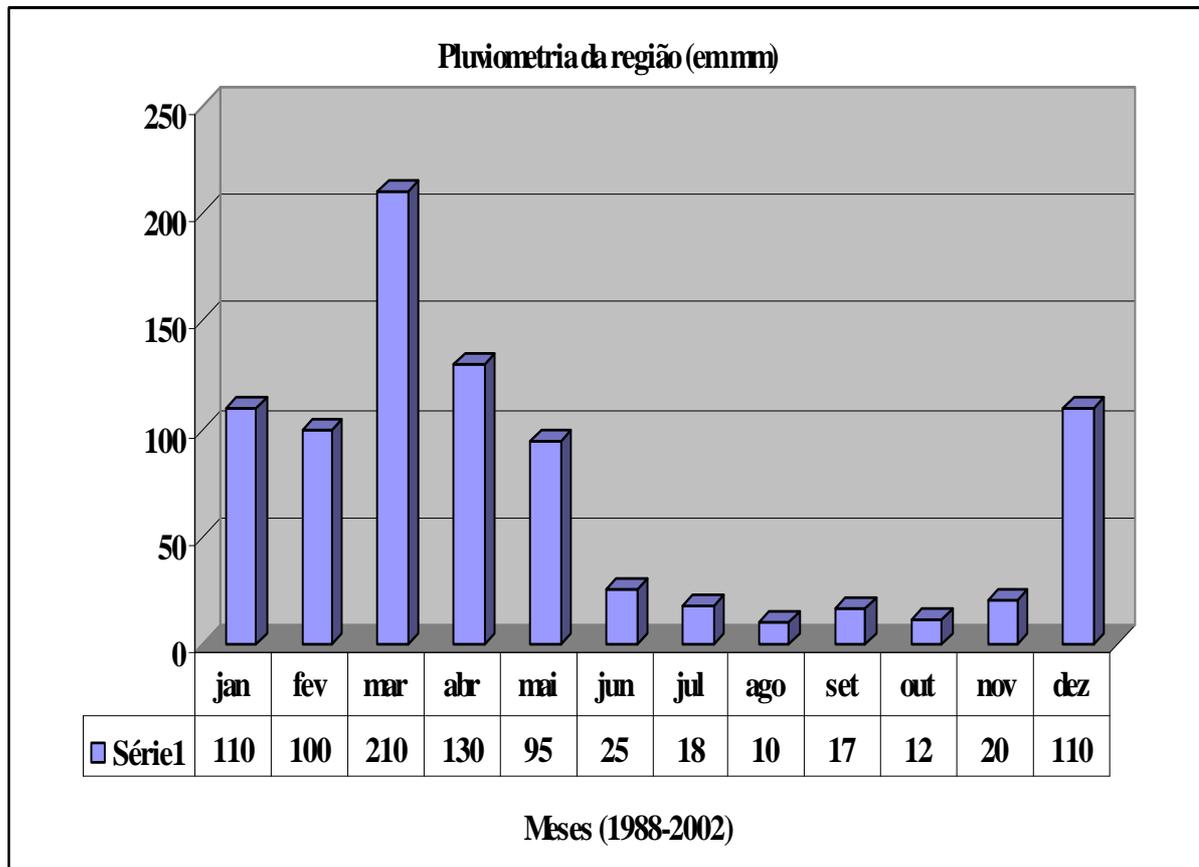
VALENTIN, J. L. *Ecologia Numérica*. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

VEIGA, M.M. Agrotóxicos: eficiência econômica e injustiça social. *Ver. Ciência & Saúde Coletiva*, 12(1):145-152, 2007.

WAISSMANN, William. Agrotóxicos e doenças não transmissíveis *Ciências da saúde coletiva* vol.12 no.1 Rio de Janeiro Jan./Mar. 2007.

ANEXOS

ANEXO A - Valores de precipitação pluviométrica mensal (mm) para a microrregião de Chapadinha

