BIBLIOTECA
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Universidade de São Paulo

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
Programa de Pós-Graduação em Toxicologia e Análises
Toxicológicas

**Distribuição do endosulfan em alguns elementos do
ecossistema após aplicação na cultura do algodão**

Helena Romilda Bertochi

Dissertação para obtenção do grau de
MESTRE

Orientadora:
Profa. Dra. Elizabeth de Souza Nascimento

São Paulo
2006

18.293

(Nota da BCQ: Não foi possível capturar fielmente a imagem das figuras desta dissertação)

DEDALUS - Acervo - CQ

30100011263

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

B545d Bertochi, Helena Romilda
Distribuição do endosulfan em alguns elementos do ecossistema
após aplicação na cultura do algodão / Helena Romilda Bertochi. --
São Paulo, 2006.
100p.

Dissertação (mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas da
Universidade de São Paulo. Departamento de Análises Clínicas e
Toxicológicas.

Orientador: Nascimento, Elizabeth de Souza

I. Toxicologia ambiental 2. Inseticida : Produtos químicos
agrícolas I. T. II. Nascimento, Elizabeth de Souza, orientador.

615.9 CDD

Helena Romilda Bertochi

**Distribuição do endosulfan em alguns elementos do
ecossistema após aplicação na cultura do algodão**

**Comissão Julgadora
da
Dissertação para obtenção do grau de Mestre**

**Profa. Dra. Elizabeth de Souza Nascimento
orientador/presidente**

**Prof. Dr. João Palermo Neto
1º Examinador**

**Profa. Dra. Gisela de Aragão Umbuzeiro
2º Examinador**

São Paulo, 10 de fevereiro de 2006.

“Grande é o Senhor e
digno de todo louvor...”

Salmo 47

Dedico este trabalho

À minha família, meus pais Cleide e
Hipólito (in memoriam), meu marido
Luiz Carlos e ao meu filho Luiz
Gustavo e a todos que me ajudaram
de diversas formas.
Que Deus os abençoe.

AGRADECIMENTOS

À Prof. Elizabeth de Souza Nascimento por todo apoio, carinho, estímulo e por toda orientação técnica;

Aos Coordenadores do curso de Pós-graduação em Farmácia, Área de Toxicologia e Análises Toxicológicas, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo;

Aos professores do Departamento de Análises Clínicas e Toxicológicas, bem como aos professores da Faculdade de Saúde Pública, pelos ensinamentos durante a realização do curso;

Aos professores Profa. Dra. Gisela de Aragão Umbuzeiro e Prof. Dr. Sergio Colacioppo, pelas importantes sugestões e correções feitas no exame de qualificação;

Aos colegas do curso de Pós-Graduação em Toxicologia e Análises Toxicológicas, em especial a Teresinha Ramos, pelo carinho, companheirismo e atenção em todo o curso.

Meu especial agradecimento ao pessoal da Biblioteca do Conjunto das Químicas, em especial à Leila Bonadio, pelas orientações quanto a bibliografia;

Meu especial agradecimento ao colega Fábio Prata por toda ajuda e apoio técnico.

Meu especial agradecimento ao Gottfried Stuetzer e ao João Cezar Ferst, às empresas Bayer CropScience Ltda. e Makhteshim Chemical Works Ltd. pela autorização do uso dos dados deste estudo.

HISTÓRICO DESTE TRABALHO

Este trabalho atendeu a uma demanda do IBAMA para avaliar o comportamento ambiental do produto endosulfan no solo sob a cultura do algodão e sua transferência de compartimento e transporte para corpos d'água próximos à área de aplicação e os resíduos nos peixes.

As empresas Bayer CropScience Ltda. e Makhteshim Chemical Works Ltd., detentora de produtos registrados a base de endosulfan foram as patrocinadoras por este trabalho, com o acompanhamento do IBAMA.

SUMÁRIO**PÁGINA**

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	ii
LISTA DE QUADROS	iii
LISTA DE ANEXOS	iv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Identidade Química	4
2.2 Toxicocinética	7
2.3 Toxicodinâmica	12
2.4 Efeitos Tóxicos ao homem	12
2.5 Destino Ambiental	15
3. OBJETIVO E PLANO DE TRABALHO	21
4. MATERIAL E MÉTODOS	22
4.1 Substância em estudo	22
4.2 Área de estudo	22
4.2.1 Localização	22
4.2.2 Caracterização da área	23
4.2.2.1 Condições climáticas: precipitação, temperatura e umidade relativa do ar	23
4.2.2.2 Solos da área de estudo	25
4.2.2.3 Disposição das culturas na área	29
4.2.2.4 Histórico da área quanto a aplicações prévias de endossulfan	30
4.2.3 Manejo agrícola da área	30
4.2.3.1 Peculiaridades das aplicações de endossulfan	33
4.3 Amostragens	34
4.3.1 Solo	34
4.3.2 Água	37
4.3.2.1 Coletas mensais	37
4.3.2.2 Coletas dependentes de chuvas	39
4.3.3 Sedimento	40
4.3.4 Peixes	40
4.4 Acondicionamento, transporte e armazenamento das amostras	41

4.5 Análises de campo	41
4.6 Análises químicas de endosulfan e seus produtos de transformação	42
4.6.1 Extração	42
4.6.1.1 Solo e sedimento	43
4.6.1.2 Água	44
4.6.1.3 Peixes	46
4.6.2 Derivatização para análise cromatográfica do endosulfan diol	48
4.6.3 Análise cromatográfica	48
4.7 Modelagem matemática empregada	50
4.7.1 Modelos de “screening”	50
4.7.2 Modelagem matemática	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1 Endosulfan e os peixes	52
5.2 Endosulfan e seus produtos de transformação no solo	53
5.3 Endosulfan e seus produtos de transformação na água	65
5.4 Endosulfan e seus produtos de transformação no sedimento da lagoa	72
5.5 Transporte do produtos de transformação pela enxurrada	72
5.6 Modelagem matemática	77
6. CONCLUSÕES	80
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

