

Documentos

ISSN 1516-4691 **42**
Dezembro, 2004

Monitoramento do Risco Ambiental de Agrotóxicos: princípios e recomendações



República Federativa do Brasil

Luis Inácio Lula da Silva
Presidente

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
Roberto Rodrigues
Ministro

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa

Conselho de Administração

José Amauri Dimázio
Presidente

Clayton Campanhola
Vice-Presidente

Alexandre Kalil Pires
Ernesto Paterniani
Hélio Tollini
Membros

Diretoria Executiva da Embrapa

Clayton Campanhola
Diretor-Presidente

Gustavo Kauark Chianca
Herbert Cavalcante de Lima
Mariza Marilena T. Luz Barbosa
Diretores-Executivos

Embrapa Meio Ambiente

Paulo Choji Kitamura
Chefe Geral

Geraldo Stachetti Rodrigues
Chefe-Adjunto de Pesquisa e Desenvolvimento

Maria Cristina Martins Cruz
Chefe-Adjunto de Administração

Ariovaldo Luchiari Junior
Chefe-Adjunto de Comunicação e Negócios



ISSN 1516-4691

Dezembro, 2004

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Centro Nacional de Pesquisa de Monitoramento e Avaliação de Impacto Ambiental
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Documentos 42

Monitoramento do Risco Ambiental de Agrotóxicos: princípios e recomendações

Claudio A. Spadotto
Marco Antônio F. Gomes
Luiz Carlos Luchini
Mara M. de Andréa

Jaguariúna, SP
2004

Exemplares dessa publicação podem ser solicitados à:

Embrapa Meio Ambiente
Rodovia SP 340 - km 127,5 - Tanquinho Velho
Caixa Postal 69 13820-000, Jaguariúna, SP
Fone: (19) 3867-8750 Fax: (19) 3867-8740
sac@cnpma.embrapa.br
www.cnpma.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Geraldo Stachetti Rodrigues
Secretário-Executivo: Maria Amélia de Toledo Leme
Secretário: Sandro Freitas Nunes
Membros: Marcelo A. Boechat Morandi, Maria Lúcia Saito, José Maria Guzman
Ferraz, Manoel Dornelas de Souza, Heloisa Ferreira Filizola, Cláudio
Cesar de A. Buschinelli
Normalização Bibliográfica: Maria Amélia de Toledo Leme
Editoração eletrônica: Alexandre Rita da Conceição

1º edição

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no seu todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Spadotto, Claudio A.
Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações /
Claudio A. Spadotto... [et. al.] .-- Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004.
29 p.-- (Embrapa Meio Ambiente. Documentos, 42).

ISSN 1516-4691

1. . 2. . I. Gomes, Marco Antônio F. II. Luchini, Luiz Carlos. III.
Andréa, Mara M. de. IV. Título. III. Série.

CDD

© Embrapa 2004

Autores

Claudio A. Spadotto

Eng. Agrônomo, Ph.D. Ciência de Solo e Água, Embrapa Meio Ambiente, Rodovia SP 340 - Km 127,5 - Cep 13820-000, Jaguariúna, SP.

E-mail: spadotto@cnpma.embrapa.br

Marco Antônio F. Gomes

Geólogo, Doutor em Solos e Nutrição de Plantas, Embrapa Meio Ambiente, Rodovia SP 340 - Km 127,5 - Cep 13820-000, Jaguariúna, SP.

E-mail: gomes@cnpma.embrapa.br

Luiz Carlos Luchini

Químico, D.Sc., Instituto Biológico – Centro de Proteção Ambiental, Av. Cons. Rodrigues Alves, 1252 - CEP 04014-002 - São Paulo, SP

E-mail: luchini@biologico.sp.gov.br

Mara M. de Andréa

Bióloga, D.Sc., Instituto Biológico – Centro de Proteção Ambiental, Av. Cons. Rodrigues Alves, 1252 - CEP 04014-002 - São Paulo, SP

E-mail: andrea@biologico.sp.gov.br

Sumário

Introdução	8
Uso de Agrotóxicos no Brasil	9
Princípios do Monitoramento de Risco Ambiental	10
Exposição Ambiental aos Agrotóxicos	11
Efeitos Ambientais dos Agrotóxicos	12
Plano de Monitoramento do Risco Ambiental	13
Procedimentos de Amostragem	14
Indicadores de Risco Ambiental	18
Recomendações Técnicas para Monitoramento do Risco Ambiental	24
Bibliografia	27

Monitoramento do Risco Ambiental de Agrotóxicos: princípios e recomendações

*Claudio A. Spadotto
Marco Antônio F. Gomes
Luiz Carlos Luchini
Mara M. de Andréa*

Introdução

O desenvolvimento da síntese orgânica durante a Segunda Guerra Mundial e a consolidação do padrão tecnológico da agricultura chamada moderna tiveram importância fundamental no desenvolvimento da indústria mundial de agrotóxicos. A descoberta das propriedades inseticidas do organoclorado DDT, em 1939, é tida como um marco de transição nas técnicas de controle fitossanitário das culturas agrícolas. A introdução de agrotóxicos organossintéticos no Brasil teve início em 1943, quando chegaram as primeiras amostras do inseticida DDT.

O padrão agrícola estabelecido no pós-guerra tem sua base tecnológica assentada no uso de agroquímicos (agrotóxicos, fertilizantes e corretivos), mecanização, cultivares de alto potencial de rendimento e técnicas de irrigação, visando a elevação dos índices de produtividade. Existe, portanto, uma estreita relação entre a agricultura moderna intensiva e a utilização de agrotóxicos. A partir da década de 1960, tal modelo agrícola foi difundido para as regiões do Terceiro Mundo, num processo conhecido como Revolução Verde.

No Brasil, a adoção dos termos defensivos agrícolas, produtos fitossanitários, pesticidas, biocidas e agrotóxicos tem sido marcada por controvérsias há anos. A legislação brasileira adotou e definiu o termo agrotóxico (Lei 7.802/89 e Decretos 98.816/90 e 4.074/2002). O termo agrotóxico é utilizado neste trabalho englobando as diferentes categorias de uso: inseticidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, bactericidas e herbicidas.

Os chamados agrotóxicos, além de cumprirem o papel de proteger as culturas agrícolas das pragas, doenças e plantas daninhas, podem oferecer riscos à saúde humana e ao ambiente. O uso freqüente, e muitas vezes incorreto, de agrotóxicos oferece riscos como contaminação dos solos agrícolas, das águas superficiais e subterrâneas, dos alimentos, apresentando, conseqüentemente, riscos de efeitos negativos em organismos terrestres e aquáticos e de intoxicação humana pelo consumo de água e alimentos contaminados, assim como o risco de intoxicação ocupacional de trabalhadores e produtores rurais.

O monitoramento de agrotóxicos no ambiente é uma ferramenta importante para a caracterização e o gerenciamento dos riscos ambientais decorrentes do uso desses produtos em condições reais, e pode fazer parte da avaliação no processo de registro de novos produtos ou da reavaliação de produtos em uso, conforme preconizado pelo Decreto 4.074/2002.

Dessa forma, nesse trabalho pretende-se abordar os princípios e as recomendações técnicas, apresentando inicialmente aspectos gerais do uso, comportamento, destino e dos efeitos ambientais dos agrotóxicos, e em seguida, a proposição de procedimentos, ainda que não específicos, que garantam ou subsidiem o planejamento e a execução de planos de monitoramento eficientes, especialmente em países em desenvolvimento e particularmente para as condições brasileiras.

Planos de monitoramento de risco ambiental de agrotóxicos podem cumprir seu papel desde que não sejam apenas uma coleção de dados, e sim um trabalho sistemático, dirigido por objetivos claros e factíveis. Esses planos têm, portanto, um caráter pragmático, e ainda que baseados no conhecimento científico disponível, não devem ser vistos como trabalhos para avançar a base teórica sobre os impactos ambientais dos agrotóxicos. Buscam muito mais a ampliação da base de informações sobre o que ocorre com os agrotóxicos depois de aplicados no campo, suas concentrações nos diferentes compartimentos ambientais e os possíveis efeitos negativos. É importante esclarecer que planos de monitoramento de risco ambiental não são compostos por um conjunto de experimentos de campo ou em micro- e meso-cosmos que, por sua vez, podem também fazer parte de etapas anteriores da avaliação de risco ambiental.

Deve-se salientar que, apesar de aparecerem como sinônimos em alguns trabalhos, existem controvérsias quanto ao uso dos termos "análise de risco" e "avaliação de risco". A avaliação de risco pode ser tida como o processo de definição dos componentes de um risco em termos quantitativos (National Research Council, 1996), entretanto nesse trabalho adota-se a definição dada por Westman (1985), que usou o termo avaliação

mais amplamente, referindo-se à análise mais o gerenciamento do risco. Nesse caso, o termo análise é usado de maneira mais restrita para se referir às técnicas quantitativas de estimativa do risco ambiental.

O mesmo acontece com os termos “avaliação de risco ecológico” e “avaliação de risco ambiental”, que às vezes são usados como sinônimos. No entanto, alguns autores já incluem os aspectos relacionados à saúde humana no risco ecológico, outros preferem o termo risco ambiental como o mais abrangente. Nesse trabalho tratamos da avaliação de risco ambiental, incluindo a problemática da contaminação dos compartimentos ambientais e seus efeitos sobre os organismos nativos expostos e aos seres humanos, distintamente.

A avaliação de risco ambiental não deve ser considerada apenas como uma técnica isolada, mas sim como uma dimensão do gerenciamento, pois os riscos na agricultura podem ser avaliados em relação aos possíveis benefícios agrônômicos e sócio-econômicos diretos e indiretos, sendo que os riscos podem ser reduzidos pela limitação da exposição.

Uso de Agrotóxicos no Brasil

O consumo de agrotóxicos no Brasil foi de cerca de 307 mil toneladas de produtos comerciais em 1998, formulados com cerca de 250 ingredientes-ativos. Expresso em quantidade de ingrediente-ativo (i.a.), o consumo passou de 16 mil toneladas em 1964 para mais de 128 mil toneladas em 1998; enquanto a área ocupada com lavouras agrícolas no Brasil, em 1960, foi de 28 milhões de hectares (ha) e de aproximadamente 50 milhões ha em 1998. Portanto, a área com culturas agrícolas aumentou 78%, enquanto o aumento no consumo de agrotóxicos foi de 700% neste período. O consumo desses produtos difere nas várias regiões do país, nas quais se misturam atividades agrícolas intensivas e tradicionais, sendo que estas últimas não incorporaram o uso intensivo de produtos químicos.