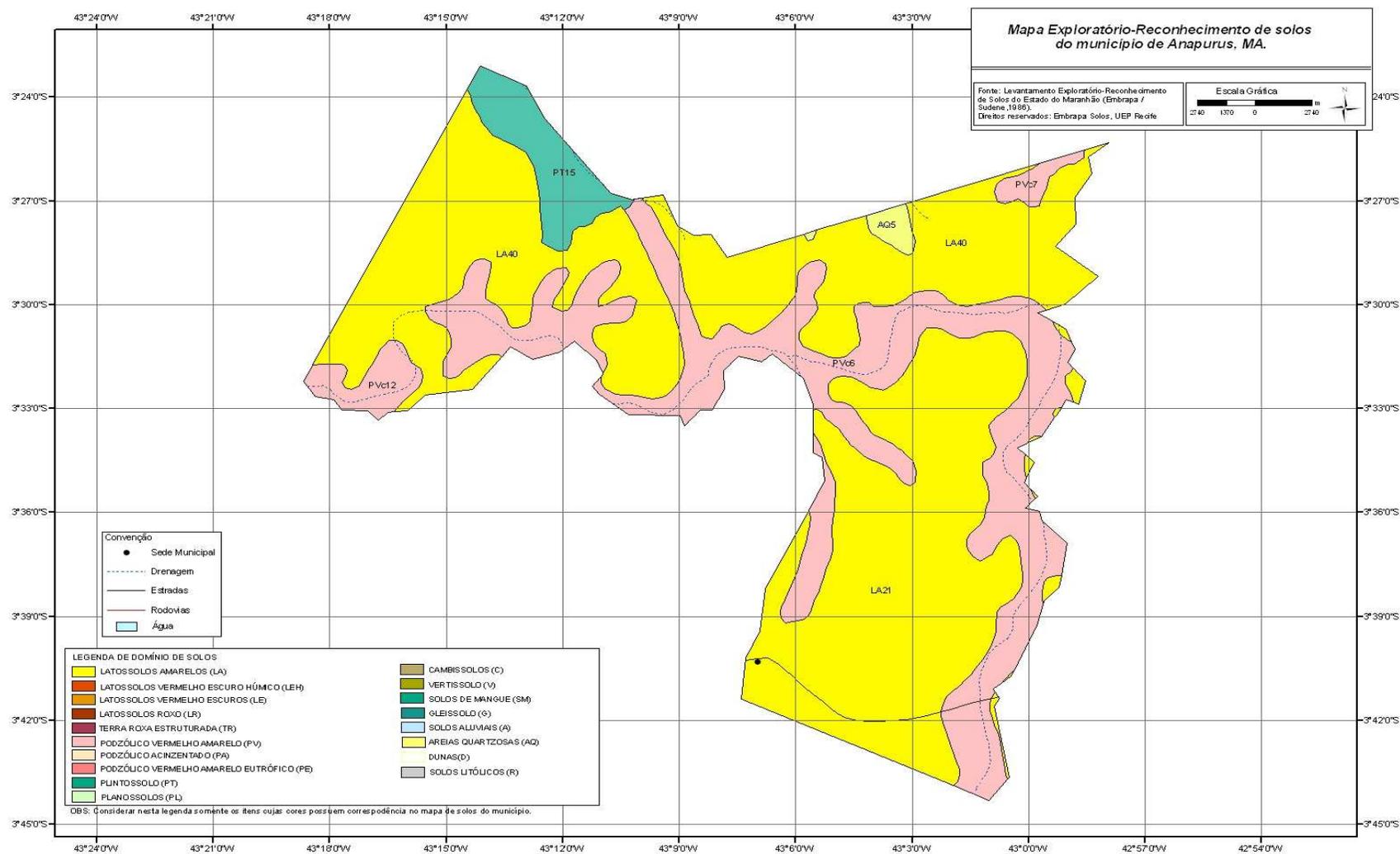


Fonte: Pinheiro *et al.* (2005) (adaptado).