Figura 1: Estruturas químicas do produto endosulfan e de seus principais produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol.....	6
Figura 2: Proposta da Biotransformação do Endosulfan	8
Figura 3: Sítio Lagoinha, Aguaí-SP. Área de estudo de aplicação do endosulfan na cultura de algodão.....	23
Figura 4: Precipitação pluviométrica, temperatura média e umidade relativa do ar medido in loco na Fazenda Lagoinha, Aguaí-SP, durante o primeiro semestre de 2003.....	24
Figura 5: Evidências de erosão laminar e formação de pequenos sulcos erosivos nas glebas T6 (A e B), T7 (C) e T1 (D).....	28
Figura 6: Disposição das culturas, das glebas amostrais (T1 a T7), dos pontos de coleta de água de enxurrada (C1 a C5) e da nascente, lago, poço e córrego a jusante na área estudada....	29
Figura 7: Esquematização do manejo agrícola da área cultivada com algodão.....	30
Figura 8: Sistema de coleta de solo em trincheira (coleta realizada em 10.03.2003).....	35
Figura 9: Abscisão foliar da cultura do algodoeiro na gleba T7 após oito dias da aplicação de desfolhante. Fotos tiradas em 09.03.2003.....	36
Figura 10: Pontos de amostragem de água no açude por dois ângulos contra-postos.....	37
Figura 11: Poço de água do Sítio Lagoinha. As setas amarelas representam o fluxo d'água entre o poço e o ponto de coleta inicial (torneira).....	38
Figura 12: Calha localizada na divisa das faixas de contenção de milho e braquiária.....	39
Figura 13: Cromatogramas representativos dos padrões analíticos do endosulfan (α - e β -) e de seus produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol.....	49
Figura 14: Concentração de endosulfan e seus principais produtos de transformação (endosulfan sulfato e endosulfan diol), antes e após as aplicações do produto, nas glebas cultivadas com a cultura do algodoeiro (T1, T6 e T7).....	55
Figura 15: Concentração de endosulfan e seus principais produtos de transformação (endosulfan sulfato e endosulfan diol) nas glebas cultivadas com a cultura do milho (T2 e T5), antes e após as aplicações do produto em área adjacente....	57

Figura 16: Concentração de endosulfan e seus produtos de transformação (endosulfan sulfato e endosulfan diol) nas faixas de contenção com braquiária (T3 e T4), antes e após as aplicações do produto em área adjacente.....	58
Figura 17: Concentração residual de endosulfan e seus produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol no perfil do solo da gleba T7, em amostras coletadas 0,3,15, 63 e 128 dias após a última aplicação do produto na área.....	59
Figura 18: Sorção de moléculas hidrofóbicas influenciada pela secagem do solo A = interação hidrofóbica; B = interação hidrofóbica facilitada pela difusão; C = formação de resíduo-ligado (modificado de Prata & Lavorenti, 2002).....	62
Figura 19: Cinética de dissipação do endosulfan (α - e β -) e seus produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol na gleba T7, na camada de 0-20 cm de profundidade.....	64
Figura 20: Concentração de endosulfan (α - e β -) e seus produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol na água da nascente, do açude e do córrego à jusante, durante o período de janeiro a julho de 2003.....	65
Figura 21: Concentração de endosulfan (α - e β -) e seus produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol na água da nascente, do açude e do córrego à jusante, durante o período de janeiro a julho de 2003. x = dados removidos. limite de quantificação = 0,04 $\mu\text{g L}^{-1}$	66
Figura 22: Esquema proposto para o mecanismo de extração do endosulfan e/ou endosulfan sulfato das micropartículas suspensas na água.....	69
Figura 23: Concentração de endosulfan total em amostras de água do açude, coletadas após a primeira chuva forte após a primeira aplicação da molécula (A); e do açude, da nascente e do córrego à jusante, coletadas após a primeira chuva forte após a terceira aplicação (B), submetidas ou não a filtragem.....	70
Figura 24: Concentração de endosulfan (α - e β -) e seus produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol na água do poço, coletada na torneira e no próprio poço, durante o período de janeiro a julho de 2003. x = coleta não procedida.....	71
Figura 25: Concentração de endosulfan (α - e β -) e seus produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol na água da enxurrada coletada nas calhas após chuva de 14 mm/~20 min (16/jan – 1) e chuva de 40 mm/~1 hora (06/mar – 2). C1 = Calha 1 (algodão/milho); C2 = Calha 2 (Milho/braquiária); C3 = Calha 3 (algodão); C4 (milho); C5 = (milho).....	73
Figura 26: Terceira aplicação de endosulfan na cultura do algodoeiro no sítio Lagoinha (safra 2002/2003).....	74

- Figura 27: Representação do fluxo preferencial da enxurrada (setas vermelhas) no croqui da área de estudo. Setas vermelhas representam a dinâmica da enxurrada. Os valores de concentração referem-se aos resultados pontuais para endosulfan total na amostragem de 14/fev. A e B = fluxos da enxurrada.....75
- Figura 28: Fluxo da enxurrada na área de estudo após chuva de 40 mm. A ordem alfabética das fotografias representa o caminhamento do fluxo.
A e B = Área acima do terraço de divisa das glebas T5 e T6. C, D, E e F = carreador. G e H = terraço de proteção da nascente. I = Entrada na enxurrada no açude e na nascente.....76
- Figura 29: Áreas do Mato Grosso do Sul com o plantio da cultura do algodão.....77
- Figura 30: Relação entre o comprimento da faixa de contenção ou da mata ciliar (WBZ) e concentração modelada de endosulfan que atinge o açude.....79