Os agrotóxicos têm sido mais usados nas regiões Sudeste (38,9% em 1998), Sul (31,2%) e Centro-Oeste (22,8%). O consumo de agrotóxicos na região Norte é, comparativamente, muito pequeno (1,3%), enquanto na região Nordeste (5,8%) o uso está principalmente concentrado nas áreas de agricultura irrigada, nas quais grandes quantidades de agrotóxicos são usadas. O consumo de agrotóxicos na região Centro-Oeste aumentou nas décadas de 70 e 80 devido à ocupação dos Cerrados e continua crescendo pelo aumento da área plantada de soja e algodão naquela região. Destacam-se quanto à utilização de agrotóxicos os Estados de São Paulo (25,2%), Paraná (16,2%), Minas Gerais (12,1%), Rio Grande do Sul (12,0%), Mato Grosso (9,4%), Goiás (7,6%) e Mato Grosso do Sul (5,5%). Quanto ao consumo de agrotóxicos por unidade de área cultivada, a média geral no Brasil passou de 0,8 kg i.a./ha, em 1970, para 7,0 kg i.a./ha, em 1998. Em termos de quantidade total de ingredientes-ativos, as culturas agrícolas brasileiras nas quais mais se utilizam agrotóxicos são: soja, milho, citros, cana-de-açúcar, conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Consumo de agrotóxicos em algumas culturas agrícolas no Brasil, em quantidade de ingredientes-ativos, 1998.

Cultura Agrícola	Quantidade (ton)	Participação (%)
Soja	42.015	32,6
Milho	15.253	11,8
Citros	12.672	9,8
Cana-de-Açúcar	9.817	7,6
Café	8.780	6,8
Batata	5.122	4,0
Algodão	4.851	3,8
Arroz Irrigado	4.241	3,3
Feijão	4.199	3,3
Tomate	3.359	2,6
Total	128.712	

Fonte dos dados: SINDAG (Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola).

Pela quantidade total elevada de agrotóxicos usados, algumas culturas agrícolas merecem atenção, não por esses produtos serem aplicados intensivamente por unidade de área cultivada, e sim por essas culturas ocuparem extensas áreas no Brasil, como é o caso da soja, do milho e da cana-de-açúcar que foram cultivadas,

respectivamente, em 13,6; 11,6 e 4,9 milhões de hectares em 2000. Essas culturas apresentam-se como fontes potenciais de contaminação pelo uso de agrotóxicos em grandes áreas. Outras culturas agrícolas, apesar de ocuparem áreas pouco extensas, destacam-se pelo uso intensivo de agrotóxicos por unidade de área cultivada, como as culturas de tomate e batata – Tabela 2.

Tabela 2. Consumo de agrotóxicos por unidade de área em algumas culturas agrícolas no Brasil, em quantidade de ingredientes-ativos, 1998.

Cultura	Quantidade (kg/ha)
Tomate	52,5
Batata	28,8
Citros	12,4
Algodão	5,9
Café	4,2
Cana-de-Açúcar	2,0
Soja	3,2
Geral	2,9

Fontes dos dados básicos para os cálculos: SINDAG e IBGE.

Princípios do Monitoramento de Risco Ambiental

A experiência acumulada nos últimos anos tem mostrado que avaliações de impactos ambientais a campo são muito complexas, caras e, por vezes, não podem ser levadas a efeito na sua plenitude por problemas operacionais. Por outro lado, de acordo com o Decreto 4.074/2002, o IBAMA deve realizar uma avaliação de risco ambiental, como parte integrante da regulamentação do registro dos novos agrotóxicos e para a reavaliação dos produtos já registrados. A avaliação de risco ambiental deve ser feita para o produto formulado considerando-se os dados do produto técnico com suas impurezas e dos produtos de degradação relevantes.

O processo de avaliação de risco pode ser ordenado em etapas seqüenciais, sendo que essa abordagem tem sido internacionalmente recomendada. O primeiro estágio é planejado para permitir uma avaliação rápida daqueles agrotóxicos que não apresentam qualquer risco significativo para o ambiente. Conforme a avaliação é refinada com estimativas mais prováveis da exposição e das concentrações ambientais, critérios menos conservadores e mais realistas podem ser usados, culminando, se necessário, com uma etapa de monitoramento de risco, através de indicadores químicos e biológicos (organismos sabidamente sensíveis).

Como parte integrante e conseqüente da avaliação de risco ambiental, o monitoramento aqui preconizado pode também ser ferramenta importante no gerenciamento de risco e é dividido em três etapas:

- ✓ identificação do problema
- ✓ análise do risco
- ✓ caracterização do risco

A identificação do problema consiste na formulação de uma hipótese, relativa à ocorrência de efeitos ambientais adversos provocados pelo agrotóxico em estudo (pode ser o resultado de etapas anteriores da avaliação de risco ambiental). Nesta fase são determinadas as finalidades específicas do monitoramento, delineando-se o esquema de trabalho e o plano para caracterização do risco.

No monitoramento do risco ambiental os dados de resíduos encontrados em matrizes ambientais são considerados para determinar se e como a exposição ao agrotóxico pode ocorrer – a caracterização da exposição – e, uma vez ocorrida essa exposição, qual é a magnitude e o tipo de efeitos ambientais que podem ser esperados ou observados – a caracterização dos efeitos ecológicos (ou biológicos). Ambos fazem parte da etapa de análise e são elementos essenciais para a caracterização do risco, que é o processo de comparação e interpretação dos resultados da exposição (resíduos determinados a campo) com os dados e as informações

dos efeitos ecológicos adversos, sejam eles caracterizados por estudos laboratoriais toxicológicos (toxicidade aguda e crônica) previamente realizados ou por efeitos observados a campo durante o monitoramento.

As caracterizações da exposição e dos efeitos ecológicos devem ser executadas de forma integrada para garantir que os efeitos ecológicos caracterizados sejam relacionados com as rotas de contaminação e os organismos identificados na caracterização da exposição.

Exposição Ambiental aos Agrotóxicos

No contexto do monitoramento do risco ambiental, exposição pode ser expressa como a co-ocorrência, que é a presença do agrotóxico no habitat do organismo, ou como contato entre o agrotóxico e o organismo. Um perfil de exposição pode então ser desenvolvido, no qual se descreve a magnitude e as distribuições espacial e temporal da exposição para a modalidade de uso do agrotóxico monitorado. A exposição depende da concentração do agrotóxico na matriz ambiental, da sua disponibilidade biológica e da biologia do organismo considerado.

Depois da aplicação de um agrotóxico, vários processos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos determinam seu comportamento – Fig. 1. O destino de agrotóxicos no ambiente é governado por processos de retenção (sorção, absorção), de transformação (degradação química e biológica) e de transporte (deriva, volatilização, lixiviação e carreamento superficial), e por interações desses processos.

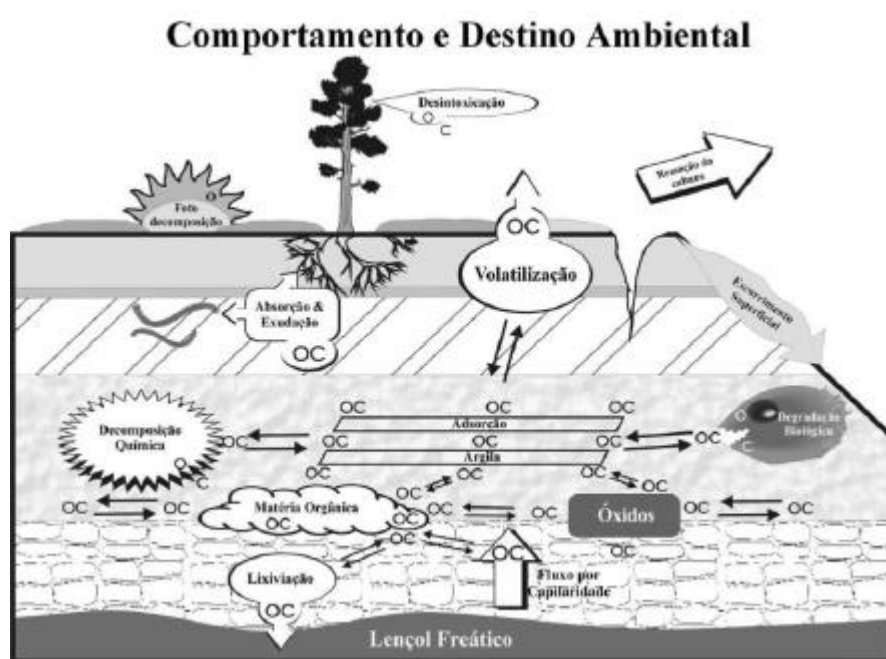


Fig. 1. Representação esquemática dos processos envolvidos no comportamento e no destino ambiental dos agrotóxicos, com ênfase nos processos que ocorrem no solo (baseado em Weber & Weed, 1974).

Além da variedade de processos envolvidos na determinação do destino ambiental de agrotóxicos, diferenças nas estruturas e propriedades das substâncias químicas, e nas características e condições ambientais, podem afetar esses processos. Condições meteorológicas, composição das populações de microrganismos do solo, propriedades físicas e composição química do solo, presença ou ausência de plantas, localização da área na topografia e práticas de manejo do solo podem também afetar o destino de agrotóxicos no ambiente. Além disso, a taxa e a quantidade de água que se move na superfície e no perfil do solo têm um grande impacto no movimento dos agrotóxicos.

Um entendimento dos processos do comportamento e destino de agrotóxicos no ambiente é essencial para direcionar planos de monitoramento dos riscos ambientais. A variedade de agrotóxicos usados representa

muitas classes de substâncias químicas orgânicas e os tipos de interações desses compostos com diferentes componentes do ambiente são enormes.

Considerando os processos de transporte entre compartimentos ambientais, com os quais os agrotóxicos estão relacionados depois de aplicados em áreas agrícolas, a lixiviação e o carreamento superficial merecem destaque. O carreamento superficial favorece a contaminação das águas superficiais, com os agrotóxicos sendo levados adsorvidos às partículas do solo erodido ou em solução na água de escoamento. A lixiviação dos agrotóxicos através do solo tende a resultar em contaminação das águas subterrâneas e neste caso, as substâncias químicas são carregadas juntamente com a água que alimenta os aquíferos freáticos e os aquíferos. A permanência dos agrotóxicos no solo agrícola é inversamente dependente da taxa de ocorrência dos processos de transporte. Além disso, o transporte para a atmosfera por volatilização e a perda para áreas vizinhas por deriva podem ser processos importantes para alguns agrotóxicos em certas condições.

Vários métodos têm sido desenvolvidos para o estudo e a previsão do comportamento e destino ambiental de agrotóxicos, que vão desde o uso de parâmetros pré-estabelecidos até modelos matemáticos complexos. Parâmetros usados são valores para propriedades físico-químicas e de comportamento ambiental, tais como, solubilidade em água, pressão de vapor, coeficientes de distribuição entre fases e compartimentos, e tempo de meia-vida de degradação ou dissipação dos agrotóxicos. Modelos matemáticos usados para subsidiar o monitoramento do risco ambiental são modelos funcionais que incorporam tratamento simplificado do fluxo de água e do transporte dos agrotóxicos. O uso de índices tem sido também muito difundido para se estimar, por exemplo, o potencial de perdas de agrotóxicos por lixiviação e por carreamento superficial. O uso de parâmetros, índices e modelos pode orientar tanto a amostragem a campo como as análises laboratoriais das amostras coletadas.