ANEXO B – Tabela de propriedades físico-químicas de alguns agrotóxicos

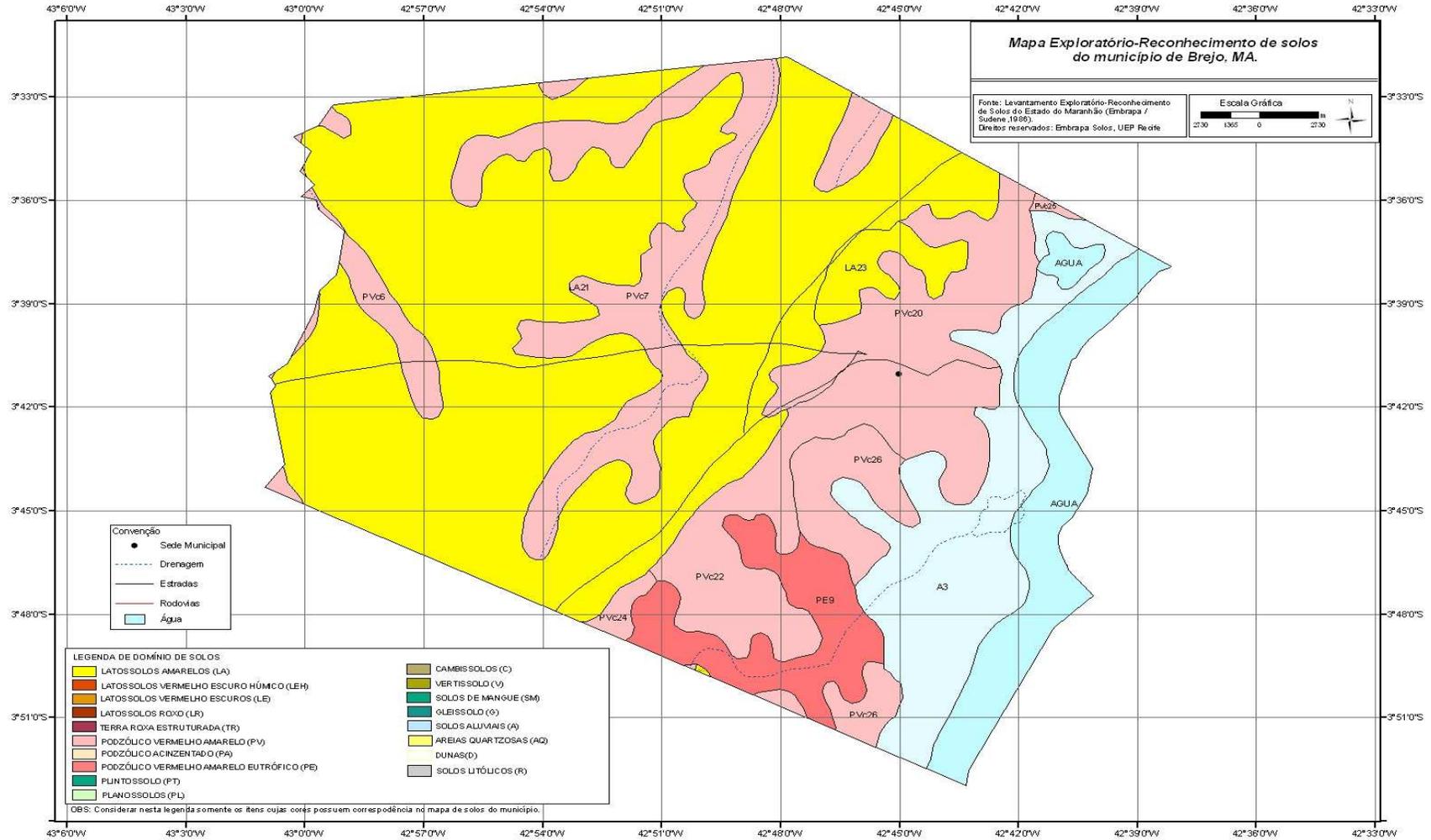
Nome comercial	Classe	Ingrediente ativo	Formula bruta (1)	Peso molecular (1) g mol^{-1}	Pressão de vapor (Pa) / $^{\circ}\text{C}$ (1)	Sw (Solubilidade em água) / $^{\circ}\text{C}$ (1) mg L^{-1}	Koc (5) $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	GUS (5) index	$t_{1/2}$ (5) em dias	Class Toxic ANVISA (3)	Acute oral LD_{50} for rats (1) mg/kg
2-4-D	Herbicida	2,4-D/ 2,4-D	$\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$	221.0	0,011 / 20	311 (pH 1) / 25	39 (pH 5)	1,27 TL	8	I	639-764
Cipermetrina	Inseticida	Cipermetrina/ cypermethrin	$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_3$	416.3	2.30 E-07 / 20	0,004 (pH 7)	100000	ND em (5)	30	II	250-4150
Laço	Herbicida	Alacloro/ alachlor	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2$	269.8	0.0029	242 / 25	120	2,40 TL	18	III	930-1200
Lannate	Inseticida/Acaricida	Metomil/ methomyl	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	162.2	0,00665 / 25	57.900 / 25	72	ND em (5)	30	I	17-24
Gramoxone	Herbicida	Dicloreto de paraquate/ paraquat	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$	257.2	< 0,0001	700.000 / 20	< 1000.000	ND em (5)	1000	I	157
Tamaron	Inseticida/Acaricida	Metamidofós/ methamidophos	$\text{C}_2\text{H}_8\text{NO}_2\text{PS}$	141.1	0,0047 / 25	>200.000	1.7	1,56 IL	2.6	I	20
Lorsban	Inseticida/Acaricida	Clorpirifós/ chlorpyrifos	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{PS}$	350.6	0,0027 / 25	1,4 / 25	4981	2,57 TL	94	II	135-153
Thiram	Fungicida	Tiram/ thiram	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$	240.4	0,0023 / 25	18 / 25	3.4	4,72 PL	23	II	1800
Legenda											
1	Tomlin, 1994.										
3	SIA-ANVISA, 2007										
5	Barceló, 1997										
6	TL - transient leacher; IL - improbable leacher; PL - potential leacher										
7	NL - não lixívia; I - intermediário; L - lixívia										
8	ND - Não disponível em										

