

DINÂMICA DA CONTAMINAÇÃO POR DIURON NA BACIA HIDROGRÁFICA DO CÓRREGO RICO, JABOTICABAL, SP

Ivana Maria de Araújo Furtado¹ & Luiz Augusto do Amaral² Rafaela Pereira³ e Brisa Maria Fregonesi⁴

RESUMO: A utilização de aditivos agrícolas consiste numa das principais formas de impactos que afetam os mananciais uma vez que estes compostos podem permanecer no ambiente por tempo suficiente para afetar ecossistemas não-alvos. Perante tais implicações, este trabalho teve como proposta validar um método para análise de diuron, principal herbicida utilizado na cultura de cana-de-açúcar, em água de rio e potável, e aplicar o método validado para o estudo do Córrego Rico e da água de abastecimento do município de Jaboticabal, SP. Foram realizadas quatro coletas entre agosto/06 e novembro/06 ao longo do Córrego Rico em pontos localizados entre a nascente e a captação de água para abastecimento, assim como da água da saída da Estação de Tratamento de Água. Os resultados mostraram a presença do analito estudado nas amostras referentes à coleta de agosto/06 em níveis onde o método não pode efetuar análise quantitativa apenas qualitativa. Nas demais coletas se pode afirmar que diuron não foi detectado em concentração acima de $1,55 \mu\text{g L}^{-1}$ para água de rio e de $1,28 \mu\text{g L}^{-1}$ para água potável. Tais encontros justificam o aprimoramento do método e a continuidade do monitoramento para contribuir para o entendimento do impacto ambiental da cultura da cana-de-açúcar.

ABSTRACT: The agricultural additive use consists of one of the main forms of impacts that affect the sources a time that these composites can remain in the environment for time enough to affect ecosystems not-targets. This work had as objective to validate a method for analysis of diuron, main herbicide used in the culture of sugar cane, in water of potable river and to apply the method validated for the study of the Córrego Rico river and the water of supplying of the city of Jaboticabal, SP. Four collections between august/06 and november/06 throughout the Córrego Rico river in points located between the spring and the captation of water for supplying had been carried through, as well as of the water of the exit of the Station of Water Treatment. The results had shown the presence of the diuron in the referring samples to the collection of august/06 in levels where the method cannot effect quantitative analysis only qualitative. In the collections remaining, diuron was not detected in concentration above of $1,55 \mu\text{g L}^{-1}$ for water of river and $1,28 \mu\text{g L}^{-1}$ for drinking waters. Such meeting justify the improvement of the method and the continuity of the inspection, to contribute for the agreement of the ambient impact of the culture of the sugar cane.

Palavras-chave: Diuron, bacia hidrográfica, cromatografia gasosa.

¹ Graduanda do Curso de Ciências Biológicas, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP, Via de Acesso Prof. Paulo Donato Castellane, s/n, 14884-900, Jaboticabal – SP. E-mail: Ivana_furtado@yahoo.com.br.

² Professor Adjunto, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP. E-mail: lamaral@fcav.unesp.br.

³ Graduanda do Curso de Ciências Biológicas, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP, Via de Acesso Prof. Paulo Donato Castellane, s/n, 14884-900, Jaboticabal – SP. E-mail: rafaelap.unesp@yahoo.com.br

⁴ Graduanda do Curso de Ciências Biológicas, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP, Via de Acesso Prof. Paulo Donato Castellane, s/n, 14884-900, Jaboticabal – SP. E-mail: rosketa_bio@yahoo.com.br

1 - INTRODUÇÃO

O diuron [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia] é um pesticida pertencente ao grupo das feniluréias, e é persistente em solo, sedimento e água subterrânea. Tal pesticida consiste em um herbicida intensivamente utilizado na cultura de cana-de-açúcar, que cobre área superior a 3 milhões de hectares no Estado de São Paulo (Instituto de Economia Agrícola do Estado de São Paulo citado por Boeira e Souza (2004).

Pode-se observar na Tabela 1 algumas características do diuron que o tornam uma substância de interesse como contaminante ambiental, tais como elevada solubilidade em água e elevada meia vida em solo (Rao e Davidson,1982, citado por Boeira e Souza, 2004).

Tabela 1- Propriedades físico-químicas do diuron.

Propriedades físico-químicas do herbicida diuron	Valor
Peso molecular	233.10 g/mol
Solubilidade em água	36.4 ppm (25° C)
Pressão de vapor	6.90 x10-8 mm Hg (25° C)
Hidrólise e meia-vida	1490 dias (pH 5) 1240-1330 dias(pH 7) 2020 dias(pH 9)
Fotólise e meia-vida	43.1–2180 dias (pH 7 à 25° C)
Degradação aeróbica no solo	372 dias
Degradação anaeróbica no solo	995 dias
Fotólise no solo	173 dias

Fonte: DPR Pesticide Chemistry Database (2003) citado por Moncada (2004).

Uma vez aplicado nas culturas, o pesticida pode alcançar os ambientes aquáticos através da aplicação intencional, da deriva e do escoamento superficial a partir de áreas onde ocorreram aplicações conforme mostrado na Figura 1.