Além da molécula original, os metabólitos ou produtos de degradação dos agrotóxicos devem ser considerados no monitoramento. O comportamento ambiental e a toxicidade e ecotoxicidade dos produtos de degradação do agrotóxico podem diferir enormemente da molécula-mãe. Alguns produtos de degradação podem ser mais tóxicos que o ingrediente-ativo original. Na Tabela 3 os produtos de degradação ou metabólitos de importância ambiental de alguns agrotóxicos são apresentados.

Tabela 3. Produtos de degradação ou metabólitos de alguns agrotóxicos.

Agrotóxico	Produto de Degradação ou Metabólito
Atrazina	desetil atrazina (DEA), desisopropil atrazina (DIA)
Benomil	carbendazim, 2-aminobenzimidazólio
Carbendazim	2-aminobenzimidazólio
Carbofurano	3-hidroxi-carbofuran
Carbosulfam	carbofurano, 3-hidroxi-carbofuram
Endossulfam (isômeros α e β)	sulfato de endossulfam
Glifosato	ácido aminometil fosfônico (AMPA)

No caso mais simples, a proporção de organismos respondendo com um efeito particular ou específico é uma função da concentração. Assim, a determinação dos efeitos ambientais envolve a consideração da concentração do agrotóxico e da duração da exposição, levando em conta a resposta dos organismos. Essas substâncias químicas podem ser tóxicas a microrganismos de solo, minhocas, aves, abelhas e plantas não-alvo, algas, microcrustáceos e peixes (toxicidade aguda e crônica), mamíferos (toxicidade sistêmica e tópica), e podem também acumular nos organismos expostos. Os agrotóxicos podem ser agentes mutagênicos, teratogênicos, carcinogênicos, e afetar a reprodução de mamíferos.

Efeitos Ambientais dos Agrotóxicos

Os agrotóxicos são moléculas sintetizadas para afetar determinadas reações bioquímicas de insetos, microrganismos, animais e plantas que se quer controlar ou eliminar, mas determinados processos bioquímicos são comuns a todos os seres vivos e, assim, o efeito pode então atingir não só o organismo que se espera controlar, como também outros seres do ambiente. A introdução de agrotóxicos no ambiente agrícola pode

provocar perturbações ou impactos, porque pode exercer uma pressão de seleção nos organismos e alterar a dinâmica bioquímica natural, tendo como consequência, mudanças na função do ecossistema.

Como se sabe grande parte dos organismos vive em metabiose, isto é, uma forma de dependência ecológica na qual um organismo ou um grupo funcional de organismos precisa modificar o ambiente antes que outro organismo ou grupo funcional de organismos possa se estabelecer e prosperar (Waid, 1999). Pode-se perceber que os efeitos nem sempre são isolados, pois as comunidades têm interações recíprocas de dependência ou cooperação e, o efeito sobre uma determinada população pode afetar todo o funcionamento de um ecossistema.

Organismos de solo são sensíveis aos agrotóxicos e estão relacionados direta ou indiretamente com funções benéficas, como: armazenamento e disponibilidade de água; decomposição de resíduos de plantas e animais com liberação de nutrientes em formas disponíveis às plantas; manutenção de agregados de partículas; decomposição, transformação e ciclagem de nutrientes; supressão de organismos patógenos para as plantas, e seqüestro e degradação de agrotóxicos. Os agrotóxicos podem alterar não só a diversidade e a composição de espécies, como também a biomassa, isto é, a quantidade total de microrganismos do solo. Como os microrganismos têm atuação fundamental na transformação e liberação de nutrientes para as plantas, a disponibilidade de nutrientes pode ser alterada e a fertilidade do solo pode ficar comprometida.

Alguns agrotóxicos dissipam-se rapidamente no solo. Esse processo é denominado mineralização e resulta da transformação do produto em composto mais simples, como H_2O , CO_2 e NH_3 . Embora parte desse processo seja ocasionado por reações químicas, como a hidrólise e a fotólise, o catabolismo microbiológico e o metabolismo são, geralmente, os principais meios de mineralização. Os microrganismos do solo utilizam o agrotóxico como fonte de carbono e outros nutrientes. Alguns produtos químicos, como o herbicida 2,4-D, são rapidamente decompostos no solo, enquanto outros não são atacados tão facilmente, como é o caso do 2,4,5-T. Algumas moléculas são moderadamente persistentes e seus resíduos podem permanecer no solo durante um ano inteiro, outras podem persistir por mais tempo.

Geralmente observa-se uma seleção natural de microrganismos capazes de metabolizar determinado agrotóxico, principalmente nas primeiras aplicações no solo. Nessa fase, normalmente, ocorre um aumento no número desses organismos com a consequente aceleração do processo de degradação, conhecida como fase "log" (Solomon, 1996; Valarini et al., 2003). Com a adição subsequente do agrotóxico ao solo, a degradação é rapidamente iniciada. No entanto, produtos com alto nível de toxicidade podem destruir grande parte da fauna e flora microbiana do solo, contribuindo para o surgimento de organismos patógenos, adaptados às condições de contaminação.

Alguns organismos possuem grande capacidade de bioacumular substâncias químicas, caracterizando o processo de bioacumulação ou bioconcentração. Esse fenômeno, no entanto, depende de dois fatores básicos: (a) da presença de um mecanismo de absorção ou "sorvedouro" representado principalmente pelos lipídios do organismo e (b) das propriedades físico-químicas do agrotóxico que podem favorecer ou não sua entrada no organismo. Se o processo de bioacumulação atingir níveis elevados em uma cadeia trófica, passa a caracterizar então a biomagnificação (Valarini et al., 2003).

No ambiente aquático, além da hidrólise e da fotólise, os agrotóxicos podem também sofrer a degradação biológica e, ainda, a bioacumulação e a biomagnificação, diferenciando apenas os microrganismos nesse ambiente em relação àqueles presentes no solo.

Os efeitos ambientais de um agrotóxico dependem intrinsecamente da sua ecotoxicidade a organismos terrestres e aquáticos e, em um sentido mais amplo, também da sua toxicidade ao ser humano. Além disso, dependem diretamente das concentrações atingidas nos diferentes compartimentos ambientais (solo, água, planta e atmosfera) que, por sua vez, dependem do modo e das condições de aplicação, da quantidade ou dose usada e do comportamento e destino do agrotóxico no meio ambiente.

Plano de Monitoramento do Risco Ambiental

Antes de se executar um plano de monitoramento de riscos ambientais de agrotóxicos é necessário que sejam definidos os objetivos, assim como a abrangência e a escala de trabalho que, já no seu início, deve ter os compartimentos ambientais e organismos mais expostos identificados e os atributos e indicadores estabelecidos.

Os objetivos do trabalho de monitoramento precisam ser claramente definidos. É de fundamental importância definir qual, ou quais os compartimentos ambientais e organismos de interesse para o agrotóxico monitorado. Alguns questionamentos são necessários como: Pretende-se estudar a contaminação de corpos d'água com respeito à toxicidade a organismos aquáticos e/ou à potabilidade para o ser humano? Respostas a perguntas como esta dependem do agrotóxico a ser monitorado.

A abrangência, tanto geográfica como temporal, e as respectivas unidades básicas, precisam ser previamente definidas, assim como a escala de trabalho. Outra necessidade é a definição da frequência das coletas de amostras, dados e/ou informações. Por exemplo, um monitoramento anual feito abrangendo toda uma grande bacia hidrográfica em escala 1:100.000 não terá o mesmo detalhamento de um trabalho de frequência mensal feito em uma microbacia em escala 1:10.000.

Há, também, a necessidade da identificação inicial dos compartimentos ambientais e dos locais naturalmente mais vulneráveis e dos organismos mais expostos à contaminação pelo uso de cada agrotóxico de interesse. Para tanto, o levantamento das propriedades e condições do meio (solo, topografia, hidrologia, hidrogeologia, clima etc.) e a prévia estimativa da carga potencialmente contaminante são fundamentais, assim como o conhecimento das propriedades físico-químicas, toxicológicas e ecotoxicológicas do agrotóxico monitorado.

Também, logo no início do trabalho de monitoramento, é imprescindível que os atributos e indicadores ambientais de alteração e de risco sejam conhecidos para que a avaliação seja possível. Por exemplo, os resultados analíticos de um monitoramento de resíduos de agrotóxicos em um corpo d'água podem não dar uma idéia de sua significância sem os indicadores de risco ambiental. Logo, torna-se necessária a adoção de valores ou limites que estabeleçam o referencial a partir do qual se considera uma condição de risco, e/ou a observação dos possíveis efeitos ecológicos adversos a campo.

Procedimentos de Amostragem

A amostragem é de importância fundamental no monitoramento da exposição das águas, dos solos e sedimentos, não se constituindo unicamente na coleta das amostras a serem analisadas, mas envolvendo o planejamento das atividades de amostragem desde o campo até o laboratório.

A amostragem envolve um bom conhecimento do local de trabalho e seu entorno, e a coleta de amostras, propriamente dita, nos pontos e momentos mais representativos, utilizando equipamentos adequados e procedimentos e métodos de preservação das amostras. O objetivo é coletar volumes de água ou quantidades de solo ou sedimento suficientes e representativos para a realização das análises químicas e a interpretação dos resultados.

A representatividade de amostras ambientais é considerada um componente crítico na execução do plano de amostragem que inclui a caracterização adequada da área a ser investigada. A representatividade de uma amostra ambiental mede o grau com que uma amostra representa as condições de uma área em particular. Assim, o objetivo de uma amostragem representativa é o de assegurar que a amostra ou grupo de amostras reflita com exatidão a concentração do(s) contaminante(s) em relação a um dado período, uma dada localização e considerando características do local. Para atingir este objetivo, a amostragem precisa ser conduzida de forma que cada amostra coletada contenha as propriedades físicas e químicas originais. Por isso, nesse caso, a integridade da amostra precisa estar assegurada.

Antes de se iniciar qualquer procedimento, deve-se definir os objetivos da amostragem e os fatores determinantes do planejamento da mesma como tamanho, volume, quantidade e densidade da amostra, posição dos pontos de coleta, dos procedimentos de campo, do manuseio, preparo e transporte da amostra e das necessidades analíticas. O grau de detalhe e a precisão a serem adotados em um programa de amostragem dependerão dos objetivos a serem estabelecidos para o monitoramento.

Para se realizar uma amostragem realmente representativa é também preciso conhecer alguns aspectos relacionados à informação disponível sobre a área a ser monitorada, tais como, histórico de usos e ocupação do solo, características edafológicas e hidrogeológicas; assim como os limites analíticos para a quantificação do contaminante.

No monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos as amostras devem ser coletadas em áreas previamente identificadas como sendo mais provavelmente contaminadas e requerem, portanto, procedimentos especiais para a manipulação, devido a seu potencial tóxico ou perigoso ao pessoal de campo e de laboratório envolvidos na coleta, no manuseio e transporte das amostras.