ANEXO C – Mapa de reconhecimento de solos do município de Anapurus/MA



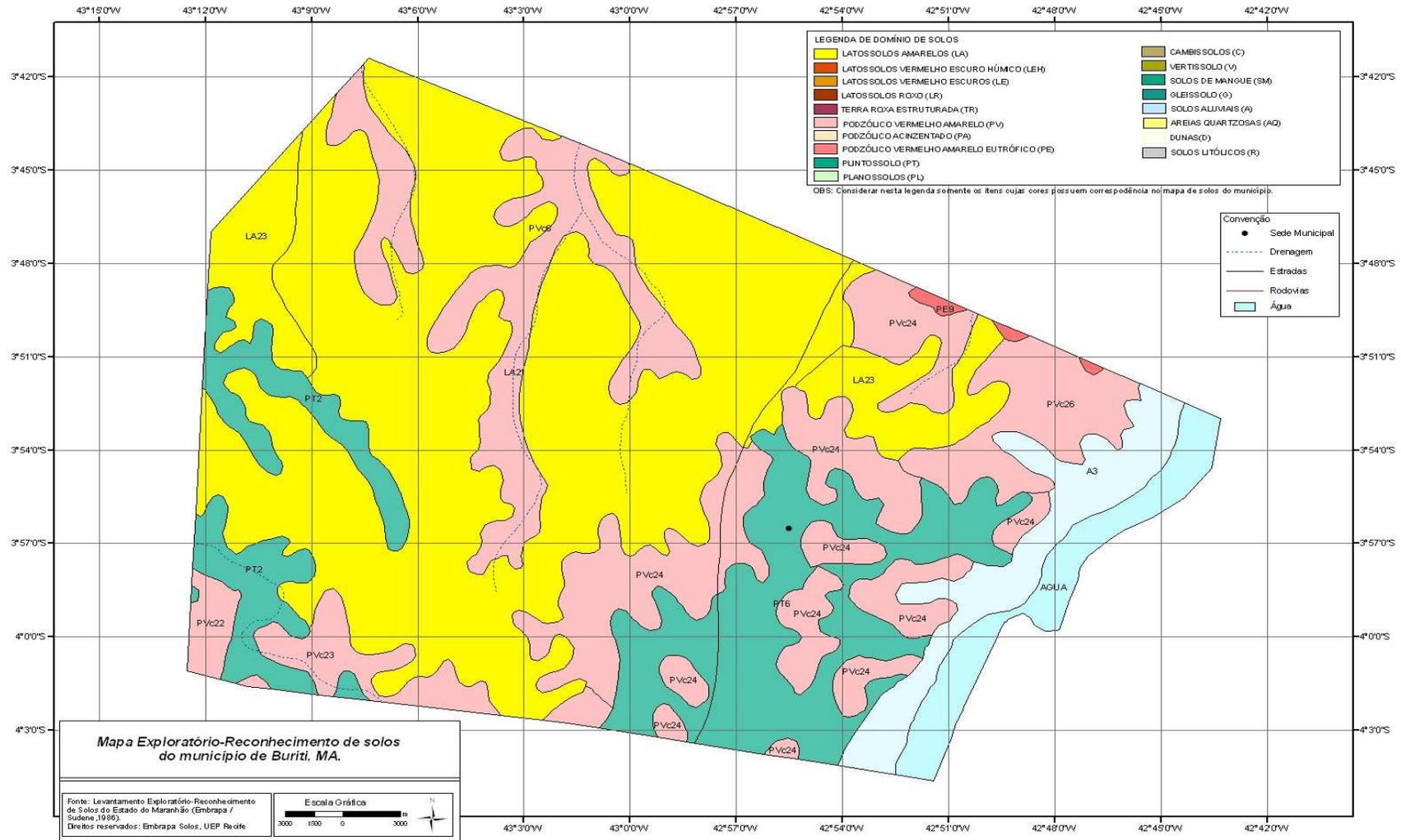
Fonte: Levantamento Exploratório. Reconhecimento de solos do Maranhão. Embrapa, 1986.