Tabela 1: Principais atributos químicos e granulométricos relacionados à dinâmica de agrotóxicos no solo, para os solos da área de estudo. Amostras coletadas na camada 0-10 cm.....	27
Tabela 2: Formulações comerciais e dosagens utilizadas no controle de pragas e plantas daninhas na cultura do algodoeiro.....	32
Tabela 3: Períodos de coleta de solo e glebas coletadas durante as aplicações do endosulfan.....	34

QUADRO I: Nomenclatura, estrutura química e características físico-químicas do endosulfan.....	5
--	---

- ANEXO 1.** Concentração dos isômeros α - e β -endossulfan e dos produtos de transformação endossulfan sulfato e endossulfan diol em amostras de terra coletadas antes e após as aplicações do endossulfan.....93
- ANEXO 2.** Concentração dos isômeros α - e β -endossulfan e dos produtos de transformação endossulfan sulfato e endossulfan diol em amostras de terra coletadas nas camadas de 0-10, 10-20, 20-35 e 35-50 cm de profundidade na gleba T7, aos 0, 3, 15, 63 e 128 dias após a última aplicação de endossulfan.....94
- ANEXO 3.** Concentração dos isômeros α - e β -endossulfan e dos produtos de transformação endossulfan sulfato e endossulfan diol entre 0-20 cm de profundidade na gleba T7, aos 0, 3, 15, 63, 94, 98, 110 e 128 dias após a última aplicação de endossulfan.....94
- ANEXO 4.** Concentração dos isômeros α - e β -endossulfan e dos produtos de transformação endossulfan sulfato e endossulfan diol em amostras de água da nascente, lago e córrego a jusante, coletadas mensalmente.....95
- ANEXO 5.** Concentração dos isômeros α - e β -endossulfan e dos produtos de transformação endossulfan sulfato e endossulfan diol em amostras de água do poço coletadas na torneira e diretamente no poço.....96
- ANEXO 6.** Concentração dos isômeros α - e β -endossulfan e dos produtos de transformação endossulfan sulfato e endossulfan diol em amostras de água da enxurrada, coletadas em calhas especiais após a primeira chuva forte posterior a primeira e terceira aplicações do endossulfan96
- ANEXO 7.** Concentração dos isômeros α - e β -endossulfan e dos produtos de transformação endossulfan sulfato e endossulfan diol em amostras de água da nascente, lago e córrego à jusante, coletadas um dia após a primeira chuva forte posterior a primeira e terceira aplicações do endossulfan (17/janeiro e 7/março, respectivamente), submetidas ou não a filtragem97
- ANEXO 8.** Concentração dos isômeros α - e β -endossulfan e dos produtos de transformação endossulfan sulfato e endossulfan diol no sedimento de fundo dos corpos d'água, durante o período de janeiro a julho de 2003.....97
- ANEXO 9.** Concentração dos isômeros α - e β -endossulfan e dos produtos de transformação endossulfan sulfato e endossulfan diol em músculos e vísceras de peixes coletados durante janeiro a julho de 200398

ANEXO 10. Análises de campo pH, temperatura e turbidez, realizadas durante as coletas mensais de água da nascente, lago, córrego a jusante, poço (torneira) e poço. Os resultados do lago representam a média de seis repetições.....99

ANEXO 11. Análises de campo: oxigênio disponível e condutividade elétrica, realizadas durante as coletas mensais de água da nascente, lago, córrego a jusante, poço (torneira) e poço. Os resultados do lago representam a média de seis repetições.....100

RESUMO

Este estudo foi realizado na safra 2002/2003 quando foi avaliado os níveis de endosulfan e seus principais produtos de transformação numa área agrícola localizada na cabeceira de uma microbacia do município de Aguaí-SP. Os objetivos específicos foram: (i) avaliar a movimentação do endosulfan e seus principais transformação no solo sob a cultura do algodão (áreas submetidas à aplicação), (ii) avaliar sua transferência de compartimento (transporte para o solo sob milho e braquiária, adjacentes às áreas aplicadas, e para os corpos aquosos – nascente, lago, córrego jusante e poço), (iii) avaliar os resíduos de endosulfan e seus produtos de transformação nos peixes do açude e (iv) prever, através de modelagem matemática, a concentração de endosulfan passível de atingir o corpo d'água e a largura mínima da faixa de contenção (mata ciliar) para impedir a chegada dos produtos no lago. Para tanto, foram realizadas amostragens de solo, sedimento, água dos corpos hídricos e da enxurrada e de peixes, durante sete meses, nas quais foram realizadas análises de α - e β -endosulfan, endosulfan sulfato e endosulfan diol. As análises foram efetuadas por cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massa. Para prever a concentração do produto passível de atingir o açude, tanto associada ao sedimento como na forma livre, foi realizada uma modelagem matemática com base nas propriedades físico-químicas do produto e nas condições edafoclimáticas e de manejo da área estudada. Pôde-se concluir que: (i) o endosulfan e seu produto de transformação endosulfan sulfato não apresentam potencial de lixiviação no solo nas condições estudadas; (ii) a persistência do endosulfan no campo é menor em relação aos estudos de laboratório, sendo que o isômero alfa é o que apresenta a mais rápida degradação e o principal produto de transformação do endosulfan no solo é o endosulfan sulfato; (iii) a principal via de transporte do endosulfan e do endosulfan sulfato no ambiente é o escoamento superficial; (iv) o endosulfan e seus produtos de transformação são transportados associados as micropartículas de solo (“resíduo-ligado”); (v) quando a aplicação segue as recomendações estabelecidas pelo fabricante, o produto somente apresenta potencial para atingir áreas adjacentes se houver caminamento da enxurrada para estas áreas; (vii) o endosulfan e seus produtos de degradação, em sua fase de “resíduo-ligado”, não apresentam efeito agudo e bioacumulação para as espécies de lambari (*Astyanax* sp.) e tilápia (*Oreochromis* sp.) da área nas concentrações observadas neste estudo e (viii) pela

modelagem matemática, dentro das condições estudadas, 40 metros de faixa de contenção seria suficiente para impedir a chegada do endosulfan e do endosulfan sulfato nos corpos d'água, desde que não houvesse fluxo preferencial de enxurrada.