A escolha do tipo de amostragem mais apropriada estará associada ao tipo da provável distribuição do agrotóxico na área a ser monitorada. De acordo com a escolha, existem basicamente três tipos de estratégia de amostragem:

- (1) Amostragem aleatória, na qual a coleta de amostras é feita de forma não sistemática, ao acaso, em toda área ou parcela específica da área a ser monitorada. Pode ser aplicada em casos em que pouca informação prévia da área está disponível e presume-se uma distribuição irregular das áreas contaminadas.
- (2) Amostragem sistemática, na qual a coleta de amostra é definida num desenho ou delineamento previamente estabelecido com distribuição sistemática dos pontos de amostragem (malha de amostragem). Na maioria dos casos, este tipo de amostragem gera um retrato detalhado da variação existentes no local, sendo que a malha de amostragem pode ser quadrada, retangular ou triangular, sendo esta última a que possibilita a detecção mais segura da distribuição espacial do(s) agrotóxico(s) na área monitorada.
- (3) Amostragem direcionada, na qual a localização dos pontos de amostragem é realizada de acordo com o conhecimento prévio das fontes de contaminação. Este tipo de amostragem é utilizado para definir o pior caso. Esta estratégia identifica apenas situações específicas da contaminação.

Existem basicamente dois tipos de técnicas para amostragem. A primeira técnica refere-se a alíquotas isoladas, representativas de um local específico e a um dado tempo. A amostra é coletada de uma vez só em um dado ponto de interesse particular na área de estudo. O caráter representativo dessa amostra é definido pela natureza dos materiais constituintes da amostra. Em geral, as propriedades do local de amostragem variam no tempo e na distância do local amostrado. Assim, o caráter representativo dessa amostra decresce com a variação desses parâmetros.

A segunda técnica refere-se à amostragem composta, que ao contrário da anterior, não é isolada e é coletada em mais de uma alíquota em vários locais e/ou pontos. A análise da amostra composta produz um valor médio e em certos casos, pode ser usada como uma alternativa à análise de um número elevado de amostras isoladas. Deve-se observar, entretanto, que a mistura de amostras pode mascarar algumas informações importantes pela diluição de concentrações pontuais de algum agrotóxico. Amostras compostas são geralmente utilizadas para estudos ambientais, nos quais se procura a avaliação do grau de contaminação de extensas áreas, com redução de custos de análise.

Uma boa amostragem e o correto preparo das amostras são pontos críticos na manutenção da integridade da amostra. O processo de coleta no campo deve incluir considerações sobre qualidade, volume/quantidade e área a ser amostrada. A preparação das amostras coletadas refere-se a todos os processos de manuseio da amostra após a coleta e antes do envio da mesma ao laboratório para análise.

A preparação da amostra também depende dos objetivos da amostragem e da análise a ser efetuada. Manuseio inadequado pode resultar numa amostra imprópria para a análise requerida. Em relação à coleta, quanto maiores o número de amostras e o volume ou a quantidade de cada amostra coletada, mais representativo será o resultado analítico, entretanto, são geralmente limitados pelos recursos humanos disponíveis e pelos custos operacionais e de análise laboratorial.

Deve-se levar em conta que a natureza da matriz ambiental a ser amostrada pode ser um problema potencial na amostragem. Se o material é pouco heterogêneo, geralmente sua composição será quase uniforme em toda extensão da área de amostragem. Neste caso, qualquer quantidade amostrada pode ser considerada representativa do material amostrado. Por outro lado, para amostras heterogêneas, variar o local de amostragem tanto lateralmente quanto verticalmente pode introduzir variações nas características das amostras coletadas.

Deve-se procurar sempre transportar as amostras do local de coleta para o laboratório em recipientes, como caixas de isopor ou caixas térmicas, que as protejam da luz e do calor. Se o tempo necessário para a coleta e o transporte superar algumas horas o uso de gelo comum pode ser uma alternativa. Se o tempo for mais elevado, passando de 12 horas, deve-se usar gelo seco com vedação total da caixa térmica ou de isopor.

As amostras deverão ser identificadas por um número ou sigla, local de coleta, data e hora. Utilizar etiquetas e marcadores resistentes à água, ao manuseio e à estocagem. Registrar em um caderno ou uma planilha de campo ou, ainda, por meio eletrônico, anotações sobre o local amostrado, preferencialmente com as coordenadas geográficas por meio de GPS (*Global Positioning System*), o tipo de amostra, o amostrador utilizado, as condições climáticas, além dos dados inseridos nas etiquetas.

As amostras de solo e de sedimento, dependendo do tipo de análises a serem realizadas, poderão ser acondicionados em vidros, frascos plásticos ou de polietileno de boca larga, ou ainda em sacos plásticos. Os primeiros encarecem o processo de amostragem, mas certos tipos de compostos podem reagir com o plástico, fazendo com que as amostras coletadas neste tipo de material sejam inadequadas.

Os frascos utilizados para o acondicionamento das amostras de solo e sedimento devem ser previamente tratados, para limpeza e descontaminação, com ácido nítrico 10% por 24 horas e enxaguados cinco vezes com água deionizada. Normalmente 1 kg de solo ou de sedimento é suficiente para as análises.

Para minimizar os efeitos da redução do número de amostras na representatividade analítica dos resultados de laboratório, deve-se considerar que:

- Os objetivos da amostragem e da análise definirão o número de amostras e os volumes das mesmas.
- A área e a profundidade da coleta definirão o volume total da amostra. Dependendo do analito a ser analisado, as amostras de solo, por exemplo, devem ser coletadas na superfície (0-10 cm), subsuperfície (10-25 cm) ou a intervalos de 10 ou 15 cm. Agrotóxicos lipofílicos são freqüentemente encontrados nas primeiras camadas do solo, enquanto os compostos hidrofílicos são mais freqüentes nas camadas mais profundas.
- Materiais como rochas, madeiras, cascalhos, restos vegetais, etc., devem ser identificados e removidos da amostra.
- O peneiramento da amostra serve para classificá-la para um determinado tamanho de partícula. O descarte de material não peneirado pode resultar em perdas químicas e não é recomendado quando se quer analisar a presença de materiais voláteis.
- Técnicas de homogeneização são usadas para uniformizar a distribuição do contaminante através de toda amostra. Idealmente, a homogeneização deve resultar numa amostra de igual composição e representatividade da amostra total coletada. Uma homogeneização incompleta aumentará a variação da composição da amostra.
- A obtenção de uma amostra composta é um processo de combinação física e homogeneização de diversas alíquotas de solo, coletadas em diferentes pontos da área de amostragem. Amostras compostas fornecem uma concentração média do contaminante em função de um certo número pontos de amostragem, o que reduzirá o número de análises laboratoriais e a variabilidade das amostras. As diversas alíquotas de solo de uma amostra composta deverão ter o mesmo volume e, quando amostras compostas são utilizadas, o fator de composição da amostra (isto é, número de alíquotas a serem combinadas) deve ser avaliado em função dos limites de detecção para os parâmetros analíticos de interesse.

Em se tratando do solo e da água do aquífero freático, o esquema amostral para agrotóxicos, normalmente obedece a pontos perpendiculares aos cursos d'água superficiais, acompanhando a declividade do terreno, constituindo os "transects". Esse procedimento parte do princípio de que os agrotóxicos menos móveis no perfil do solo tendem a caminhar em direção ao corpo d'água, por carreamento superficial, principalmente adsorvidos às partículas de solo, durante os períodos de chuva.

As técnicas para amostragem de água superficial com propósitos de monitoramento ambiental podem variar enormemente dependendo dos objetivos do trabalho. Não existe um procedimento universal recomendado para esta atividade, porém, a amostragem em corpos d'água superficiais é geralmente realizada coletando-se a amostra na superfície ou em profundidades específicas da coluna d'água. Assim, a técnica e o equipamento de amostragem deverão ser definidos dependendo do tipo e do local de coleta da amostra.

Uma amostragem em um corpo d'água superficial corrente (lótico) não representa a condição físico-química da água naquele local, motivo pelo qual cuidado deve ser tomado na interpretação dos resultados. Geralmente recomenda-se que amostras de sedimento de fundo sejam também coletadas, devendo-se obedecer ao espaçamento e à freqüência de coleta de acordo com a escala de trabalho adotada.

Para os agrotóxicos com maior mobilidade e persistência, haverá possibilidade de lixiviação no solo até o aquífero freático que, normalmente, possui conexão com o curso d'água superficial. Nesses casos, a instalação de piezômetros na área é recomendada. Em áreas de recarga de aquíferos essa complexidade aumenta, podendo os agrotóxicos de maior potencial de lixiviação atingirem a zona saturada localizada em profundidade maior. Em casos como esse, recomenda-se o monitoramento de poços mais profundos localizados próximos às áreas de uso desses produtos.

É importante observar que para proceder à escolha do método de coleta de água visando uma amostragem representativa, é necessário primeiro uma caracterização do corpo d'água. No caso de água superficial, deve-se avaliar o fluxo, presença de camadas heterogêneas e barreiras físicas que interfiram na coleta. Esta avaliação preliminar poderá ajudar na escolha do local, da profundidade e do equipamento adequados para a coleta das amostras.

Além disso, a qualidade da água no local e no momento da amostragem deve ser avaliada pelas análises da temperatura, pH, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, etc., uma vez que esses parâmetros poderão interferir nos resultados analíticos posteriores.

Os frascos para a coleta de amostras de água deverão ser, geralmente, de vidro, de preferência escuro, com tampas rosqueáveis de plástico inerte e com boa vedação. As tampas de borracha podem desintegrar-se ou liberar traços de metais quando na presença de solventes orgânicos e tampas de vidro não são adequadas para soluções alcalinas. Os frascos a serem usados deverão estar rigorosamente limpos com detergentes apropriados, enxaguados com água bidestilada, e serem mantidos sempre vedados. Normalmente 1 litro de água é suficiente para as análises.

Uma vez efetuada a coleta, as amostras devem ser transferidas para recipientes apropriados e etiquetados. A amostra coletada deverá ser submetida a processo de preservação e armazenamento que dependerá do tipo de agrotóxico e do tipo de análise a ser efetuada posteriormente. Deve-se ainda observar que existem dois tipos de interferentes ou problemas potenciais na amostragem em corpos d'água: a contaminação cruzada e a perturbação do local de coleta. A contaminação cruzada pode ser eliminada ou minimizada pela descontaminação do equipamento de coleta entre uma amostra e outra. A perturbação do corpo d'água pode ser minimizada evitando-se movimentação excessiva no momento da coleta.

Após a coleta, preparo, armazenamento em recipientes adequados, as amostras ambientais deverão ser encaminhadas imediatamente ao laboratório para as respectivas análises. Ao dar entrada, as amostras deverão ser identificadas, registradas e processadas de acordo com o tipo e os requerimentos de análise. As amostras deverão ser pesadas e homogeneizadas. Sub-amostras deverão ser extraídas com técnicas apropriadas (extração líquido-sólido, Soxhlet, extração líquido-líquido, extração em fase sólida, etc.) os extratos obtidos deverão passar por processos de eliminação de interferentes, ou "clean-up", e submetidos às análises quali e quantitativas de acordo com o tipo de agrotóxico.