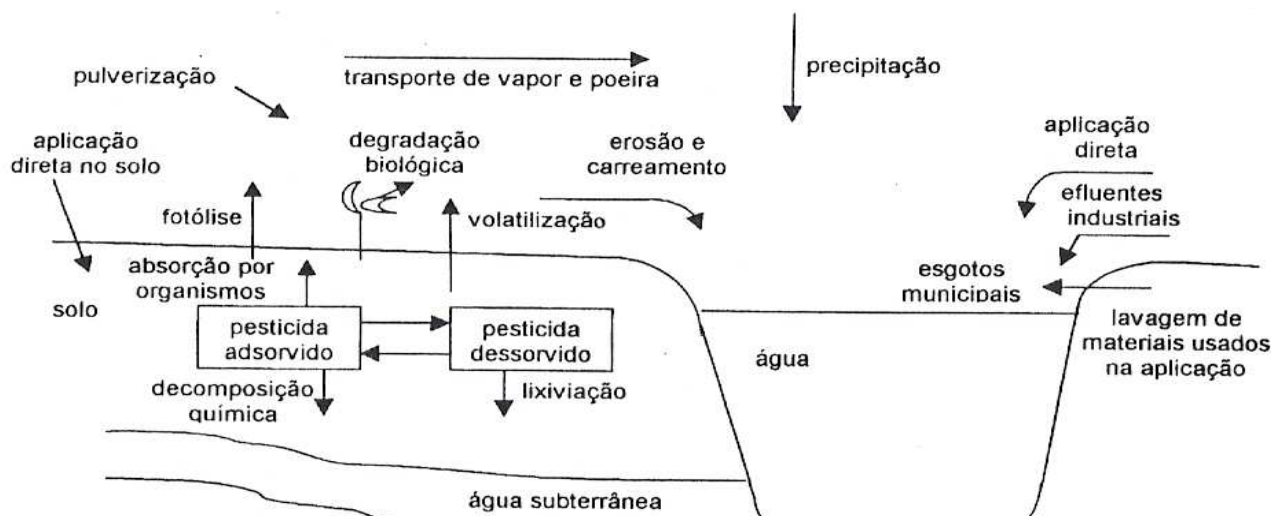


Figura 1 - Vias de entrada dos pesticidas no ambiente aquático e mobilização a partir do solo.

Fonte: Dores e De-Lamonica-Freire (2001)

A velocidade e a forma com que o pesticida atinge os copos d'água variam de acordo com diversos fatores. Gooddy *et al.* (2002) verificou que, no sul da Inglaterra, a permeação de diuron no solo ocorre em 0,15 cm dia⁻¹ e na ocasião o mesmo já era encontrado em água de poços rasos (5 m), demonstrando o potencial de contaminação de águas subterrâneas.

Segundo Lennartz *et al.* (1997), o escoamento superficial também contribui para que o diuron atinja os corpos d'água. Em pesquisa desenvolvida na região produtora de vinho no sul da França, foi observada concentração de 200 µg L⁻¹ na água de escoamento superficial, apesar do intervalo de 140 dias entre a aplicação do diuron na cultura e a ocorrência da chuva.

Além do transporte para águas superficiais e subterrâneas, a degradação biótica e abiótica do diuron também pode ocorrer e neste caso, o principal o produto gerado é a 3,4-dicloroanilina (3,4 DCA) que exibe maior toxicidade e persistência no ambiente que o composto de origem (Giacomazzi e Cochet, 2004; Salvestrini *et al.*, 2002). A seguir, na Figura 2 pode-se observar a degradação do diuron, assim como a formação dos seus subprodutos.

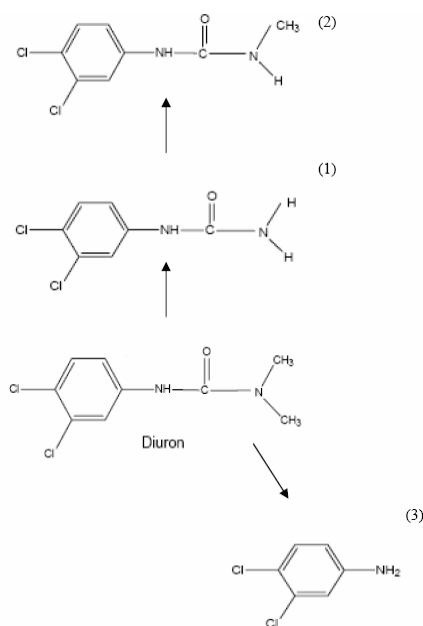


Figura 2 - Esquema geral de biodegradação do herbicida diuron e metabólitos formados
(1) 3,4-diclorofenilureia, (2) N-(3,4-diclorofenil) N-metilureia, (3) 3,4-dicloroanilina.

Fonte: Damini (2005)

A presença de diuron em ambientes aquáticos foi registrada em diversas regiões do mundo. Em áreas costeiras do sudeste da Espanha esteve presente em 0,8 µg L⁻¹ conforme descrito por Piedra *et al.* (2000) e na região costeira do Reino Unido, em 6,7 ng L⁻¹ por Thomas *et al.* (2001).

O metabólito do diuron, a 3,4 DCA, também foi encontrado nos corpos d'água. Já no ano de 1979, a 3,4 DCA e outras aminas aromáticas, estavam presentes em 50 % das amostras coletadas por Wergman e De Korte (1981) nos rios Rhine e Lobith da Holanda.