ANEXO D – Mapa de reconhecimento de solos do município de Brejo/MA



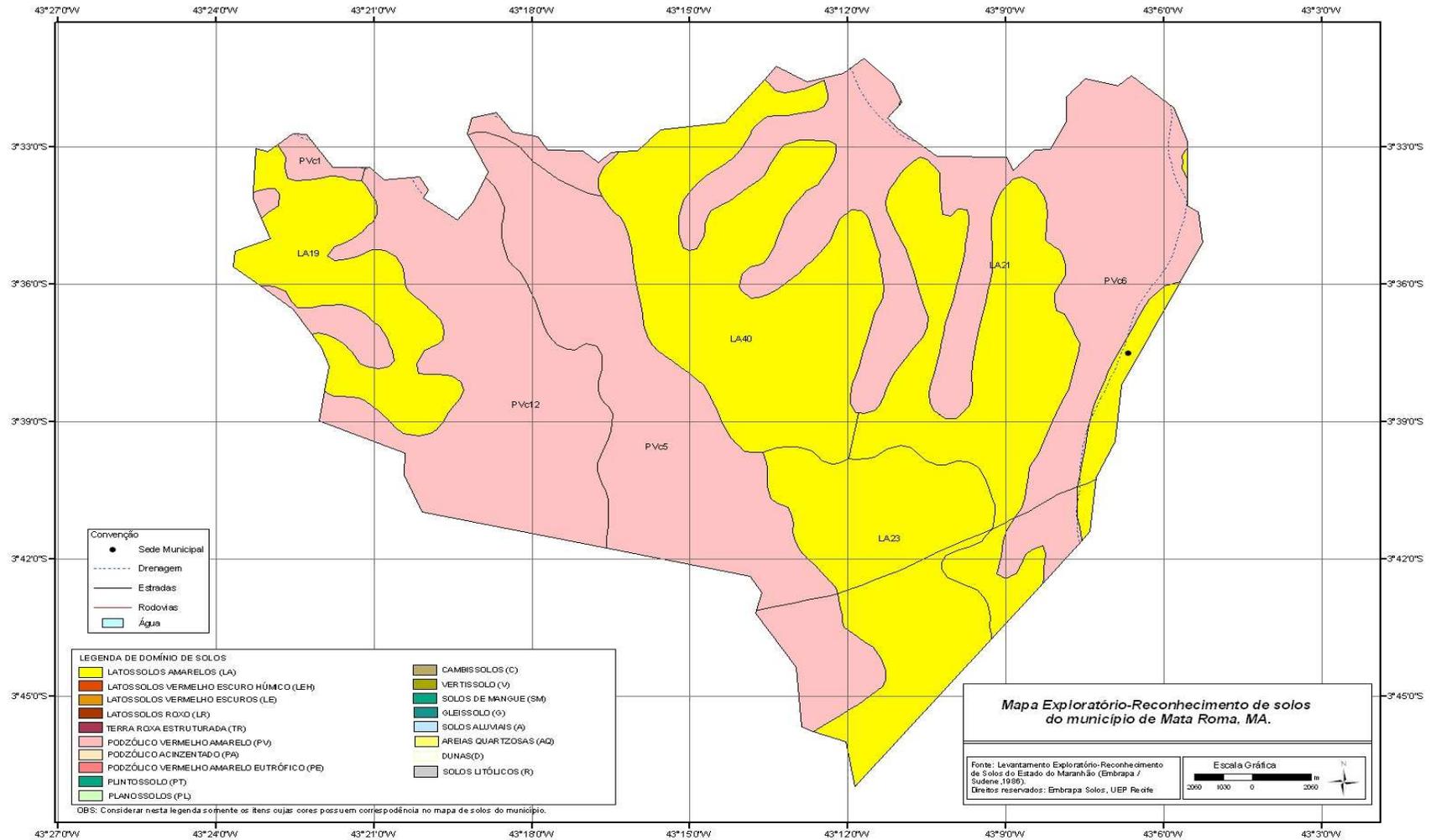
Fonte: Levantamento Exploratório. Reconhecimento de solos do Maranhão. Embrapa, 1986.

ANEXO E – Mapa de reconhecimento de solos do município de Buriti/MA



Fonte: Levantamento Exploratório. Reconhecimento de solos do Maranhão. Embrapa, 1986.

ANEXO F – Mapa de reconhecimento de solos do município de Mata Roma/MA



Fonte: Levantamento Exploratório. Reconhecimento de solos do Maranhão. Embrapa, 1986.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Número de células fitoplanctônicas nos pontos RP2, RP3 e RP4, nas quatro campanhas de amostragem

ESPÉCIES	Campanhas de amostragem											
	1ª em 02 dez. 2007			2ª em 27 jan. 2008			3ª em 30 mar.2008			4ª em 01 jun. 2008		
	Pontos de amostragem											
	1 RP2	1RP3	1RP4	2 RP2	2 RP3	2 RP4	3 RP2	3 RP3	3 RP4	4 RP2	4 RP3	4 RP4
CHLOROPHYTA												
<i>Bambusina brebissonii</i>					1	4			2	2	1	
<i>Closterium sp.</i>	1								1			1
<i>Closterium lunula</i>												
<i>Cosmarium sp.</i>	2	4	1	1	1			2		2		
<i>Desmidiium grevillii</i>					1							
<i>Disctyosphaerium ehrenbergianum</i>				5							5	
<i>Euastrum laticeps</i>					1							
<i>Hyalotheca indica</i>												
<i>Kirchneriella lunaris</i>			3						10			
<i>Micrasteria pinatfida</i>					1							
<i>Oocystis lacustris</i>	140	108	35	213						303		42
<i>Scenedesmus ecomis</i>	2				1	1						
<i>Scenedesmus quadricauda</i>				1	1	2						2
<i>Spondylosum sp.</i>											5	
<i>Staurastrum sp.</i>			2		5					1		
<i>Staurastrum rotula</i>				1								
<i>Oedogonium sp.</i>		1	1	2		2					1	
BACILLARIOPHYTA												
<i>Amphora sp.</i>			2		2	2		3			1	
<i>Actinocyclus sp.</i>	1			1								
<i>Entomoneis alata</i>					2							
<i>Coscinodiscus centralis</i>	2					2	3					
<i>Cyclotella styllorum</i>		3							1			
<i>Eunotia sp¹</i>		11	8		7		1					2
<i>Eunotia sp²</i>						1			1			
<i>Eunotia monodom</i>				2	8				5		2	4
<i>Eunotia sp³</i>								2				
<i>Fragillaria sp.</i>			5									
<i>Frustulia rhomboides</i>	2	4			4	8	2	2		1	2	1
<i>Gomphonema sp.</i>					3						5	1
<i>Melosira moniliformis</i>		18		7	6							2
<i>Navicula sp¹</i>	3	3	6	8		5		1	2	1		
<i>Nitzschia sp.</i>	1											
<i>N. sigma scalpelliformis</i>												
<i>Pleurotaenium sp.</i>				2								
<i>Pinnularia sp.</i>	3	4	4	2		5	2					
<i>Suirella sp.</i>		3		3	6			2			1	
<i>Terpsinoe musica</i>							2					
<i>Navicula sp²</i>				5	11	4		3	2	5	7	3
EUGLENOPHYTA												
<i>Euglena proxima</i>						4						
<i>Trachelomonas armata</i>		1			1							
PIRROPHYTA					4	1			2			
<i>Protoperidinium sp.</i>												
CIANOPHYTA												
<i>Merismopedia sp.</i>			8									
<i>Oscillatoria sp.</i>				1		1						
soma espécies												
	157	160	75	254	66	42	10	15	26	315	30	58