Controle de Qualidade e de Segurança na Amostragem

Um plano de trabalho que estabeleça um controle de qualidade e de segurança do procedimento de coleta e manuseio da amostra deve ser elaborado para todas as atividades realizadas na amostragem. Quando procedimentos operacionais padrões são estabelecidos e disponibilizados para as atividades indicando como devem ser utilizados os equipamentos de coleta, como descontaminar os equipamentos, como proceder a homogeneização, a embalagem da amostra, o transporte, etc., os erros serão minimizados uma vez que todas as amostras serão coletadas e processadas da mesma forma.

Da mesma maneira, é importante também o estabelecimento de validação dos métodos analíticos em comparação a um padrão conhecido. Amostras em replicatas intencionalmente contaminadas devem ser utilizadas para determinar-se a porcentagem de recuperação e o coeficiente de variação das técnicas de extração do analito a ser investigado.

A determinação direta de agrotóxicos em amostras ambientais é usualmente impossível, devido à baixa concentração dos analitos e à presença de substâncias interferentes. Por isso, manuseio e preparo de amostras ambientais deve aumentar a concentração dos analitos a um nível suficiente para análise, e todos os compostos interferentes devem ser removidos.

Métodos de coleta e pré-tratamento de amostras dependem dos tipos de determinação e das matrizes analisadas (solo, água etc.) e são definidos em protocolos ou instruções internacionais. Diversos métodos de preparação inicial de amostras para determinação de diferentes compostos são freqüentemente usados e mais de uma substância podem ser determinadas simultaneamente, portanto, os volumes ou quantidades totais de amostras coletadas de cada local podem variar bastante.

Depois da coleta, as análises de água devem ser feitas tão rapidamente quanto possível. Se uma análise imediata não é possível, as amostras devem ser estocadas à temperaturas entre 2 e 5 °C, não mais que 2 a 3

dias. Geralmente, o período de estocagem das amostras pode ser mais longo apenas a temperaturas abaixo de -20 °C, em frascos plásticos.

Fontes de Erro na Amostragem e no Preparo de Amostras

Um bom plano para amostragem representativa deve considerar e minimizar os erros que podem ser introduzidos devido ao esquema amostral, à metodologia de amostragem, à heterogeneidade da amostra, aos procedimentos analíticos, à variação do local de amostragem, incluindo aí a variação da concentração e tipo de agrotóxico.

Erros podem ser introduzidos também pela seleção de um desenho ou estratégia de amostragem inadequada, como pela coleta de amostras em pontos extremamente distantes uns dos outros. Outra fonte de erros é devida a preparação e manuseio da amostra por meio de homogeneização, contaminação cruzada pelo uso inapropriado de equipamentos de coleta, utilização de recipientes sujos para armazenar a amostra e o transporte inadequado das mesmas.

O estabelecimento de procedimentos operacionais padrões específicos e previamente determinados pode ajudar a minimizar estes erros por assegurar que todas as amostras coletadas para uma dada matriz foram retiradas e processadas da mesma maneira, independentemente de quem as colete, da data e do local da amostragem. Outro importante fator para reduzir e identificar fontes de erros no processo de coleta e manuseio das amostras é a retirada de amostras controle e de replicatas.

Indicadores de Risco Ambiental

Como anotado anteriormente, a avaliação de impactos ambientais, propriamente dita, é muito complexa, cara e pode apresentar problemas operacionais quando conduzida a campo. Por outro lado, o monitoramento de risco ambiental de agrotóxicos pode cumprir um papel importante desde que seja um trabalho sistemático, organizado e dirigido por objetivos claros e factíveis. A orientação do trabalho de monitoramento, nesse caso, é dada pelas etapas anteriores da avaliação de risco ambiental. Somente os casos nos quais persistirem dúvidas sobre exposição e efeitos ambientais significativos chegariam a requerer o monitoramento do risco.

Enquanto nas etapas anteriores da avaliação a exposição é caracterizada através da estimativa das concentrações dos agrotóxicos nos compartimentos ambientais; no monitoramento as concentrações são medidas através de amostragem a campo e análise química em laboratório. Assim, depois que os compartimentos ambientais de interesse e seus atributos forem conhecidos, é necessária a definição dos indicadores de alteração e de risco ambiental. Por exemplo, se a água superficial é selecionada como o compartimento de estudo e a ocorrência de agrotóxicos como seu atributo, os níveis de agrotóxicos na água podem ser considerados como indicadores químicos de alteração e de risco.

Para distinguir entre indicadores de alteração e indicadores de risco, torna-se necessário estabelecer padrões ou limites para cada agrotóxico em cada compartimento ambiental, segundo o objetivo do monitoramento e baseados em dados laboratoriais de efeitos toxicológicos e/ou ecotoxicológicos disponíveis. Por exemplo, se o interesse é monitorar a potabilidade de água para consumo humano, o indicador de risco pode ser o valor máximo permitido para cada agrotóxico segundo a Portaria 1.469/2000 do Ministério da Saúde – Tabela 4.

A *Environmental Protection Agency* (EPA) dos EUA apresentou limites máximos permitidos de contaminação de água (*Maximum Contaminant Level, MCL*), como padrões obrigatórios para consumo humano de alguns agrotóxicos (EPA, 2001), que são mostrados na Tabela 4; na qual estão também os níveis aceitáveis (*Health Advisory, HA*) baseados em informações sobre efeitos na saúde humana para outros agrotóxicos (EPA, 1989). O *HA* aqui considerado é a concentração do agrotóxico na água a qual se espera não causar efeitos adversos à saúde humana em uma exposição dentro da expectativa de vida de 70 anos. Assim, esses valores podem ser usados como indicadores de risco no monitoramento.

Tabela 4. Padrões de potabilidade de água para consumo humano de alguns agrotóxicos¹.

Agrotóxico	Valor Máximo Permitido (µg/L)
2,4-D	30
Alaclor	20
Atrazina	2
Bentazona	300
Endossulfam	20
Glifosato	500
Metolaclor	10
Molinato	6
Pendimetalina	20
Permetrina	20
Propanil	20
Simazina	2
Trifluralina	20

¹Portaria 1.469/2000 do Ministério da Saúde.

Por outro lado, se o interesse é monitorar o risco para organismos aquáticos pode-se usar padrões para esse fim como os propostos pela *FWR Foundation – UK* (FWR, 2001) – Tabela 6. O padrão provisório de qualidade ambiental de cada agrotóxico é proposto baseado na aplicação de um fator de segurança à concentração de não-efeito para uma espécie aquática sensível com dados ecotoxicológicos disponíveis para aquela substância química. O fator de segurança é arbitrário e leva em consideração a possível maior sensibilidade de outros organismos aquáticos. Os valores de padrão provisório podem ser expressos como concentrações médias anuais, baseadas em dados de toxicidade crônica, e como concentrações máximas para proteger contra eventos de pico de concentração, baseadas em dados de toxicidade aguda (valores entre colchetes na Tabela 6).

Tabela 5. Padrões e níveis aceitáveis quanto à potabilidade da água de abastecimento de alguns agrotóxicos nos EUA.

Agrotóxico	Padrão MCL ¹ (µg/L)	Nível Aceitável HA ² (µg/L)
2,4-D	70	N.N.
Alaclor	2	N.N.
Ametrina	N.E.	60
Atrazina	3	3
Bentazona	N.E.	20
Butilate	N.E.	350
Carbofurano	40	N.N.
Dicamba	N.E.	200
Diquat	20	N.N.
Diuron	N.E.	10
Glifosato	700	N.N.
Linuron	N.E.	10
Metolaclor	N.E.	100
Metribuzin	N.E.	200
Oxifluorfem	N.E.	20
Paraquate	N.E.	30
Pendimetalin	N.E.	300
Permetrina	N.E.	400
Picloram	500	N.N.
Simazina	4	N.N.
Trifluralina	N.E.	5

¹Maximum Contaminant Level (EPA, 2001): limite máximo de um contaminante que é permitido em água para consumo humano (padrão obrigatório). ²Health Advisory (EPA, 1989): nível aceitável de um contaminante em água para consumo humano (consultivo). N.E.: não estabelecido; N.N.: não necessário pois existe o padrão obrigatório estabelecido.

Dados ambientais ainda insuficientes estão disponíveis para confirmar os padrões provisórios apresentados, e os limites analíticos de detecção que podem ser atualmente atingidos são inadequados para monitorar alguns agrotóxicos. Portanto, dados provenientes de estudos ecotoxicológicos em laboratório podem ser inicialmente adotados como indicadores de risco. Na Tabela 7 são apresentados, como exemplos, dados laboratoriais de concentração letal para 50% da população (CL₅₀) de espécies aquáticas, compilados por Hornsby et al. (1993). Outros dados estão disponíveis na literatura internacional, no entanto existe a carência de estudos ecotoxicológicos de muitos agrotóxicos para espécies nativas do Brasil.

Tabela 6. Padrões provisórios de qualidade ambiental para organismos aquáticos¹.

Agrotóxico	Concentração (µg/L)
Endossulfam	0,01 [1,0]
Fenitrotion	0,01 [0,25]
Malation	0,01
Trifluralina	0,1 [1,0]

¹Valores entre colchetes representam concentrações máximas para proteger contra eventos de pico de concentração, baseadas em dados de toxicidade aguda (FWR, 2001).

Para o compartimento solo e seus organismos os indicadores de risco dos agrotóxicos são ainda pouco consistentes e necessitam de discussão mais ampla e profunda. Nos Estados Unidos, por exemplo, foi desenvolvido um procedimento de avaliação de contaminação em solos. Trata-se de uma metodologia usada para calcular níveis de contaminação no solo da área em estudo, abaixo dos quais não há necessidade de maiores investigações.

Na Holanda, foi proposto o desenvolvimento e a adoção de valores orientadores de acordo com o princípio da multi-funcionalidade do solo, com inclusão da avaliação de risco e consideração de dados de solo como teor de matéria orgânica e percentagem de argila. Esses novos valores foram denominados de valor de referência, valor de alerta e valor de interferência. No caso da Alemanha, foram estabelecidos três tipos de valores orientadores genéricos para solos, de modo a evitar alterações prejudiciais a esse compartimento. Outros países como Inglaterra, França e Canadá também possuem valores orientadores, com níveis de acordo com o tipo de atividade.

No Brasil, a referência sobre essa abordagem encontra-se em trabalho proposto pela CETESB (2001), com o estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo para diversos compostos, entre eles alguns poucos agrotóxicos organoclorados, que têm uso proibido na agricultura. A metodologia adotada foi a mesma desenvolvida pelos holandeses (modelo C-soil), com ajustes, e que considera valores orientadores ou índices numéricos de impacto em três níveis – valores de referência (qualidade), valores de alerta e valores de intervenção (RAI).

Tabela 7. Parâmetro de toxicidade para organismos aquáticos¹.

Agrotóxico	Concentração (mg/L)
2,4-D	100
Alaclor	1,4
Ametrina	3,2
Atrazina	4,5
Bentazona	635
Butilate	4,2
Dicamba	28
Dimetoato	6,2
Diuron	4,9
Esfenvalerate	0,00069
Glifosato	8,3
Linuron	16
Malation	0,2
Metolaclor	2
Metribuzin	76
Oxifluorfen	0,2
Paraquate	15
Pendimetalin	0,199
Permetrina	0,0041
Propargite	0,12
Simazina	2,8
Terbufos	0,01
Trifluralina	0,041

¹Dados laboratoriais de concentração letal para 50% da população (CL₅₀) de espécies aquáticas, compilados por Hornsby et al. (1993).