Existem divergências quanto à concentração máxima permissível para pesticidas em corpos d'água. Os países da Comunidade Européia consideram que a Concentração Máxima Admissível (CMA) de um pesticida individual na água potável é de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$, sem, no entanto, ultrapassar $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ quando se considera a soma de todos os pesticidas. Limites semelhantes são adotados por outros países, tais como Estados Unidos e Canadá (Filizola *et al.*, 2002). No Brasil, a Resolução CONAMA nº 357, de 17.03.05, estabelece limites máximos de contaminantes em águas dependendo da sua destinação; sendo que, dentre estes, estão alguns pesticidas organoclorados, organofosforados e carbamatos. A Portaria 518 de 25.03.04 do Ministério da Saúde (Padrão de Potabilidade de Água Destinada ao Abastecimento de Populações Humanas) estabelece limites de pesticidas em águas destinadas ao consumo humano. No entanto, estas legislações não contemplam a maioria dos pesticidas em uso atualmente, como por exemplo: inseticidas piretróides e a maioria dos herbicidas (Dores e De-Lamonica-Freire, 2001).

A presença de diuron em ambientes aquáticos pode causar prejuízos aos organismos como é o caso de alterações comportamentais em peixes dourados (redução de agrupamento), em concentrações de 5 a 7 g L^{-1} (Saglio e Trijasse, 2004). Além destes, embriões de algumas espécies de sapos (*Pacific treefrog* e *Xenopus laevis*) demonstram deficiência no crescimento e deformações em concentrações de 20 mg L^{-1} (Schuytema e Nebeker, 2004).

Existem outros estudos onde foram utilizados organismos aquáticos para se avaliar a toxicidade de agrotóxicos pertencentes a diferentes classes químicas (Tomita, 2004). Dentre os organismos utilizados destaca-se o microcrustáceo *Daphnia similis*, amplamente utilizado em testes de toxicidade, demonstrando ser instrumento importante para variados objetivos com diversos tipos de matrizes ambientais e não apenas água (Liu *et al.*, 2002, citado por Tomita, 2004). Assim, pode-se mensurar a concentração efetiva mediana CE (I)50 de $1,49 \text{ mg L}^{-1}$, 48 h para o herbicida diuron.

Para a determinação de diuron em água existem várias opções de técnicas cromatográficas. As técnicas mais simples como a cromatografia em camada delgada (TLC) apresentam menor custo e maior simplicidade, no entanto, detectam apenas níveis de concentração em que os pesticidas não estão presentes em água (Moraes *et al.*, 2002). A cromatografia líquida com detector de UV apresenta facilidade de manuseio, no entanto também apresenta sensibilidade inferior à cromatografia gasosa (Boeira e Souza, 2004). A detecção em baixos níveis é alcançada somente com a cromatografia gasosa. A característica termolábel desta substância deve ser resolvida tecnicamente acrescentando uma etapa de derivação ao preparo da amostra (Scott, 2003), ou

analisando-se o produto da degradação do diuron (3,4 DCA) após aquecimento no injetor (Berrada *et al.*, 2001).

Com base nas questões mencionadas acima, este trabalho teve como objetivos: validar um método para análise de diuron em água de rio e potável e aplicar o método validado para o estudo do Córrego Rico, Jaboticabal, SP.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - Desempenho do sistema cromatográfico

Berrada (2001) usou a cromatografia gasosa para determinação de pesticidas derivados da uréia mesmo quando alguns destes compostos são termicamente instáveis, como é o caso do diuron. Ainda segundo Bonato (1974), a cromatografia gasosa pode ser empregada para a análise de compostos nitrogenados em água potável, provenientes de contaminação ou resultantes de processos de tratamento de água. Portanto, a escolha do método utilizado e descrito a seguir foi fundamentada nos exemplos citados na literatura.

Foi preparada uma solução estoque inicial com concentração de 600 mg L⁻¹ a partir da qual foram preparadas diluições nas concentrações de 0,48 mg L⁻¹, 0,96 mg L⁻¹, 2,4 mg L⁻¹ e 4,8 mg L⁻¹.

As condições cromatográficas utilizadas foram:

- coluna capilar em sílica fundida CP Sil 8CB (95% metilsilicone, 5% fenil, 30 m x 0,25 mm i.d., 0,25 µm de espessura de filme);
- temperatura do injetor: 300 °C;
- temperatura do detector: 300 °C;
- temperatura da coluna: 100 °C, aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até 240 °C, onde a temperatura foi mantida por 16 minutos;
- gás de arraste (hélio): 2,7 mL min⁻¹;
- corrente da pérola: 3,0 A.

Nas condições utilizadas para operação do injetor, ocorre a degradação do diuron a 3,4 DCA o qual é responsável pelo sinal gerado no detector.

Após a otimização das condições de operação do sistema cromatográfico, foi construída uma curva analítica com 5 pontos e 3 repetições de cada ponto, conforme recomendação da ANVISA (2003). Para tanto, foram selecionadas concentrações entre a concentração mínima e a máxima que apresentaram repetibilidade na resposta do sistema cromatográfico, sendo estas 0,48 mg L⁻¹, 0,96 mg L⁻¹, 2,4 mg L⁻¹, 4,8 mg L⁻¹ e 12,0 mg L⁻¹. O volume de injeção foi de 1,0 µL.

2.2 - Validação do método

A metodologia de análise desenvolvida por Berrada *et al.* (2001) envolve a extração em fase sólida do herbicida, seguida da separação por cromatografia capilar e detecção por detector termiônico seletivo (TSD), também conhecido como detector de nitrogênio e fósforo (NPD) e é descrita e ilustrada a seguir.