APÊNDICE B – Valores das variáveis abióticas (hidrológicas), bióticas e teores de agrotóxicos, nas quatro campanhas de amostragem, nos pontos RP2, RP3 e RP4

TABELA DE ANÁLISE DAS VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS E BIOLÓGICAS NO RIO PRETO NOS PONTOS AMOSTRAIS, NAS QUATRO CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM														
		1ª camp. 02/12/2007			2ª camp. 27/01/2008			3ª camp. 30/03/2008			4ª camp. 01/06/2008			
		1RP2	1RP3	1RP4	2RP2	2RP3	2RP4	3RP2	3RP3	3RP4	4RP2	4RP3	4RP4	
	HORA COLETA	09:40	13:15	16:20	09:13	10:30	12:10	08:50	10:55	12:10	16:17	18:10	12:37	
Variáveis físico-químicas	TEMP. °C	AR	32.6	30.8	34.0	30.6	30.5	30.5	30.1	29.6	32.7	34.3	31.6	33.5
		AGUA	29.5	28.6	30.9	29.1	27.6	29.7	27.2	27.7	29.8	31.5	31.0	30.2
	pH	5.10	5.45	5.18	4.86	5.15	4.82	5.31	5.24	5.00	5.22	5.01	4.73	
	OD (mg.L ⁻¹ O ₂)	4.30	7.10	5.50	6.50	6.70	6.20	8.50	8.30	8.20	7.40	7.50	7.60	
	CONDUTIVIDADE (µS)	44.0	41.2	45.2	46.6	48.1	52.1	61.6	45.4	48.1	44.5	35.6	43.4	
	TDS (mg.L ⁻¹)	21.5	19.9	27.3	21.3	22.2	24.4	28.7	20.3	20.9	23.4	18.6	22.8	
	TURBIDEZ(NTU)	7.33	70.70	25.10	6.13	27.4	32.0	5.68	16.8	43.4	5.6	12.4	23.8	
	NITROGENIO (NO ₃) ⁻ (mg.L ⁻¹)	0.304	0.046	0.044	0.155	0.181	0.152	0.106	0.060	0.263	0.066	0.040	0.035	
	FOSFORO (PO ₄) ³⁻ (mg.L ⁻¹)	0.014	0.036	0.019	0.149	0.161	0.184	0.010	0.015	0.031	0.010	0.010	0.010	
	NITROGENIO:FÓSFORO [(NO ₃) ⁻ :(PO ₄) ³⁻]	21.7	1.3	2.3	1.0	1.1	0.8	10.6	4.0	8.5	6.6	4.0	3.5	
Variáveis biológicas	DENSID.FITOPLANCTONICA (cel.L ⁻¹)	217054	221201	103688	351157	91245	58065	13825	20738	35945	435490	41475	80185	
	DE RIQUEZA - MARGALEF	1.78	1.97	2.32	2.53	4.30	3.48	1.74	2.22	2.46	1.04	2.65	1.97	
	DE EQUITABILIDADE - PIELOU	0.25	0.53	0.75	0.30	0.80	0.92	0.97	0.98	0.84	0.11	0.89	0.51	
	DE DIVERSIDADE - SHANNON	0.57	1.26	1.81	0.82	2.37	2.43	1.56	1.90	1.85	0.22	2.05	1.13	
Análise Pesticidas	ALACLOR µg.L ⁻¹	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	ALDRIN µg.L ⁻¹	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.500	N.D.	N.D.	
	2,4-D µg.L ⁻¹	0.130	0.005	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	2,4,5-T µg.L ⁻¹	0.400	0.008	0.011	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	CLORPIRIFÓS µg.L ⁻¹	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.50	0.05	N.D.	N.D.	0.350	0.350	
	CLORPIRIFÓS-OXON µg.L ⁻¹	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.20	1.50	N.D.	N.D.	0.200	0.400	
	CARBENDAZIM µg.L ⁻¹	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	CIPERMETRINA µg.L ⁻¹	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	MONOCROTOFÓS µg.L ⁻¹	N.D.	N.D.	N.D.	0.25	0.15	0.35	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	METAMIDOFÓS µg.L ⁻¹	6.500	N.D.	N.D.	0.23	0.08	N.D.	0.15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	PARAQUAT µg.L ⁻¹	0.250	N.D.	N.D.	N.D.	0.33	0.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	THIRAM µg.L ⁻¹	N.D.	N.D.	7.500	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.000	N.D.	
CARBOFURAN µg.L ⁻¹	0.025	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		