SUMMARY

The study was carried out during 2002/2003, and its objective was to evaluate the levels of endosulfan and its main transformation products in a farming area located at the head of a small valley close to the town of Águai, SP, Brazil. The specific objectives were: (i) to evaluate the dynamics of endosulfan and its main transformation products in the soil beneath a crop of cotton (areas treated with endosulfan), (ii) to evaluate the transfer of endosulfan among various locations [transport from the applied areas into the adjacent areas cultivated with maize (*Zea mays*) and brachiaria (*Brachiaria* spp.), and into various bodies of water – a spring, a lake (pond), a small flowing stream and a well], (iii) to evaluate the presence of the residues of endosulfan and its transformation products on fish in the lake and (iv) to predict, using mathematical modeling, the endosulfan concentration able to reach the lake and the minimum width buffer zone (containment strip or riparian vegetation) needed to avoid the arrival of the pesticide in the lake. In order to achieve this, representative samples of the following types were collected – soil, sediment, fish, water from the spring, the pond, the stream and the well, as well as from the runoff. Samples were collected during a period of seven months, and were analyzed for α - and β -endosulfan, endosulfan sulfate and endosulfan diol. The analyses were performed by gas chromatography, with mass spectrometric detection. Mathematical approach was employed to predict the concentration of endosulfan that could reach the lake, and in which form it would be present (free or sorbed to soil microparticles). Input data for the model were the physical-chemical properties of endosulfan, the local soil and climatic conditions, and the management of the study area. It was possible to conclude that: (i) endosulfan and its transformation products endosulfan sulfate do not present potential leaching in the soil profile; (ii) the persistence of endosulfan in the field is shorter than has been found in laboratory studies, α -endosulfan is degrades more rapidly than β -endosulfan and endosulfan sulfate is the main transformation product; (iii) runoff is the principal transport mechanism for endosulfan and endosulfan sulfate in the environment; (iv) the transformation products are transported by attachment to microparticles of soil (“bound residues”); (v) when the application of endosulfan follows the recommendations of the manufacturer, the compound is only likely to reach adjacent areas if there is a runoff into these areas; (vii) the products, in the “bound residue” form, do not produce acute effects and bioaccumulation in the species of fish lambari (*Astyanax* sp.) and tilapia

(*Oreochromis* sp.) from the area, and (viii) the modeling has established that, within the conditions of the study, a 40 m wide containment strip is sufficient to prevent the appearance of endosulfan and endosulfan sulfate in bodies of water, considering that there is no preferential flow of runoff water.

1. Introdução

A forma de uso de substâncias químicas pode ser o fator determinante do potencial de risco, tanto para o meio ambiente, como para o homem e os animais. Assim sendo, o conhecimento das formas de utilização de uma substância é de grande ajuda na avaliação do risco para a população e os efeitos no meio ambiente.

Além da necessidade de informações sobre a toxicidade dessas substâncias, outra importante preocupação está relacionada ao seu destino final na natureza. O destino final da maioria dos produtos químicos produzidos e utilizados pelo homem é a água e o solo. Três quartos da superfície da Terra são cobertos por água, e, o restante, não sendo pedra, concreto ou asfalto é solo. Apesar da água, solo e ar serem considerados didaticamente como sistemas ecológicos separados é praticamente impossível isolá-los, pois cada um deles possui interfaces íntimas com os outros, se sobrepondo, também, a um outro compartimento muito importante: o dos organismos vivos (BRASIL..., 2002).

O controle de pragas, realizado por meio do uso de praguicidas, propicia a produção de alimentos em larga escala, bem como alta produtividade e qualidade necessária à comercialização e consumo.

O Endosulfan é um inseticida e acaricida de amplo espectro, pertencente ao grupo químico dos clorociclodienos (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2005; UNITED STATES..., 2000), constituído pelos isômeros α e β na proporção de 70 e 30, respectivamente (TOMLIN, 2003). É amplamente utilizado no Brasil nas culturas do algodão, café e soja.

O produto é registrado nos Estados Unidos em várias culturas de importância econômica, tendo sido registrado pela primeira vez em 1954, pela empresa Farbwerke HOECHST A.G. sob a marca registrada “Thiodan”, para controle de insetos e ácaros em uma variedade de frutas e vegetais. Recentemente, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América – EPA - recomendou o endosulfan como alternativa para

alguns usos do clorpirifós, entre eles, para o controle de insetos nas culturas de tomate e maçã (UNITES STATES..., 2005).

No Brasil, o endosulfan está registrado desde 1971, sendo indicado para aplicação foliar nas culturas de algodão, cacau, café, cana-de-açúcar e soja, no controle de insetos e ácaros (BRASIL..., 2005a).

Dentre as culturas registradas do endosulfan, destaca-se a cultura do algodão, que representa 50% do volume total aplicado no Brasil, sendo que durante o ciclo da cultura ocorrem 3 a 4 aplicações de 2 litros de produto comercial por hectare.

A área plantada de algodão no Brasil, na safra de 2004/2005, foi 1.068.000 ha. A produção brasileira em 2003 correspondeu a 123.180 milhões de toneladas de algodão em caroço (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2004).