Para efetuar a extração, primeiramente, as amostras de 500 mL de água foram filtradas em filtro de fibra de vidro GF/F calcinado para remoção de sólidos suspensos. Em seguida, foram extraídas pela passagem através de cartucho, contendo C₁₈ como fase estacionária, em fluxo de 4 a 6 mL min⁻¹ sob vácuo. O cartucho foi previamente condicionado com 10 mL de metanol seguido por 10 mL de água deionizada.

A seguir é representada na Figura 3 o arranjo experimental utilizado para extração em fase sólida de diuron.

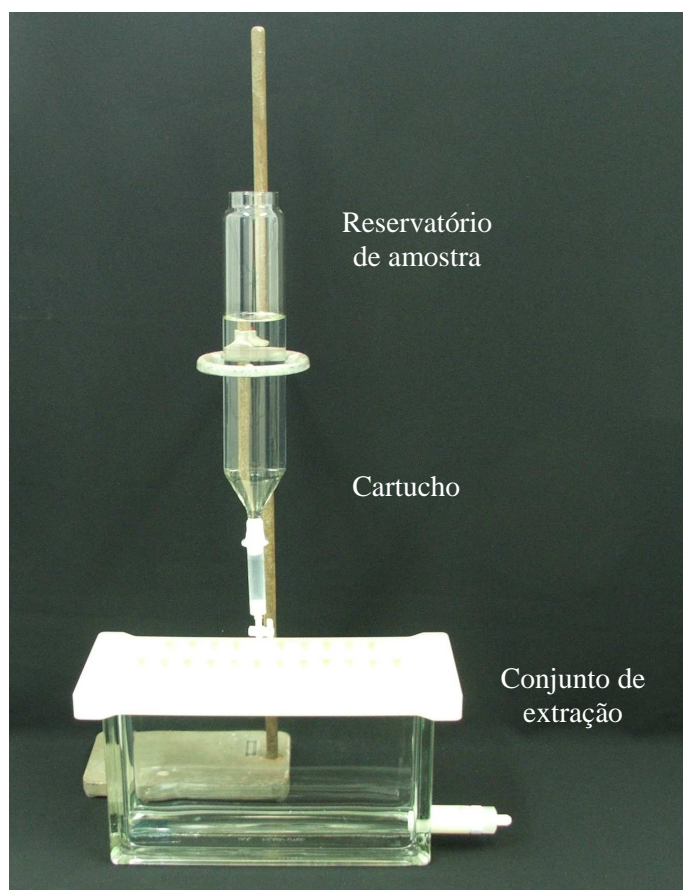


Figura 3 - Arranjo experimental para extração em fase sólida do diuron

Após a extração, o cartucho foi submetido à secagem pela passagem de ar durante trinta minutos, com sucção feita com bomba de vácuo. A eluição foi feita com 10 mL de metanol, em fluxo de 1 a 2 mL min⁻¹. O eluato foi levado à secagem com fluxo de nitrogênio gasoso. O resíduo

foi redissolvido em 500 µL de acetato de etila e filtrado em filtro HVLP 0,45 µm por metro de poro. Uma alíquota de 1 µL foi analisada por cromatografia gasosa.

A confiabilidade deste método analítico foi avaliada através de ensaio de recuperação. Neste ensaio, um litro de água tratada, não influenciada por compostos orgânicos sintéticos, recebeu diuron através da adição de solução do padrão e em seguida foi submetida a todo o procedimento experimental. Através dos resultados foi possível analisar a exatidão do método, pela concordância do resultado obtido com o resultado teórico (calculado a partir da quantidade de padrão adicionado). Os resultados obtidos foram expressos em termos de Recuperação (%). A Recuperação (%) consiste na porcentagem de padrão adicionado à água inicialmente e que atingiu o final do procedimento experimental.

Através das repetições do ensaio em um mesmo nível de concentração foi possível conhecer a precisão do método através do cálculo do desvio padrão relativo conhecido como coeficiente de variação (CV):

$$CV = \frac{SD}{M}$$

Onde:

SD: é o desvio padrão médio das repetições do procedimento experimental em amostras contaminadas com padrão de diuron em uma mesma concentração.

M: média da concentração obtida de diuron nas repetições efetuadas.

Neste caso admite-se o método como confiável desde que a exatidão seja expressa por meio de uma recuperação entre 70 e 120% da concentração adicionada e a precisão, por meio de coeficiente de variação abaixo de 20% (Thier e Zeumer, 1987).

O ensaio de recuperação foi repetido três vezes em uma concentração correspondente ao limite mínimo da curva analítica, três vezes em uma concentração correspondente ao limite máximo da mesma, e três vezes em concentração correspondente ao ponto médio da mesma, conforme recomendado pela ANVISA (2003).

Também foram realizados ensaios de recuperação com ressuspensão de 50 µL de acetato de etila e ensaios utilizando 1L de amostra contendo 1,2 µg L⁻¹ de diuron, para avaliar a confiabilidade da análise para níveis de concentração menores que os anteriormente descritos.

2.3 - Caracterização da área em estudo

A área de desenvolvimento deste projeto está vinculada ao Comitê de Bacias do Rio Mogi Guaçu (São Paulo, 1974), constituindo-se em parte da bacia hidrográfica do Córrego Rico (da nascente até o ponto de captação de água em Jaboticabal, SP). Esta Bacia está localizada na porção

centro-norte do Estado de São Paulo, região administrativa de Ribeirão Preto, e abrange em sua totalidade, os municípios de Monte Alto, Jaboticabal, Santa Ernestina, Taquaritinga e Guariba.