Legenda: N.D. - não detectado

APÊNDICE C - Foto do segundo ponto de amostragem no Rio Preto - RP2, coordenadas: S 3°51'47,70" e O 43° 02'46,14", localidade de Engenho Velho, Buriti –MA



APÊNDICE D – Foto do terceiro ponto de amostragem no Rio Preto - RP3, coordenadas: S 3°43'19,98" e O 43°00'40,32", localidade de Sapucaia, Buriti –MA



APÊNDICE E – Foto do quarto de ponto de amostragem no Rio Preto - RP4, coordenadas: S 3°31'34,98" e O 43°02'53,46", localidade de Angical , Anapurus-MA



APÊNDICE F – Foto do extrato herbáceo no entorno da região produtora de soja, coordenadas: S 03°46.427' e O 43°13.085', em 04/10/2007



APÊNDICE G – Foto da terra limpa, preparada para o plantio da soja, coordenadas: S 03°47.184' e O 43°10.046', no dia 04/10/2007



APÊNDICE H – Foto da cultura consorciada do milho, coordenadas: S 3°54'51.20" e O 42°57'8.20" – Fazenda São Bernardo, em 01/06/2008



APÊNDICE I – Foto da cultura da soja, coordenadas: S 3°45'20.20"S e O 42°58'19.65", em 01/06/2008



APÊNDICE J – Foto da cultura consorciada do arroz, coordenadas: S 3°55'47.20" e O 42°56'25.70" – Fazenda Nova Esperança, em 01/06/2008

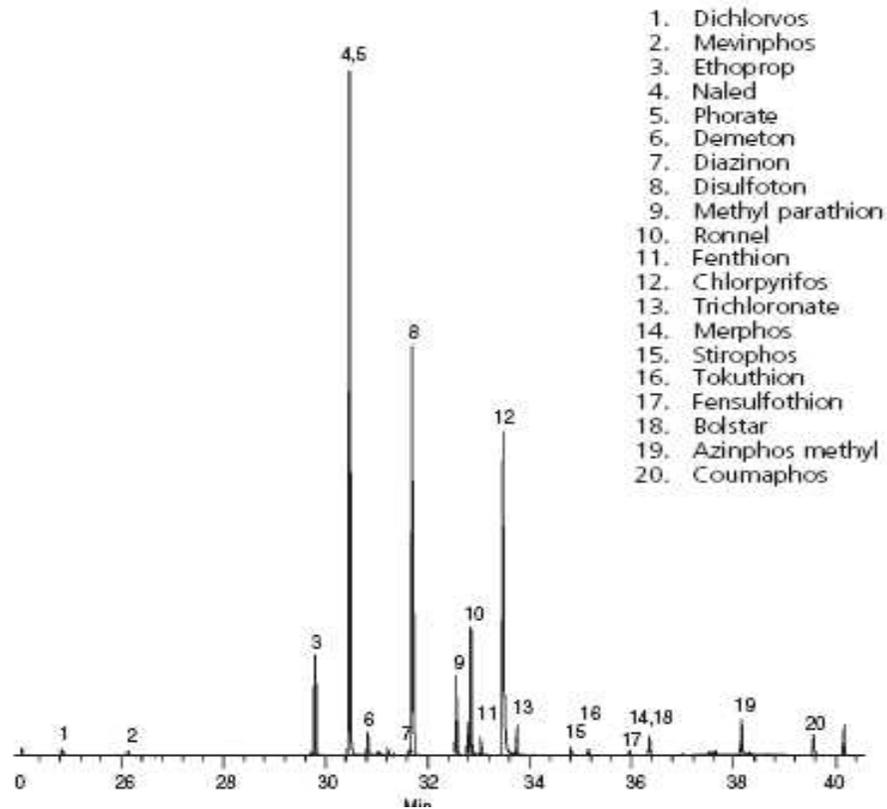


APÊNDICE L - Foto-satélite (Google) – região: Chapadinha, Mata Roma, Anapurus, Brejo e Buriti. Fazendas produtoras e pontos de amostragem