A cultura do algodão no Brasil é tida como a que mais utiliza inseticidas (LAVORENTI *et al.*, 2003). A cultura do algodão apresenta o maior número de pragas dentre àquelas culturas mais cultivadas e economicamente importantes. Estas pragas, de acordo com suas ocorrências, cobrem todo o ciclo da cultura do algodão, exigindo uma estratégia de controle e obrigando o produtor a utilizar um programa de aplicações de inseticidas durante a mesma safra.

Vários inseticidas são registrados para uso na cultura do algodão em sistema de rotação, evitando o desenvolvimento de resistência em pragas. Em geral, esses inseticidas controlam a maioria dos insetos que atacam a cultura do algodão, todavia, poucos são realmente eficientes no controle de um inseto *Anthonomus grandis*, de nome comum bicudo, causador de grandes danos econômicos. O endosulfan é um dos inseticidas que se destaca no controle desse inseto.

O presente trabalho foi realizado visando suprir dados sobre o comportamento do endosulfan no solo e seu risco a peixes de mananciais próximos às áreas agrícolas, onde

ocorre aplicação deste inseticida na cultura algodão e estabelecer um eventual risco ambiental.

Este trabalho se propôs a avaliar (i) o comportamento ambiental do endosulfan e seus produtos de transformação no solo sob a cultura do algodão, (ii) sua transferência de compartimento e transporte do solo para o lago e (iii) avaliar os resíduos de endosulfan e seus produtos de transformação nos peixes do lago próximo à área da aplicação.

2. Revisão da Literatura

2.1. Identidade Química do Ingrediente Ativo

O produto endosulfan é uma mistura de dois estereoisômeros, α -endosulfan, endosulfan (I), estequiometricamente $3\alpha,5\alpha\beta,6\alpha,9\alpha,9\alpha\beta$ -, compreendendo 64-67% do produto no seu grau técnico; e β -endosulfan, endosulfan (II), estequiometricamente $3\alpha,5\alpha\alpha,6\beta,9\beta,9\alpha\alpha$ -compreendendo 29-32% (TOMLIN, 2003). Os isômeros α - e β -endosulfan estão presentes na proporção de 7:3, respectivamente (TOMLIN, 2003).

Propriedades físico-químicas:

As principais características físico-químicas do endosulfan estão descritas no Quadro I. Dentre elas, vale ressaltar que o produto apresenta baixa solubilidade em água, e alta solubilidade em solventes orgânicos. A pressão de vapor é baixa sendo 0,83 mPa a 20°C para os dois isômeros (TOMLIN, 2003). UNITES STATES..., 2002 considera que a pressão de vapor do α -endosulfan é cerca de 4 vezes maior que o β -endosulfan, fato que explica a constante de Henry (K_H) do α -endosulfan ser maior que a do β -endosulfan.

O coeficiente de n-octanol (K_{ow} log P) para α -endosulfan é de 4,74 e para β -endosulfan 4,79, ambos em pH 5 (TOMLIN, 2003).

O produto é estável a luz, hidrolisado lentamente em meio ácido e em meio alcalino, formando diol e dióxido de enxofre (TOMLIN, 2003); segundo CASSIL e DRUMMOND, 1965 o endosulfan é suscetível à oxidação e a formação de endosulfan sulfato na presença de vegetação.

O endosulfan sulfato é encontrado no produto técnico; pode também ser encontrado no meio ambiente gerado pela fotólise, e em organismos vivos como resultado da oxidação no processo de biotransformação (TOMLIN, 2003). Os dois isômeros α - e β - são rapidamente oxidados por peróxidos e permanganatos originando o endosulfan sulfato (UNITED STATES..., 2000).

Quadro I. Nomenclatura, estrutura química e características físico-químicas do endosulfan

Nome comum:	Endosulfan
Grupo químico:	Clorociclodieno
Classe agronômica:	Inseticida, acaricida
Nome químico (IUPAC):	(1, 4, 5, 6, 7, 7-hexacloro-8, 9, 10-trinorborn -5-eno-2,3-ilenobismetileno) sulfito; 6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatiepino 3-óxido
Nome químico (Chemical Abstracts):	6,7,8,10,10-hexacloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-6,9-metano-2,4,3== benzodioxatiepino 3-óxido
CAS RN:	115-29-7 endosulfan
Fórmula estrutural:
Fórmula molecular:	$C_9H_6Cl_6O_3S$
Composição:	Dois estereoisômeros: α -endosulfan, estereoquímica 3 α ,5 α β ,6 α ,9 α β - (compreende 64-67 % do produto técnico); β -endosulfan, estereoquímica 3 α ,5 α α ,6 β ,9 β ,9 α - (compreende 29–32 % do produto técnico)
Peso molecular:	406,9
Ponto de fusão (produto técnico):	≥ 80 °C (técnico); α - 109,2 °C; β - 213,3 °C
Pressão de Vapor:	0,83 mPa (20 °C para 2:1, α : β)
Log K_{ow} :	α - = 4,74; β - = 4,79 (ambos a pH 5)
K_H :	α - = 1,48; β - = 0,07 Pa m ³ mol ⁻¹ , a 22 °C
S_w :	α - = 0,32; β - = 0,33 mg L ⁻¹ , a 22 °C
Solubilidade	acetato etil, diclorometano , tolueno 200 mg/L, etanol 65 mg/L, hexano 24 mg/L, todos a 20°C
DT ₅₀ :	30–70 dias no laboratório (soma de α -; β -); 5–8 meses (soma de α -; β -; SO ₄ -endosulfan)
K_{oc} :	3000 – 20000 L kg ⁻¹

Fonte: TOMLIN, 2003

Figura 1: Estruturas químicas do endosulfan e de seus principais produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol

O endosulfan pode ser encontrado comercialmente em diferentes formulações, como concentrado emulsionável, como ultra baixo volume, na forma de suspensão concentrada e como pó seco.