A posição geográfica é definida pelas coordenadas, latitudes 21°10'S e 21°27'S e longitude 48°08'WGr e 48°33'WGr, com extensão de aproximadamente 541 km² entre altitudes de 410 m a 740 m, conforme as Cartas Topográficas do Instituto Geográfico e Cartográfico do Estado de São Paulo, elaboradas em 1971 (Italiano *et al.*, 2003).

O clima é classificado segundo o sistema de Koppen, em Cwa, clima mesotérmico de inverno seco, com precipitação média variando entre 1.100 mm a 1.700 mm anuais e temperaturas médias do mês mais quente de 22 °C e a do mês mais frio 18 °C.

A Divisão Geomorfológica do Estado de São Paulo situa a bacia hidrográfica na província geomórfica V - Planalto Ocidental, representado pelo reverso da *cuesta* interna, marcado pelas escarpas arenítico-basálticas, que delimitam a borda do Planalto de Cravinhos, São Simão e Jataí. Esta parte do planalto apresenta relevo na forma subtabular mantido por basaltos capeados de arenito Bauru, denominado planalto de Jaboticabal, onde se podem distinguir duas áreas morfológicas distintas: as *cuestas* de Monte Alto e o planalto colinoso, onde ocorre intenso assoreamento (São Paulo, 1974, citado por Pissarra, 2004). O relevo é forte ondulado a suave ondulado, com ocorrências de quebra de declives. O material geológico formador dos solos à montante da bacia é constituído em arenitos consolidados com cimento calcário, pertencentes à formação Bauru (Kb-cretáceo superior) e a jusante, rochas efusivas básicas da Formação Serra Geral (São Paulo, 1974). Os Argissolos ocupam as cotas superiores no relevo mais acidentado (montante), enquanto que, os Latossolos ocorrem à medida que o relevo se suaviza (jusante). A vegetação natural original é do tipo Floresta Latifoliada Tropical e, atualmente, a cobertura vegetal apresenta Cerradão e Cerrados, além de culturas anuais e permanentes, destacando-se a cana-de-açúcar e pomares de citrus (Italiano *et al.*, 2003).

Estudos mostram que nas regiões onde o solo é areno-argiloso ou argiloso há absorção e translocação de diuron por plantas de cana-de-açúcar (Musumeci, 1995).

A bacia hidrográfica do Córrego Rico foi escolhida para o presente estudo pela sua alta representatividade na região, além disto, revela-se de alta importância agrícola na sub-região de Jaboticabal, com importantes características socioeconômicas. Esta bacia também se destaca por ser a maior e a principal fonte de captação de água para abastecimento público de Jaboticabal. O município é abastecido por mananciais superficiais (Córrego Rico), sub-superficiais (Drenos Bairro Alto e Estiva) e subterrâneos (poços profundos), onde cerca de 80% do volume é captado superficialmente, 15% subterrâneo e 5% sub-superficialmente. A água captada no Córrego Rico é bombeada até a Estação de Tratamento de Água no bairro Santa Mônica, tratada, desinfetada e distribuída à população (Italiano *et al.*, 2003).

2.3.1 Colheita e transporte das amostras

Para análise e quantificação das amostras oriundas da Bacia Hidrográfica do Córrego Rico foram feitas colheitas de amostras de água em quatro pontos distintos (Figura 4), tais como:

- Na nascente (CR1), situada no município de Monte Alto;
- Após o deságüe dos afluentes que drenam a área urbana do município de Monte Alto (CR2);
- Na captação de água para tratamento e abastecimento (CR3), situada no município de Jaboticabal.
- Na saída da Estação de Tratamento de Água do Serviço Autônomo de água e Esgoto de Jaboticabal (PT4), localizado no município de Jaboticabal.