A *Asia-Pacific Centre for Environmental Law* (APCEL, 1995) propõe limites máximos permitidos de resíduos de agrotóxicos para serem usados como padrões no controle e na avaliação do nível de contaminação do solo. A Tabela 8 apresenta as concentrações máximas permitidas para alguns agrotóxicos.

Tabela 8. Limites máximos permitidos de resíduos de agrotóxicos no solo¹.

Agrotóxico	Concentração Máxima Permitida (mg/kg)
2,4-D	0,2
Atrazina	0,2
Cipermetrina	0,5
Dimetoato	0,1
Metamidofos	0,1
Metolaclor	0,5
Monocrotofos	0,1
Paration-metílico	0,1
Simazina	0,2

¹Asia-Pacific Centre for Environmental Law (APCEL, 1995).

Diante do exposto, constata-se que existe uma lacuna de conhecimento quanto aos indicadores de risco ambiental de agrotóxicos para o compartimento solo. Por constituírem um grupo de mais de trezentos ingredientes ativos (i.a) em uso no Brasil, há necessidade de que os trabalhos avancem no sentido de estabelecer valores permitidos e/ou aceitáveis para esses compostos nos nossos solos.

Como é conduzido a campo (geralmente em áreas de produção agrícola comercial), o monitoramento propicia também a caracterização dos efeitos em organismos sensíveis na área monitorada e áreas adjacentes. Indicadores biológicos, além dos indicadores químicos, podem ser usados em trabalhos de monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos. Assim, por exemplo, organismos aquáticos como algas, crustáceos e peixes podem ser selecionados como bioindicadores de risco em corpos d'água, e suas populações podem ser monitoradas a campo.

Por sua vez, organismos de solo podem ser usados como bioindicadores de risco porque são sensíveis aos agrotóxicos e estão relacionados direta ou indiretamente com várias funções benéficas. Desta forma, medidas de diversidade, abundância e atividade desses organismos podem servir como indicadores da estabilidade das funções do solo.

Já existem muitas formas de avaliação não só da abundância e da diversidade, como da atividade e da estabilidade da microbiota, meso e macrofauna do solo, que podem ser aplicadas no monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos. Medidas de abundância de minhocas, diversidade e abundância de nematóides, ácaros, insetos, bactérias, fungos, protozoários, etc. podem fornecer informações sobre manutenção ou alteração das funções e processos do solo. Mudanças na macrofauna após aplicação ou contaminação de solo com agrotóxicos podem ser avaliadas por meio de medidas de mortalidade, taxas de reprodução, número de ovos, variação do peso médio, taxas de respiração e bioacumulação nos diferentes organismos.

Entretanto, medidas da diversidade e abundância de comunidades microbianas são difíceis, pois a grande maioria dos microrganismos não é passível de ser isolada e mantida em meios de cultura, isto é, os organismos são selecionados no processo de isolamento a partir de sua capacidade de proliferar nos meios de cultura disponíveis, o que pode subestimar as medidas de diversidade e de abundância. Sabe-se que apenas entre 1 e 3% da biomassa microbiana total do solo podem ser medidas por contagens de células em meios de cultura. Além disso, há críticas sobre essas técnicas, por serem insensíveis às mudanças sutis do número de indivíduos das comunidades microbianas. Outro fato comprovado é que a quantidade de microrganismos pode permanecer constante, mas sua atividade pode ser até maior após a interferência, traduzindo em um estímulo causado pelo agente interferente (agrotóxico).

Processos bioquímicos e genéticos têm sido cada vez mais pesquisados, de forma a se obter respostas da capacidade metabólica do solo após ação de agentes causadores de impacto. Para este tipo de respostas, faz-se uso de testes que avaliam os aspectos funcionais da comunidade microbiana. Medidas de estabilidade funcional e mineralização de substratos, isto é, degradação total da molécula a CO₂ e H₂O, estão entre os parâmetros bioquímicos que fornecem dados sobre a manutenção ou alteração das capacidades biológicas do solo após tratamento com agrotóxicos.

A avaliação da biomassa microbiana do solo, que é definida como a parte viva da matéria orgânica do solo excluindo-se raízes e animais maiores que 5 mm, tem sido também utilizada como bioindicador, principalmente em relação aos conteúdos de carbono, nitrogênio, enxofre e fósforo. Mais recentemente, também as quantidades de fosfolípidios extraídos do solo têm sido medidas e consideradas como parâmetro sensível porque são achados nas membranas de todas as células vivas. Medidas da razão entre respiração basal e os conteúdos de carbono ou nitrogênio da biomassa microbiana fornecem outra medida bioindicadora, chamada quociente metabólico.

Outros processos que medem a atividade dos microrganismos e que podem ser perturbados por contaminação do solo por agrotóxicos são os que medem atividades enzimáticas. As atividades enzimáticas são extremamente importantes nos processos de decomposição e síntese de matéria orgânica e na liberação de compostos utilizados pelas plantas para seu crescimento e vigor. Portanto, a supressão ou diminuição de organismos ou de suas atividades enzimáticas por ação de agrotóxicos pode se traduzir em mudanças na fertilidade do solo. Por isso, as enzimas mais freqüentemente estudadas têm sido as relacionadas com o metabolismo da matéria orgânica e com os ciclos biogeoquímicos de nitrogênio, carbono, fósforo e enxofre, que são elementos da composição das células e importantes como nutrientes para as plantas.

Mais recentemente têm-se utilizado também técnicas de genética molecular que se baseiam na separação de células microbianas de partículas do solo e lise dessas células para separação e purificação do DNA, ou na extração do DNA diretamente do solo. Estas técnicas servem para identificar e classificar os organismos em grupos filogenéticos ou para quantificar a abundância de determinadas populações de microrganismos. Juntamente com a determinação de fosfolípidios essas técnicas têm sido consideradas das mais sensíveis, independem da capacidade de isolamento em meios de cultura e podem ser usadas para comparar a comunidade microbiana antes e depois da introdução de um agrotóxico em solos com diferentes composições microbianas. Entretanto, essas técnicas ainda têm problemas relacionados com eficiência de lise celular, extração e purificação do DNA dependendo do tipo de solo, eficiência de separação de DNA microbiano do de outros organismos, além de fornecerem pouca informação a respeito de mudanças nas capacidades funcionais e serem ainda relativamente caras.

Também a contaminação da água adjacente a áreas de agricultura tem sido verificada através do uso de bioindicadores. As avaliações de risco ambiental de concentrações subletais de agrotóxicos são particularmente importantes porque podem indicar contaminação a longo prazo de compostos persistentes e o potencial de contaminação de toda a cadeia trófica daquele ecossistema.

Processos de bio-concentração e transformação de agrotóxicos têm sido estudados em algas, moluscos e crustáceos aquáticos, anfíbios, etc., mas principalmente em peixes e particularmente quanto à possibilidade de bioacumulação nos organismos e a concentração de agrotóxicos nos músculos, que é a parte comestível, mas também no fígado, que é o órgão no qual os compostos são metabolizados. Nos processos de transformação o composto original é transformado em metabólitos por reações mediadas por enzimas e podem ocorrer tanto bioativação com formação de metabólitos ainda mais tóxicos que os compostos originais, como biotransformação em compostos menos tóxicos e geralmente mais solúveis em água e excretáveis.

Assim como no solo, pode-se avaliar as mudanças induzidas pelos agrotóxicos nos organismos aquáticos naturais e freqüentes na região, também por meio de estudos de processos, estruturas e funções bioquímicas ou componentes celulares, como taxa de reprodução, abundância, mudanças morfológicas, efeitos neurotóxicos, histológicos, genotóxicos, mudanças em atividades enzimáticas, no DNA, no comportamento homeostático, etc. dos organismos bioindicadores em água contaminada em relação aos mesmos organismos de áreas-controle, isto é, sabida e comprovadamente não contaminadas. Desta forma avalia-se a relação entre níveis de contaminação da água e efeitos biológicos.

Organismos que vivem em contato direto com sedimentos dos rios, córregos e lagos adjacentes às áreas de aplicação de agrotóxicos podem ser de interesse particular, pois muitos compostos pouco solúveis em água podem ser depositados no sedimento e o grau de contaminação pode ser maior no sedimento que na coluna d'água.

Têm-se também utilizado diferentes organismos como bioindicadores de água salgada ou salobra, levando-se em conta também o nicho ecológico. Por exemplo, para estudos de contaminação de sedimento pode-se estudar organismos que vivem e atuam neste ambiente, como mariscos e camarões de diferentes espécies. Para estudos de contaminação da coluna d'água, pode-se utilizar organismos essencialmente filtrantes, como os mexilhões.

Peixes têm sido bastante utilizados, pois representam alimento não só da população humana, como também de diferentes organismos das várias cadeias alimentares próximas aos corpos d'água. Os parâmetros de estudo também podem variar, isto é, podem ser bioquímicos (enzimas, integridade do DNA, etc); histopatológicos

(necrose, carcinomas, etc); individuais (crescimento, conteúdo de lipídios, etc); populacional (abundância, razão entre sexos, etc.); comunitários (índices de diversidade, tipos de alimentação, etc.).

De qualquer forma, deve-se ter em mente que as diferentes espécies e o grau de maturação dos organismos, apresentam diferentes graus de suscetibilidade aos diferentes agrotóxicos e por isso, têm-se aconselhado o estudo de espécies que ocupam diferentes nichos.

Tanto no solo como na água, as respostas também podem ser avaliadas quanto à duração e relevância ecológica. Respostas de curto prazo podem ter menor importância, pois as consequências podem ser mais efêmeras. Por outro lado, quanto maior o efeito sobre a reprodução, populações e comunidades, maior é a importância do efeito no ecossistema, já que muitos organismos e, possivelmente, várias cadeias alimentares são afetadas. Pode-se avaliar, por exemplo, a influência de um determinado agrotóxico sobre o índice de condição dos organismos na área monitorada, que leva em conta a razão entre o peso de tecido mole e o peso total. Se o agrotóxico for lipofílico, pode-se avaliar seu efeito sobre o conteúdo de lipídios dos organismos, já que este conteúdo relaciona-se com a concentração de contaminantes em tecidos específicos ou de todo o organismo.

Verifica-se, portanto, que todos os métodos de avaliação e monitoramento de risco ambiental de agrotóxicos através de respostas de bioindicadores têm vantagens e desvantagens ou limitações, de onde se conclui que a combinação de dois ou mais métodos pode ser mais eficiente para obtenção de uma resposta evidente do risco. Além disso, aponta-se a necessidade de estudos que definam as ligações entre organismos, processos, propriedades e funções do ecossistema, que mostrem as consequências para a saúde, produtividade e sustentabilidade do agroecossistema.