2.2 Toxicocinética

O endosulfan é um inseticida e acaricida de contato, que pode ser absorvido pelos insetos pelas vias oral e dérmica.

As informações sobre a toxicocinética em humanos são limitadas e as disponíveis são provenientes de casos de exposição ocupacional, onde houve absorção por via oral, inalatória, dérmica, ou ingestão intencional do produto. As autopsias em pessoas intoxicadas sugerem que o endosulfan pode se acumular por curto período no fígado, rins e no cérebro (UNITED STATES..., 2000). Segundo WHO, 1984 o endosulfan foi encontrado no fígado, rins, sangue, urina, no conteúdo estomacal e no intestino de uma pessoa intoxicada. .

Em um estudo de metabolismo realizado em camundongos (DEEMA *et al.*, 1966) o endosulfan e seus metabólitos foram encontrados no fígado e nos rins, não sendo detectados no cérebro. O produto não foi absorvido completamente pelo trato gastrointestinal, nas fezes foram encontrados os metabólitos sulfato e diol, e na urina apareceu somente o diol.

De acordo com DOROUGH *et al.*, 1978, em um estudo em ratos foram detectados os metabólitos nas fezes, urina e bile os metabólitos apolares do endosulfan endosulfan diol, α -hidroxiéter, endosulfan lactona, endosulfan sulfato, β -endosulfan, endosulfan éter e α -endosulfan.

Segundo GORBACH *et al.*, 1968, em ovelhas que receberam uma única dose oral de 0,3 mg/kg de endosulfan, o produto foi eliminado quase que completamente em 22 dias, sendo que 50% excretado nas fezes, 41% na urina e 1% no leite. Neste estudo o produto não foi completamente metabolizado, sendo que o endosulfan foi encontrado inalterado nas fezes, e na urina foram encontrados dois metabólitos: endosulfan álcool e 1- α -hidroxi endosulfan éter; nenhum metabólito importante foi retido na gordura ou nos órgãos.

UNITED STATES..., 2000, baseado em GORBACH *et al.*, 1968 e DOROUGH *et al.*, 1978, sugere a via de biotransformação do endosulfan em mamíferos, conforme figura 2.

Figura 2: Proposta da Biotransformação do Endosulfan (UNITED STATES..., 2000)

Em mamíferos o endosulfan pode ser absorvido por ingestão, inalação e em contacto com a pele. Em exposição oral e parenteral, o produto é rapidamente excretado pela urina e fezes, sendo esta última a principal via de excreção, que ocorre em 48 horas. Os resíduos de endosulfan se acumulam em maior quantidade nos rins que no tecido adiposo e a eliminação renal apresenta uma meia-vida de 7 dias. Não há sinais de deposição renal, mesmo em estudo a longo prazo (UNITED STATES..., 2000).

O endosulfan é biotransformado rapidamente em mamíferos formando metabólitos polares e não polares menos tóxicos (TOMLIN, 2003 e DOROUGH, 1978). Esta biotransformação é feita pelas enzimas microssomais (DOROUGH, 1978; UNITED STATES..., 2000).

Os resultados dos estudos de metabolismo em animais indicam que o endosulfan não é bioconcentrado em tecidos adiposos ou no leite. Em ovelhas lactantes, quando administrado o produto radiomarcado, observou-se que o leite produzido continha menos de 2% do produto radiomarcado (GORBACH *et al.*, 1968). Em gado leiteiro exposto, acidentalmente, a concentrações tóxicas agudas de endosulfan, a meia-vida relatada foi cerca de 4 dias, sendo o endosulfan sulfato o metabólito de maior concentração observado no leite (UNITED STATES..., 2000).

Em exposições agudas, podem ser encontradas temporariamente altas concentrações no fígado, uma vez que a concentração plasmática decresce rapidamente (UNITED STATES..., 2000). A meia vida dos resíduos de endosulfan em ratos é de 7 dias, após a suspensão do produto na dieta desses animais.

Absorção

Via Oral

Os efeitos tóxicos após a ingestão de endosulfan indicam que o trato gastrointestinal é um adequado local de absorção em humanos, porém há poucos estudos que especificamente quantifiquem a absorção de endosulfan por esta via, de acordo com observações feitas em casos de intoxicação (BLANCO-CORONADO *et al.*, 1992; LO *et al.*, 1995; NATH e DIKSHITH, 1979).

Via Inalatória

O endosulfan pode ser absorvido por via inalatória, conforme descrito por ELY *et al.*, 1967 que observou-se sintomas de intoxicação, como convulsões, em um estudo de nove casos de exposição ocupacional.

Via Dérmica

Foi realizado um estudo em ratos para avaliar o risco de exposição ocupacional em humanos. Em 24 horas, 80% ou mais do produto absorvido ainda estava ligado a pele dos animais, enquanto que a maior parte da quantidade absorvida, de 1-10%, tinha sido excretada. A absorção máxima ocorreu após 48 horas, e foram observadas as maiores concentrações no fígado e nos rins. Após uma semana, 95% do material havia sido absorvido (SARGENT, 2001).

O endosulfan foi detectado no cérebro (0,73 ppm), no fígado (3,78 ppm) e no conteúdo do rúmen (0,10 ppm) de novilhos que morreram após a exposição dérmica de uma formulação de endosulfan em pó (NICHOLSON e COOPER, 1977).

Após 1 hora, de uma única aplicação dérmica, com o produto em suspensão aquosa em ratos, as concentrações encontradas no sangue e nos tecidos foram baixas. As concentrações de endosulfan no sangue e nos tecidos aumentaram com o tempo de exposição e foram proporcionais à dose aplicada. O fígado e os rins foram os órgãos que mais seqüestraram o material radioativo do sangue. Nesse estudo, os níveis de endosulfan foram aproximadamente 10 vezes maiores no fígado e nos rins do que em tecido adiposo, no cérebro e no sangue (HOECHST, 1986 *apud* UNITED STATES..., 2000).