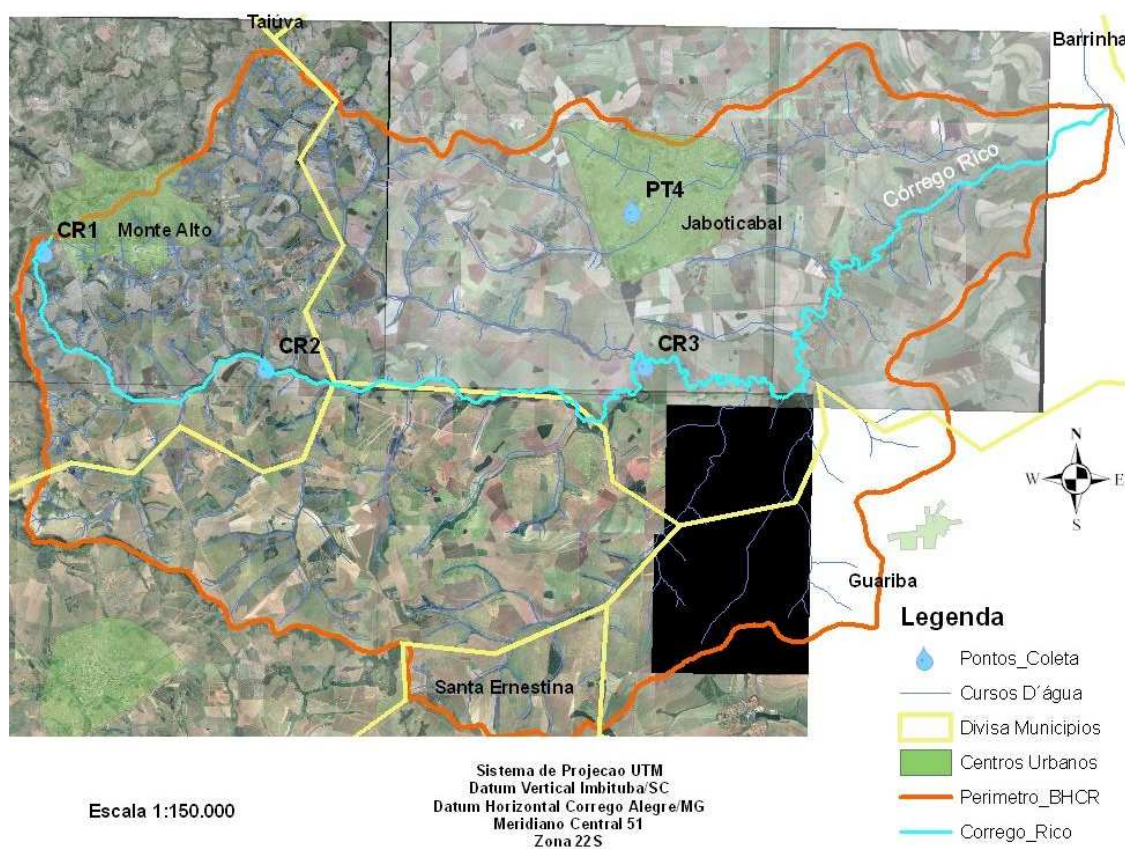


Figura 4 - Pontos de coleta na sub-bacia hidrográfica do Córrego Rico. Elaborado com fotos cedidas pela CATI, Secretaria Estadual da Agricultura

Em cada um dos pontos foi colhido 1 L de água direto das fontes. A amostra foi armazenada em galões de vidro de 4 L, âmbar. Estes foram mantidos em baixa temperatura, com auxílio de gelo não reciclável, em recipientes isotérmicos, para que as amostras fossem preservadas.

Foram realizadas quatro colheitas nas seguintes datas: 29-08-06, 28-09-06, 30-10-06 e 22-11-06. As características (pH, cor aparente, turbidez e contagem de *Escherichia coli*) das amostras

analisadas foram fornecidas pelo Laboratório do Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Jaboticabal e foram expressas juntamente com os resultados das análises do pesticida estudado.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Desempenho do sistema cromatográfico

Para a confirmação do parâmetro da faixa de trabalho foi construída uma curva de calibração (Concentração x Área), contendo as concentrações $0,48 \text{ mg L}^{-1}$, $0,96 \text{ mg L}^{-1}$, $2,4 \text{ mg L}^{-1}$, $4,8 \text{ mg L}^{-1}$ e $12,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Observa-se, nos dados a seguir, uma satisfatória relação linear entre a concentração do diuron e a resposta do detector (área), já que o coeficiente de correlação se apresentou próximo de 1 e acima dos valores recomendados pela ANVISA (2003) de 0,99.

Quanto aos coeficientes de variação (CV), houve uma taxa de variação de 6,4 a 23% para as repetições das injeções de cada ponto. Segundo Thier e Zeumer (1987), a taxa de variação aceitável é de até 20%, demonstrando, desta forma, que na concentração de $12 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ houve altas taxas de variação.

A seguir, são apresentadas na Tabela 2, a equação da reta da curva analítica e seu respectivo coeficiente de correlação.

Tabela 2 - Equação da curva analítica, intervalo de trabalho e coeficiente de correlação.

Intervalo de trabalho ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Equação	Coefficiente de correlação (R)
0,48 a 12,0	$Y = 262,79x - 115,66$	0,9941

A leitura do cromatógrafo referente a uma das injeções da validação do método é ilustrada a seguir na Figura 5.



Figura 5 - Leitura do cromatógrafo gasoso referente à concentração $2,4 \text{ mg L}^{-1}$ da solução padrão

3.2 Validação do método

Visto que o intervalo de trabalho foi analisado e selecionado, a continuidade do desenvolvimento e validação do método se deu por meio do preparo da amostra, com a utilização da extração em fase sólida em C₁₈, com o condicionamento do cartucho com metanol e água deionizada.

Para a otimização das condições de extração foram testadas condições disponíveis na literatura após fortificação de água de torneira sem cloro. Os resultados obtidos para as recuperações de cada concentração são descritos a seguir na Tabela 3.

Tabela 3 - Recuperações percentuais (intervalo e média), desvio padrão(S) e coeficientes de variação (CV) dos compostos analisados pelo método de extração proposto

Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)			CV(%)
	Intervalo	Média	S	
0,96	125-140	133	7	5,6
4,8	66-72	69	4	5,8
12	93-159	118	35	30,1

Considerando como critério de aceitação, a recuperação compreendida entre 70 e 120% (Thier e Zeumer, 1987) da concentração fortificada, nota-se que o método utilizado se mostrou confiável.

Visto que o intervalo de trabalho foi analisado e selecionado, a continuidade do desenvolvimento e validação do método, anteriormente feito com água de torneira, se deu por meio do preparo da amostra, com a utilização da extração em fase sólida em C₁₈, com o condicionamento do cartucho com metanol e água deionizada.