De qualquer forma, cuidado especial deve ser tomado na utilização de indicadores biológicos em trabalhos de monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos a campo, pois mudanças nas populações desses organismos podem ser causadas também por outros contaminantes e por diversos fatores ambientais como temperatura e pH, disponibilidade de alimento e outros, que podem ser sazonais. Na prática, a combinação de indicadores químicos e biológicos é sempre recomendável em programas de monitoramento.

Finalmente, detecta-se ainda a necessidade de desenvolvimento de protocolos de estrutura científica sobre indicadores químicos e biológicos, para aumentar o uso desses na avaliação e no monitoramento de risco ambiental de agrotóxicos.

Recomendações Técnicas para Monitoramento do Risco Ambiental

O objetivo dessa sessão é apresentar recomendações práticas, ainda que gerais, para os trabalhos de monitoramento dos riscos ambientais associados ao uso de um dado agrotóxico em área de uma determinada cultura agrícola. É importante salientar que agrotóxicos muito voláteis e/ou sujeitos à deriva (que depende também da tecnologia de aplicação e das condições meteorológicas), assim como produtos muito tóxicos a aves e insetos benéficos, requerem recomendações específicas para o monitoramento.

Cada agrotóxico pode ser classificado considerando, inicialmente, os extremos de sortividade e persistência no solo, pois esses condicionam, em grande parte, seu comportamento e destino ambiental. Especial atenção deve ser dada aos agrotóxicos com longa persistência no ambiente (meia-vida longa), tanto com alta como baixa sortividade (alto ou baixo valor do coeficiente de sorção).

Baseando-se em dados e informações existentes sobre o comportamento ambiental e sobre a ecotoxicidade dos agrotóxicos, é possível identificar previamente os compartimentos ambientais e organismos mais expostos ao seu uso agrícola, o que permitirá selecionar o(s) processo(s) de transporte prioritários no monitoramento. O mesmo pode ser feito considerando a toxicidade dos agrotóxicos e a possibilidade de contaminação da água para abastecimento, seja superficial ou subterrânea, e o potencial de intoxicação de pessoas pelo consumo de água contaminada. A intoxicação ocupacional que pode ocorrer no manuseio e na aplicação dos agrotóxicos não é tratada aqui, por envolver uma outra abordagem.

Devido à necessidade de apoio logístico intenso, a área monitorada não deve ser muito distante do laboratório, ou cuidados especiais devem ser tomados quanto ao acondicionamento e transporte das amostras, ou mesmo uma estrutura de apoio deve ser instalada no local.

A área de monitoramento selecionada deve estar, se possível, localizada na cabeceira de uma microbacia (componente de uma bacia hidrográfica conhecida), e deve ser georreferenciada por coordenadas de latitude e longitude. A área monitorada deve ser descrita, incluindo os corpos d'água subterrâneos (lençol freático) e os corpos d'água superficiais lênticos (lagos, lagoas, açudes) e lóticos (córregos, riachos, rios), assim como as nascentes existentes. A área total dos corpos d'água superficiais e a área da cultura agrícola com aplicação do agrotóxico estudado devem ter uma relação mínima de 1:10, recomendada pela *Society of Environmental Toxicology and Chemistry* (SETAC).

A seleção da área deve ser feita considerando também o tipo de solo, a declividade do terreno e o isolamento com relação a outras áreas cultivadas com a mesma cultura. As áreas vizinhas devem ser descritas e informações adicionais tratando da descrição da geologia (hidrogeologia), do relevo, da vegetação original e do clima dominante da região onde está a área estudada podem ser úteis.

Dados históricos de precipitação pluviométrica na região devem ser levantados. Durante o período de monitoramento, dados de temperaturas (máxima, mínima e atual), umidade relativa do ar, e de precipitação devem ser coletados na área monitorada.

Os tipos de solo na área escolhida devem ser caracterizados e classificados. O mapa de solos deve ser apresentado, mostrando também a topografia do terreno. Observações de campo, aliadas aos resultados obtidos por meio das análises físicas e químicas dos solos, podem permitir a identificação de processos erosivos, que podem evidenciar problemas ambientais que se traduzem pelo transporte de solo e possível carreamento de agrotóxicos (adsorvidos às partículas de solo), e também pela possibilidade tanto de contaminação quanto de assoreamento dos corpos d'água superficiais.

Devem ser previamente estabelecidos os limites da área geográfica a ser, provavelmente, direta e indiretamente afetada pela aplicação do agrotóxico, denominada área de influência. Como área de influência direta deve ser considerada a área diretamente sujeita aos riscos da aplicação do agrotóxico, sendo sua delimitação função das características físicas e biológicas da área estudada e das particularidades da aplicação do produto. A área de influência indireta deve ser aquela, fora da área de influência direta, real ou potencialmente em risco pela aplicação do agrotóxico, abrangendo os ecossistemas aquáticos (lênticos e lóticos) e terrestres que podem sofrer efeitos adversos.

O histórico de uso de agrotóxicos, particularmente do agrotóxico monitorado, deve ser elaborado para a área estudada. O sistema de plantio e condução da cultura (cultivo convencional, mínimo ou direto, irrigação etc.) deve ser caracterizado.

As sub-áreas consideradas (2 ou 3) para fins de amostragem de solo devem ser previamente identificadas, correspondendo no total à cerca de 10% da área da cultura agrícola, podendo ser localizadas longitudinal e/ou perpendicularmente aos corpos d'água superficiais.

Os procedimentos de coleta e preservação de amostras de água devem ser baseados na Norma Preservação e Técnica de Amostragem de Efluentes Líquidos e Corpos Receptores (NBR 9898) da ABNT. Os níveis de resíduo do agrotóxico e dos seus metabólitos ou produtos de degradação em amostras de água, solo e sedimento podem ser determinados, após extração, através de ensaio por cromatografia gasosa ou líquida, e espectrometria de massas.

Os valores de ecotoxicidade aguda e crônica (resultados de testes de laboratório), coletados da literatura ou gerados prévia ou concomitantemente, devem ser comparados com as concentrações ambientais (considerando nível e persistência) medidas em corpos d'água e no solo na área monitorada, para se caracterizar os riscos ambientais. Assim como os valores máximos permitidos para potabilidade, serão comparados com as concentrações ambientais encontradas nos corpos d'água, para se caracterizar os riscos da contaminação para a saúde humana.

Além disso, representantes de organismos terrestres e aquáticos devem ser observados a campo, em freqüentes visitas à área monitorada através do registro de possível mortalidade de espécies, e/ou coletados e estudados em laboratório. Se for constatada qualquer morte de organismos, os mesmos deverão ser coletados e levados para análise em laboratório.

Agrotóxicos com Longa Persistência e Alta Sortividade

Para agrotóxicos com meia-vida longa e alto coeficiente de sorção, a camada superficial do solo, assim como o processo de carreamento superficial e, conseqüentemente, a água superficial (coluna d'água e partículas em suspensão) e o sedimento de fundo devem ser componentes prioritários no monitoramento ambiental.

Dependendo dos dados de toxicologia e ecotoxicologia do agrotóxico em estudo, organismos terrestres e/ou aquáticos devem ser monitorados.

Amostragens do solo podem ser realizadas com trado tubular (tipo amostrador de raízes com pistão) em diferentes pontos de coleta, para quantificar os resíduos do agrotóxico estudado. Níveis de resíduo do agrotóxico no solo podem ser analisados em amostras retiradas segundo um desenho estratificado, dispondo os estratos em *transects* no sentido da declividade do terreno. Nesse caso, dentro de cada estrato, 10 amostras podem ser retiradas separadamente de duas camadas superficiais do solo (0-10 e 10-20 cm, por exemplo) antes da primeira aplicação e em 1, 4 e 16 dias após cada aplicação do agrotóxico (se mais que uma aplicação é realizada). Adicionalmente, amostras podem ser retiradas em 64 e 128 dias após a última aplicação.

As 10 amostras de cada estrato, em cada profundidade, devem ser misturadas e a sub-amostra composta colocada em pote de vidro incolor boca larga com tampa, resfriada em caixa de isopor com gelo e transportada para um congelador, onde deve ser mantida à temperatura de -20°C até o momento da extração em laboratório e posterior análise de resíduo. Entre a extração e a análise, os extratos devem ser mantidos por no máximo 5 dias à temperatura de 4°C. Com o auxílio de instrumentos de campo devem ser respectivamente determinados pH e umidade, e temperatura do solo, em cada momento de coleta. Medidas de pH do solo devem ser feitas também em laboratório.

Logo após um dia chuvoso (mais de 30 mm registrado em medição diária), amostras para análise de água de escoamento superficial, se houver, devem ser coletadas em um ponto na porção mais baixa de cada sub-área de amostragem de solo, próximo das margens dos corpos d'água adjacentes à área de plantio. Recomenda-se que as amostras sejam colocadas em frascos de vidro âmbar (com capacidade de 1000 mL) fechados com tampas de rosca. As amostras devem ser resfriadas em caixas de isopor com gelo e transportadas para uma geladeira, na qual devem ser mantidas a 4°C por não mais que 15 dias até a extração, sendo os extratos mantidos à mesma temperatura por no máximo 40 dias até a análise.

Água e sedimento de fundo dos corpos d'água superficiais adjacentes à área cultivada devem ser amostrados, de margem a margem, nas projeções das sub-áreas de amostragem do solo, em 8 a 10 pontos por hectare de área de corpo d'água superficial lântico (açude, lago, lagoa), regularmente a cada 30 dias (iniciando logo antes da primeira aplicação) até 128 dias após a última aplicação do agrotóxico, no caso de aplicações sequenciais em culturas anuais. E em 1, 4 e 16 dias após uma chuva pesada, para monitorar os resíduos do agrotóxico. O mesmo acontecendo em um ponto em cada nascente, e um ponto em córrego a jusante do corpo d'água lântico, assim como em poço (profundo ou superficial tipo cacimba) de abastecimento d'água da propriedade, se houver.

Amostras devem ser coletadas na coluna d'água, podendo ser com auxílio de amostrador tipo baldeador com válvula, em 2 profundidades (0-20 e 20-100 cm, por exemplo) no corpo d'água lântico. É recomendado que as amostras sejam colocadas em frascos de vidro âmbar, e levadas ao laboratório para análise de resíduo. Excepcionalmente em algumas coletas, podem ser feitas análises de resíduo na água (solução) e nas partículas em suspensão, separadas por filtração antes da extração.

As amostras de sedimento de fundo podem ser coletadas com draga coletora de sedimentos, e colocadas em pote de vidro incolor boca larga, transportadas em caixa de isopor com gelo e estocadas a -20°C antes da extração. Após a extração e antes de serem analisados os extratos devem ser mantidos a 4°C por, no máximo, 5 dias.

Agrotóxicos com Longa Persistência e Baixa Sortividade

Para agrotóxicos com meia-vida longa e baixo coeficiente de sorção, as águas subterrâneas e superficiais, assim como os processos de lixiviação e de carreamento superficial, são considerados prioritários no monitoramento, dependendo das condições locais. Considerando os dados de toxicologia e ecotoxicologia do agrotóxico em estudo, organismos aquáticos e outros organismos devem ser monitorados.