Biotransformação

A biotransformação do endosulfan pode originar metabólitos polares e apolares. Ainda são poucas e inconclusivas as informações que permitiriam avaliar se os efeitos tóxicos do endosulfan estão relacionados ao produto inalterado ou a algum de seus metabólitos (UNITED STATES..., 2000).

Não há informações disponíveis em humanos, entretanto em estudos de experimentação animal o produto foi rapidamente biotransformado após a exposição (DEEMA *et al.*, 1966; DOROUGH *et al.*, 1978; GORBACH *et al.*, 1968). Os dois estereoisômeros podem ser convertidos a endosulfan sulfato e a endosulfan diol (WHO, 1984). De acordo com DOROUGH *et al.*, 1978, em estudos de letalidade oral em ratos e camundongos a toxicidade do α -endosulfan foi aproximadamente 3 vezes maior que o β -endosulfan.

A toxicidade dos metabólitos do endosulfan hidroxí éter, endosulfan lactona, endosulfan éter e endosulfan diol em mamíferos são menores que a do endosulfan sulfato e que a dos isômeros α -e β - (DOROUGH *et al.*, 1978).

SARGENT, 2001 considera que o endosulfan não se bioconcentra em mamíferos e no meio ambiente. Esse fato é constatado em vários estudos de biotransformação e de destino ambiental. Entretanto, de acordo com o parecer da EPA 2001, um estudo de toxicidade dérmica de 21 dias em ratos, apresentou evidências de que o endosulfan se bioacumula e sua toxicidade aumenta com a duração do estudo. Assim, um estudo a médio ou longo prazo elucidaria esta questão. Por outro lado, de acordo com a FIFRA 2001, a bioconcentração do produto em trabalhadores é improvável, pela falta de evidências em estudos de exposição a médio e longo prazos. Os estudos de absorção dérmica com endosulfan mostram claramente que o produto é absorvido lentamente através da pele (SARGENT, 2001).

2.3 Toxicodinâmica

O efeito toxicológico predominante do endosulfan, bem como outros compostos do grupo químico dos ciclodienos, é a super estimulação do sistema nervoso central, inibindo os receptores no GABA (ácido gama amino butírico) as enzimas Ca^{+2} , Mg^{+2} – ATPase e o transporte do íon cloro. A convulsão é o principal sintoma da ação tóxica do endosulfan. Os sinais clínicos característicos após a exposição aguda são indicativos de distúrbios no sistema nervoso central ou super estimulação e incluem, hiperatividade, descoordenação, convulsões e morte. Estes efeitos foram observados em estudos agudos, subcrônicos e no desenvolvimento embrionário com ratos e coelhos (UNITED STATES..., 1999).

Em pessoas intoxicadas com endosulfan, em altas concentrações, foram observados tremores musculares, hiperatividade, ataxia, convulsões (UNITED STATES..., 2000; BLANCO-CORONADO *et al.*, 1992).

2.4 Efeitos tóxicos ao homem

Em casos de intoxicação os sintomas provocados pelo endosulfan são cefaléia, tonturas, hipersensibilidade, tremores, fraqueza muscular, contraturas musculares, ataxia, incoordenação motora, insônia, ansiedade, nervosismo, irritabilidade e depressão (WHO, 1984; OGA, 2003). BLANCO-CORONADO *et al.*, 1992 e LO *et al.*, 1995 relataram em casos de intoxicação outros efeitos como acidose metabólica e hiperglicemia, toxicidade hepática e renal, depressão respiratória, instabilidade hemodinâmica, edema pulmonar

De acordo com literatura pesquisada, em casos fatais de envenenamento acidental ou suicídio, ocorreram mortes em poucas horas após a ingestão. Os sinais de intoxicação incluem vômitos, cansaço, irritabilidade, convulsões, edema pulmonar e cianose. Os casos de intoxicações ocupacionais ocorrem quando não são observados os procedimentos indicados de uso (WHO, 1984; UNITED STATES...,2000) e equipamentos de proteção individual.

Não há informações precisas em estudos ocupacionais, uma vez que vários deles indicam a presença de outros compostos além do endosulfan, e apresentam, também, fatores de confusão (UNITED STATES..., 2000).

Não foram localizadas informações relativas a efeitos endócrinos, carcinogênicos, de reprodução e de teratogenicidade em pessoas expostas ao endosulfan (UNITED STATES..., 2000).

Mutagenicidade

A genotoxicidade do endosulfan formulado foi avaliada em vários estudos *in vivo* e *in vitro*, com resultados positivos, evidenciando que o produto pode ser clastogênico e mutagênico. Entretanto alguns desses resultados podem ser creditados ao estabilizante epicloridina utilizado nessa formulação, conhecido como genotóxico (HOECHST, 1990, *apud* UNITED STATES..., 2000).

Um estudo de aberrações cromossômicas apresentou resultados negativos em células da medula e em espermatozóides de ratos tratados durante 5 dias, com doses de 11-55 mg de endosulfan/kg de peso vivo (DIKISHITH e DATTA, 1978).

De acordo com DOROUGH *et al.*, 1978 e PEDNEKAR *et al.*, 1987 o endosulfan e seus metabólitos não apresentaram efeitos mutagênicos para *Salmonella typhimurium*.

Carcinogenicidade

A carcinogenicidade do endosulfan foi amplamente estudada em ratos (FMC, 1959; HOECHST, 1989, *apud* UNITED STATES..., 2000; HACK *et al.*, 1995) e em camundongos (HOECHST, 1988, *apud* UNITED STATES..., 2000; HACK *et al.*, 1995), não existindo evidências de que o endosulfan cause aumento de neoplasia nas duas espécies testadas, expostas cronicamente ao produto.