Para a otimização das condições de extração foram testadas condições disponíveis na literatura após fortificação de água superficial. Os resultados obtidos para as recuperações de cada concentração são descritos a seguir na Tabela 4.

Tabela 4 - Recuperações percentuais (intervalo e média), desvio padrão(S) e coeficientes de variação (CV) dos compostos analisados pelo método de extração proposto

Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)			CV (%)
	Intervalo	Média	S	
2,4	93-98	96	3	2,7
4,8	88-98	92	6	6,0
12	61-65	63	2	3,2

Considerando como critério de aceitação, a recuperação compreendida entre 70 e 120% (Thier e Zeumer, 1987) da concentração fortificada, nota-se que o método utilizado se mostrou confiável para a maioria das concentrações.

3.3 - Estudo de caso

Os resultados referentes à primeira coleta estão expressos na Tabela 5 e das demais coletas na Tabela 6. Tal separação se deu porque na ocasião da primeira coleta ainda estavam sendo feito testes para otimização do método para leitura em concentrações menores que as utilizadas para a validação completa. Sendo assim, para a primeira coleta foi utilizado 500 mL de amostra e ressuspensão do extrato após secagem em nitrogênio, com 50 µL de acetato de etila; nas demais foi utilizado 1 L de amostra e foi feita a ressuspensão com 500 µL de acetato de etila.

Tabela 5 - Dados referentes a coleta de 29-08-06, para pH, cor aparente, turbidez, *E.coli* e concentração de diuron

Ponto de coleta	PH	Cor aparente (uH)	Turbidez (uT)	<i>E.coli</i> (NMP 100 mL ⁻¹)	Diuron (µg L ⁻¹)
CR1	6,29	3	0,1	<1	0,18
CR2	7,34	81	7,58	468	0,24
CR3	6,96	71	8,44	900	0,32
PT4	6,67	1	0,12	2	0,29

Tabela 6 - Dados referentes às coletas de set a nov/06, para pH, cor aparente, turbidez, *E.coli* e diuron

Data	PH	Cor aparente (uH)	Turbidez (uT)	<i>E.coli</i> (NMP 100 L ⁻¹)	Diuron (µg L ⁻¹)
CR1					
28/set	6,75	<1	0,16	18	<LQ
30/out	6,73	<1	0,16	<1	<LQ
22/nov	6,69	<1	0,49	<1	<LQ
CR2					
28/set	7,82	208	14,5	1700	<LQ
30/out	7,67	214	25,9	183	<LQ
22/nov	7,67	143	15,8	184	<LQ
CR3					
28/set	7,63	72	9,61	180	<LQ
30/out	7,8	155	20,6	265	<LQ
22/nov	7,66	188	30,5	173	<LQ
PT4					
28/set	6,99	<1	0,26	<1	<LQ
30/out	7,23	<1	0,14	<1	<LQ
22/nov	7,18	1	0,26	<1	<LQ

LQ, limite de quantificação (1,55 µg L⁻¹ para água de rio e 1,28 µg L⁻¹ para água filtrada). uH, unidade Hazen
uT, unidade de turbidez

Ainda assim, tais valores encontrados nesta colheita inicial não ultrapassam o valor de concentração efetiva mediana CE (I)50 48h do diuron de 1,49 mg L⁻¹ (Tomita, 2004), conforme pode ser observado na Tabela 7.

Tabela 7 - Concentração efetiva mediana. CE (I)50, 48h para *Daphnia similis*, após exposição à mistura ou aos herbicidas atrazina e diuron individualmente. Fonte Tomita (2004).

Regime de exposição/Composto	CE (I)50, 48h para <i>Daphnia similis</i> (mgL)
Individual	
Atrazina	22,53
Diuron	1,49
Mistura	
Atrazina	12,51
Diuron	0,83

Em contrapartida, quando se comparam os resultados desta colheita inicial com os citados na legislação europeia, que considera que a Concentração Máxima Admissível (CMA) de um pesticida individual na água potável é de 0,1 µg L⁻¹, sem, no entanto, ultrapassar 0,5 µg L⁻¹ quando se considera a soma de todos os pesticidas (Filizola *et al.*, 2002), verifica-se que a concentração encontrada excede o nível considerado nocivo ao ecossistema.

Conforme pode ser analisado na Tabela 5 acima, a concentração encontrada nas amostras referentes às três últimas colheitas está abaixo do menor nível encontrado na validação do método para água de rio e para água filtrada.

4 - CONCLUSÕES

Verificou-se que na primeira coleta foi encontrado nível de diuron persistente no ecossistema referido, porém não se obteve êxito na quantificação exata deste. Deste modo, supõe-se que os níveis em que estão presentes estão acima dos níveis recomendados pela legislação europeia.

No entanto, o método utilizado precisa de aprimoramento para atingir confiabilidade na região em torno de 0,1 a 1 µg L⁻¹ para efetuar a quantificação exata deste e inferir as implicações necessárias, o que justifica a continuidade dos estudos do mesmo.

5 - AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro e ao SAAEJ, pelo suporte necessário para realização das coletas.