Nesse caso, amostragens podem ser realizadas como descrito anteriormente, no entanto, com maior ênfase em água. Portanto, além da coleta em córrego, açude, nascente e poço, devem ser instalados, pelo menos, 2 piezômetros para coleta de água do aquífero freático.

A cada coleta de água podem ser necessárias medições, a campo, de pH, temperatura, turbidez e condutividade, respectivamente, com os equipamentos: pH-metro, termômetro, turbidímetro, e condutivímetro portáteis. Medidas de turbidez, pH e condutividade da água também podem ser feitas em laboratório, assim como medidas de pH de solo e de sedimento, de acordo, por exemplo, com *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*.

Bibliografia

- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Preservação e técnica de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores, NBR 9898**. Rio de Janeiro, 1997.
- ACP/ECP. **Framework for the ecological risk assessment of plant protection products**. Washington: American Crop Protection; European Crop Protection, 1999. 52 p. (Technical Monograph, 21).
- ALEF, K.; NANNIPIERI, P. (Ed.). **Methods in applied soil microbiology and biochemistry**. London: Academic Press, 1995.
- APCEL. Asia-Pacific Centre for Environmental Law. **Soil quality: maximum allowable limits of pesticide residue in the soil – TCVN 5941, 1995**. Disponível em: < sunsite.nus.edu.sg/apcel > . Acesso em: 15 jun. 2004.
- APREA, C.; COLOSIO, C.; MAMMONE, T.; MINOIA, C.; MARONI, M. Biological monitoring of pesticide exposure: a review of analytical methods. **Journal of Chromatography**, v. 769, p. 191-219, 2002.
- BOTTOMLEY, P. J. Microbial ecology. In: SYLVIA, D. M.; FUHRMANN, J. J.; HARTEL, P. G.; ZUBERER, D. A. (Ed.). **Principles and applications of soil microbiology**. New York: Prentice Hall, 1999. p. 149-167.
- CANTER, L. **Environmental impact assessment**. New York: McGraw Hill, 1997. 331 p.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo: CETESB, 1998. 176 p.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. 247 p.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. Disponível em: < www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/manual.asp > . Acesso em: 14 abr. 2004.
- CLAUDIO, C. F. B. R. Implicações da avaliação de impacto ambiental. **Ambiente**, v. 1, p. 159-162, 1987.
- CLESCERI, L. S.; EATON, A.D. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington: American Public Health Association, 1998.
- DORAN, J. W.; ZEISS, M. R. Soil health and sustainability: managing the biotic component of soil quality. **Applied Soil Ecology**, v. 15, p. 3-11, 2000.
- EPA. Environmental Protection Agency, Environmental Response Team. **Technical information bulletin on "quality assurance/ quality control samples" - Representative sampling: soil, 1992**. Disponível em: < www.ert.org/mediaresrcs/mediaresrcs.asp > . Acesso em: 12 jul. 2004.
- EPA. Environmental Protection Agency, Environmental Response Team. **General field sampling guidelines – SOP, 2001**. Disponível em: < www.ert.org/mediaresrcs/mediaresrcs.asp > . Acesso em: 12 jul. 2004.
- EPA. Environmental Protection Agency, Environmental Response Team. **Soil sampling – SOP, 2002**. Disponível em: < www.ert.org/mediaresrcs/mediaresrcs.asp > . Acesso em: 12 jul. 2004.
- EPA. Environmental Protection Agency. **Drinking water health advisory: pesticides**. Chelsea: United States Environmental Protection Agency, Office of Drinking Water Health Advisories; Lewis Publishers, 1989. 819 p.
- EPA. Environmental Protection Agency. **Guidelines for ecological risk assessment**. Risk Assessment Forum. Washington: U.S. Environmental Protection Agency, 1998. (EPA/630/R-95/002F).
- EPA. Environmental Protection Agency. **National primary drinking water standards**. Washington: United States Environmental Protection Agency, Office of Water, 2001. (EPA 816-F-01-007).
- FIRKOWSKI, C. Metodologias e técnicas para avaliação de impactos ambientais. In: SEMINÁRIO SOBRE AVALIAÇÃO E RELATÓRIO DE IMPACTO AMBIENTAL, 1., 1990, Curitiba. **Anais...** Curitiba: FUPEF/UFPR, 1990. p. 18-27.

FOSSI, M. C.; CASINI, S.; MARSILI, L. Nondestructive biomarkers of exposure to endocrine disrupting chemicals in endangered species of wildlife. **Chemosphere**, v. 39, p. 1273-1285, 1999.

FWR. **Provisional environmental quality standards**. [S.l.]: FWR Foundation. 2001. Disponível em: < www.fwr.org > .

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A. Pesticidas e qualidade de água: estudo de aaso do Aquífero Guarani na região de Ribeirão Preto-SP. In: MELO, I. S.; SILVA, C. M. M. S.; SCRAMIN, S.; SPESSOTO, A. M. (Ed.). **Biodegradação**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2001, p. 63-74.

GRIFFITHS, B. S.; BONKOWSKI, M.; ROY, J.; RITZ, K. Functional stability, substrate utilization and biological indicators of soils following environmental impacts. **Applied Soil Ecology**, v. 16, p. 49-61, 2001.

HARDT, L. P. A.; LOPES, J. A. U. Interpretação e síntese de resultados em estudos e relatórios de impacto ambiental. In: SEMINÁRIO SOBRE AVALIAÇÃO E RELATÓRIO DE IMPACTO AMBIENTAL, 1., 1990, Curitiba. **Anais...** Curitiba: FUPEF/UFPR, 1990. p. 162-165.

HORNSBY, A. G.; BUTTLER, T. M.; BROWN, R. B. Managing pesticides for crop production and water quality protection: practical grower guides. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 46, p. 187-196, 1993.

IBGE. **Sinopse preliminar do censo agropecuário**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 1985.

KEITH, L. H. (Ed.). **Compilation of EPA's sampling and analysis methods**. Chelsea: Lewis Publishers, 1996. 803 p.

LIMA, R. E. Estudos geomorfológicos na avaliação de impacto ambiental. In: SEMINÁRIO SOBRE AVALIAÇÃO E RELATÓRIO DE IMPACTO AMBIENTAL, 1., 1990, Curitiba. **Anais...** Curitiba: FUPEF/UFPR, 1990. p.73-80.

MERCANTE, F. M.; FABRICIO, A. C.; GUIMARÃES, J. B. R. **Biomassa microbiana como parâmetro indicador da qualidade do solo sob diferentes sistemas de manejo**. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 2000. 5 p. (Embrapa Agropecuária Oeste. Comunicado Técnico, 27).

MOREIRA, I. V. D. **Avaliação de impacto ambiental**. Rio de Janeiro: FEEMA, 1985. 34 p.

MUNN, R. E. **Environmental impact assessment - Principles and procedures, SCOPE 5**. Toronto: 1979. 190 p.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Understanding risk: informing decisions in a democratic society**. Washington: National Academy Press, 1996.

ROTHER, H.; KÖPP, H. **Ecological effects assessment: experience with pesticides**. OECD Workshop on Ecological Effects Assessment. Washington, 1988.

RUEGG, E. F.; PUGA, F. R.; SOUZA, M. C. M. de; ÚNGARO, M. T. S.; FERREIRA, M. de S.; YOKOMIZO, Y.; ALMEIDA, W. F. Impactos dos agrotóxicos sobre o ambiente e a saúde. In: MARTINE, G.; GARCIA, R.C. (Ed.). **Os impactos sociais da modernização agrícola**. São Paulo: Caetés, 1987. p. 171-207.

SCHINNER, F.; ÖHLINGER, R.; KANDELER, E.; MARGESIN, R. (Ed.). **Methods in soil biology**. Berlin: Springer-Verlag, 1996.

SETAC. Society of Environmental Toxicology and Chemistry. **Final report: Aquatic Risk Assessment and Mitigation Dialogue Group**. Pensacola: SETAC Press, 1994.

SILVA, E. **Avaliação qualitativa de impactos ambientais do reflorestamento no Brasil**. 1994. 309 p. Tese (Doutorado) - UFV, Viçosa, 1994.

SINDAG. Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. Disponível em: < www.sindag.com.br > . Acesso em: 21 jun. 2004.

SOLOMON, K. R. **Avaliação de riscos ecotoxicológicos dos produtos fitossanitários**. Guelph: Universidade de Guelph, 1996. 76 p.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; RODRIGUES, G. S. Uso de agrotóxicos nas diferentes regiões brasileiras: subsídio para a geomedicina. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 8, p. 111-126, 1998.

- SPADOTTO, C.A. Comportamento de pesticidas em solos brasileiros. **Boletim Informativo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 19-22, 2002.
- SPADOTTO, C. A. Uso de agrotóxicos no Brasil e riscos ambientais. In: ALVAREZ, V. H.; FONTES, L. E. F.; FONTES, M. P. F. (Ed.). **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa: SBCS; UFV - Departamento de Solos, 1996. p.855-865.
- SPADOTTO, C. A.; LIGO, M. A. V. Classificação dos impactos ambientais de herbicidas. In: RIOS, A.; FERNANDEZ, G. (Ed.). CONGRESO LATINOAMERICANO DE MALEZAS, 12., Montevideo, 1995. **Conferencias y Trabajos...** Montevideo: INIA; ALAM, 1995. p. 389-391. (INIA. Serie Técnica, 56).
- SUTER, G. W. **Ecological risk assessment**. Chelsea: Lewis Publishers, 1993. p. 9.
- SYLVIA, D. M.; FUHRMANN, J. J.; HARTEL, P. G.; ZUBERER, D. A. (Ed.). **Principles and applications of soil microbiology**. New York: Prentice Hall, 1999.
- TARRADELLAS, J.; BITTON, G.; ROSSEL, D. (Ed.). **Soil ecotoxicology**. New York: CRC Press, 1996.
- VALARINI, P. J.; de NARDO, E. A. B.; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, C. J. A.; CASTRO, V. L. S. S. Dinâmica e efeitos de agrotóxicos no meio ambiente. In: FREIRE, F. C. O.; CARDOSO, J. E.; VIANA, F. M. P. (Ed.). **Doenças em fruteiras tropicais de interesse agroindustrial**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2003. p. 625-687.
- WAID, J. S. Does soil biodiversity depend upon metabolic activity and influences? **Applied Soil Ecology**, v. 13, p. 151-158, 1999.
- WEBER, J. B.; WEED, S. B. O. Effects of soil on the biological activity of pesticides. In: GUENZI, W. D. (Ed.). **Pesticides in soil & water**. Madison: Soil Science Society of America, 1974. cap. 10, p. 223-256.
- WESTMAN, W. E. **Ecology: impact assessment and environmental planning**. New York: John Wiley & Sons, 1985.
- WHEELER, J. R.; GRIST, E. P. M.; LEUNG, K. M. Y.; MORRITT, D.; CRANE, M. Species sensitivity distributions: data and model choice. **Marine Pollution Bulletin**, v. 45, p. 192-202, 2002.

Embrapa

Meio Ambiente

Ministério da Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