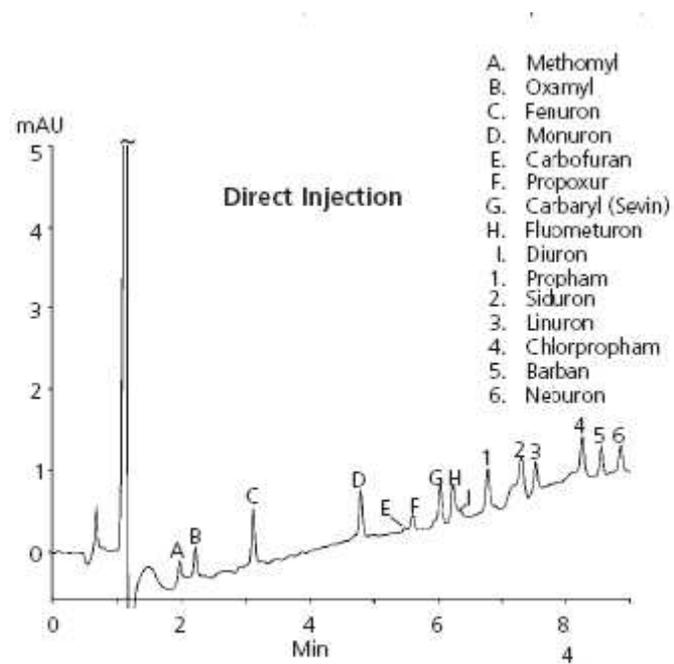
Legenda: Coordenadas (GPS) representadas por: balão azul – caminho percorrido ao longo da estrada do telegrafo e da foz do Rio Preto até a localidade de Angical. Municípios de Chapadinha, Mata Roma, Anapurus, Brejo e Buriti. Balão vermelhos: pontos de amostragem e fazendas de soja. Balão amarelo: demarcadores da região em estudo.

APÊNDICE M - Cromatograma SPME-GC-MS para agrotóxicos organofosforados



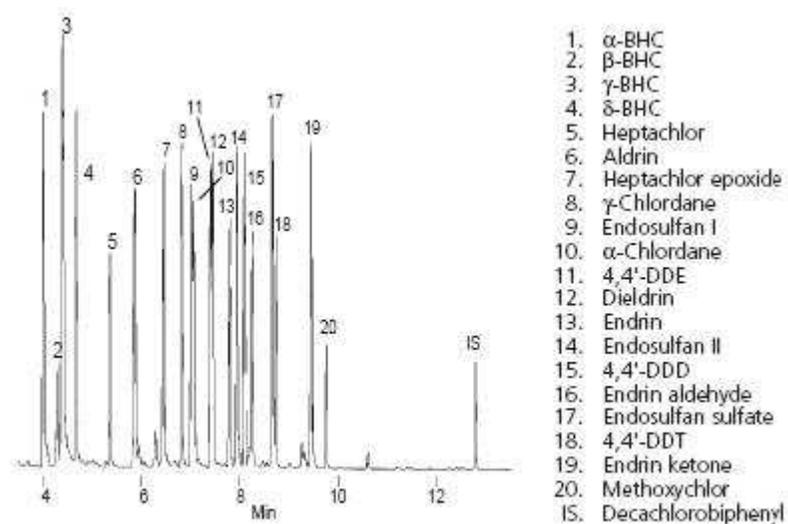
Condições cromatográficas: 5 mL in a 30 mL vial exposed do 4 mol/L NaCl pH 2; SPME fiber: 85µm polyacrylate; extraction: immersion, 4 h, rapid stirring; desorption: 5 min, 310°C; chromatographic column: crosslinked 5% phenyl methyl silicon, 30m, 0.25 mm ID, 0.25 µm film; oven: 35°C (30 min) to 300°C at 10°C/min, hold 5 min; He flow: 1 mL/min; detection: MS (EM voltage relative: + 700 V), single ion monitoring.

APÊNDICE N - Cromatograma para agrotóxicos dos tipos carbamato e uréia



Condições cromatográficas: Sample: distilled water fortifies with 8ng/mL of each analyte (except: 100ng/mL carbofuron, 80ng/mL propoxur, 20ng/mL carbaryl); Direct Injection: 25µL sample; Column: SUPELCOSIL™ LC-8, 15cm x 4.6mm ID, 5µm particles; Mobile Phase: acetonitrile:water (18:82 to 65:35 in 9 min, hold 3 min); Flow Rate: 2.0mL/min; Temp.: 35°C; Detection: UV, 240nm

APÊNDICE O - Cromatograma para agrotóxicos do tipo organoclorado



Condições cromatográficas: SPME: 100 μ m PDMS phase fiber; chromatographic column: SBP-5 or SBP-608, 15m, 0.20 mm ID, 0.20 μ m film; oven: 120°C (1 min) to 160°C at 28°C/min, then to 280°C at 10°C/min; carrier gas: He (35 cm/s set at 120°C); detection: ECD at 300°C; injection: splitless - closed 3 min at 260°C.