BIBLIOGRAFIA

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (2003). Resolução RE nº 899, de 23 de Maio de 2003. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm>. Acesso em: 23 jan. 2005.
- BERRADA, H., MOLTÓ, J. C., FONT, G. (2001). “*Gás chromatographic behaviour of urea herbicides. Chromatographia*”, Valencia, v. 54, n. 30, p. 360-364.
- BOEIRA, R.C.; SOUZA, M.D. (2004). “*Sorção de Diuron em Solos com Diferentes Texturas*”, Jaguariúna. Embrapa.
- BONATO, P.S (1974). “*Cromatografia Gasosa*”, Ribeirão Preto. Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto.
- DAMIN, V. (2005). “*Biodegradação, sorção e dessorção do herbicida c-diuron em dois latossolos tratados com lodo de esgoto*”. 71p. Dissertação (Mestrado em Agronomia)- Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.
- DORES, E.F.G.P.C., DE-LAMONICA-FREIRE, E.M. (2001). “*Contaminação do ambiente aquático por pesticidas*”. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso - análise preliminar. Química Nova, São Paulo, v.24, n.1, p.27-36.
- FILIZOLA, H.F.; FERRACINI V.L.; SANS, L.M.A.; GOMES, M.A.F.; FERREIRA, C.J.A. (2002). “*Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra*”. Pesquisa agropecuária brasileira, Brasília, v.37, n.5, p.659-667.
- GODDY, D.C., CHILTON, P. J., HARRISON, I. (2002). “*A field study to assess the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcareous soil*”. Science of the Total Environment, v.297, n1/3, p.67-83.
- ITALIANO, W.L.; HOJAJI, A.; COSTA, L.L.; GIACOMETTI, L.; ZANETTI, L.M.F.; GALBIATTI, J.A.; PISSARRA, T.C.T.; PALLA, V.L. (2003). “*Técnicas de sensoriamento remoto e sistemas de informação geográfica aplicadas no projeto de gestão hídrica do município de Jaboticabal-Córrego Rico limpo*” in Anais XI SBSR, Belo Horizonte, Brasil, nov.2003, INPE, p. 575-581.
- LENNARTZ, B., LOUCHART, X., VOLTZ, M., ANDRIEUX, P. (1997). “*Diuron and simazine losses to runoff water in Mediterranean vineyards*”. Journal of Environmental Quality, v.26, n.6, p.1493-1502.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE (2004). Portaria 518, de 23 de Março de 2004. Disponível em: <www.saude.am.gov.br/docs/dou0304.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2006.
- MONCADA, A. (2004). “*Environmental fate of diuron*”. Environmental Monitoring Branch. USA.

- MORAES, S.L.; REZENDE, M.O.O.; NAKAGAWA, L.E.; LUCHINI, L.C. (2002). “Análise de resíduos de pesticidas em tomates por cromatografia em camada delgada”. Química Nova, v.25, n.2, p.196-20.
- MUSUMECI, M.R.; NAKAGAWA, L.E.; LUCHINI, L.C.; MATALLO, M.B. e DE ANDREA, M.M. (1995). “Degradação do diuron em solo e em plantas de cana-de-acúcar(*Saccharum spp.*)”. Revista Pesquisa Agropecuária Brasileira. São Paulo, v.30, n 6.
- PISSARRA, T.C.T.; NAPOLITANO, W.; FERRAUDO, A.S. (2004). “Avaliação de características morfológicas na relação solo-superfície da Bacia hidrográfica do Córrego Rico”, Jaboticabal-SP. Revista Brasileira Ciência do Solo, v. 28, p.297-305.
- SAGLIO, P., TRIJASSE, S. (2004). “Behavioral responses to atrazine and diuron in goldfish”. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v.35, n.3, p.484-491.
- SALVESTRINI, S.; CERBO, P.D.; CAPASSO. (2002). “S.Kinetics of the chemical degradation of diuron”. Chemosphere.Caserta, Università di Napoli, v.48, p.69-73.
- SÃO PAULO.(1974). “ Instituto Geográfico e Geológico”. Mapa Geológico do Estado de São Paulo. Campinas, Instituto Agrônômico (Coletânea de Cartas).
- SCHUYTEMA, G. S., NEBEKER, A. V. (2004). “Comparative toxicity of diuron survival and growth of pacific treefrog, bullfrog, red-legged frog, and africa clawed frog embryos and tadpoles”. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v.34, n.4, p.370-376.
- SCOTT, S. (2003). “Determination of derivatized urea herbicides in water by solid phase extraction, methylation and gas chromatography with a nitrogen-phosphorous detector”. Analyst, v.118, p.1117-1122.
- TOMITA, R.Y., BEYRUTH, Z; SAFÁDIA, R.S.; FONTES, A.F.A. (2004). “Toxicidade da mistura dos herbicidas atrazina e diuron sobre *Daphnia similis*(CRUSTACEA, CLADOCERA)”. Revista Arq.Inst.Biol, São Paulo, v.71(supl.), p.1-749.
- THIER, H. P., ZEUMER, H. (1987). “Manual of pesticide analysis”. New York: Verlag Chemie, v.1, 433 p.
- THOMAS, K. V., FILEMAN, T.W., READMAN, J. W., WALDOCK, M. J. (2001). “Antifouling paint booster biocides in the UK coastal environment and the potential risks of biological effects”. Marine Pollution Bulletin, v.42, n.8, p.677-688.
- WERGMAN, R. C. C., DE KORTE, G. A. L. (1981). “Aromatic amines in the surface water of Netherlands”. Water Research, v.15, n.3, p.391-394.