Interferência endócrina

Os estudos *in vivo* em animais sugerem que o endosulfan interfere em hormônios reprodutivos em machos em altas doses, mas não em fêmeas. Não existem estudos em humanos enfocando esse efeito após exposição ao endosulfan (UNITED STATES..., 2000).

Teratogenicidade

Em estudos de exposição materna durante a gestação foram encontrados aumento na variação óssea e reabsorções dos fetos nas doses testadas de 5 e 10 mg/kg/dia, que também causaram mortalidade materna (GUPTA *et al.*, 1978). De acordo com o autor estes resultados foram provavelmente devido ao estresse materno, e não foi possível estabelecer o NOEL neste estudo, visto que na menor dose testada, 5 mg/kg/dia, observou-se toxicidade materna.

Um estudo de exposição ao endosulfan em ratos previamente e durante a gestação, e também na lactação constatou a presença de toxicidade fetal, ocorrendo decréscimo do peso da ninhada durante a lactação somente nos casos de toxicidade materna (HOECHST, 1982 *apud* UNITED STATES..., 2000).

Não há estudos e informações disponíveis em humanos sobre a teratogenicidade do endosulfan (WHO, 1984; UNITED STATES..., 2000) e os estudos em animais não apresentaram resultados conclusivos (UNITED STATES..., 2000).

Estudos de reprodução

De acordo com os estudos avaliados na revisão UNITED STATES..., 2000, o endosulfan não apresenta efeitos adversos no desempenho reprodutivo dos animais, porém alguns efeitos foram observados em órgão reprodutivos de ratos e camundongos machos, muito provavelmente devido à interferência endócrina na atividade hormonal nas altas doses testadas, como citado anteriormente. Esta aparente discrepância de resultados, sugere a necessidade de mais pesquisas.

Efeitos Neurológicos

Os sintomas relatados dos casos de intoxicação em humanos são edema cerebral e danos severos à atividade mental. O dano cerebral pode resultar de uma ação direta do endosulfan no tecido cerebral ou a hipoxia observada nesses casos. Entretanto, é difícil a interpretação destes estudos, devido a falta de uma avaliação neuropsiquiátrica das vítimas antes da exposição. É possível que nem todas as anormalidades observadas, após a ingestão sejam atribuídas ao endosulfan (UNITED STATES..., 2000).

2.5 Destino Ambiental

Os organoclorados se acumulam nos tecidos adiposos dos organismos e, não são prontamente biodegradáveis no meio ambiente. O endosulfan difere significativamente das características físico-químicas de um organoclorado típico, uma vez que contém oxigênio e enxofre em um grupo sulfito funcional, que influe em suas propriedades físico-químicas.

O endosulfan sulfato é encontrado no produto técnico, e pode também ser encontrado no meio ambiente devido a fotólise e em organismos vivos como resultado da oxidação no processo de biotransformação (TOMLIN, 2003). O produto é degradado na superfície da água e no solo através de hidrólise e por biodegradação (UNITED STATES..., 2000), o α -endosulfan é degradado por bactérias e fungos e o β -endosulfan é degradado principalmente por fungos (EL BEIT *et al.*, 1981).

O produto sofre degradação para endosulfan sulfato (TOMLIN, 2003) nas camadas superiores do solo e é altamente sorvido pelas partículas do solo, ficando imóvel no solo sem apresentar potencial de lixiviação, não atingindo os lençóis freáticos (BOWMAN *et al.*, 1965; EL BEIT, *et al.*, 1981). O endosulfan é um inseticida ciclodieno persistente que pode migrar para longas distâncias através da água, ar e sedimento. Uma vez aplicado na agricultura ele pode persistir no solo na fase sorvida ou pode ser removido através de processos físicos, químicos e biológicos (UNITED STATES..., 2002), ou ainda ser transportado pelo ar (GREGOR e GUMMER, 1989). A persistência (soma de α -endosulfan, β -endosulfan e endosulfan sulfato) no campo é de 5 a 8 meses, não tendo sido observado a lixiviação (TOMLIN, 2003).

Água

Nem sempre o endosulfan é detectado em ambientes aquáticos, porém tende a ser encontrado em rios devido ao escoamento superficial próximo à culturas tratadas com o praguicida e próximos à indústrias que o sintetizam ou o formulam. Observou-se para os dois isômeros uma meia-vida de 4 dias em água de rio que recebia de escoamento municipal e 7 dias para água normal, com pH 7 e saturação normal de oxigênio. Entretanto, sob condições anaeróbicas, pH 7, a meia-vida foi de aproximadamente 5 semanas, e em pH 5,5 de aproximadamente 5 dias (WHO, 1984).

De acordo com a legislação brasileira (BRASIL..., 2005b) para águas doces destinadas (i) ao abastecimento para o consumo humano, após tratamento simplificado; (ii)

à proteção de comunidades aquáticas; (iii) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; (iv) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvem rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção da película; e (v) à proteção das comunidades em terras indígenas, o limite máximo aceitável para a soma de α -endosulfan, β -endosulfan e endosulfan sulfato é de 0,056 $\mu\text{g/L}$; sendo que para os outros tipos de água como água de irrigação, água de dessedentação e água marinha, não foram estabelecidos os limites máximos aceitáveis. Para águas salinas destinadas (i) à recreação de contato primário, (ii) à proteção das comunidades aquáticas, (iii) à aquicultura e à atividade de pesca, o limite máximo aceitável é de 0,01 $\mu\text{g/L}$. O Canadá, de acordo com HAMILTON *et al.*, 2003, adotou o valor de 0,02 $\mu\text{g/L}$ como o máximo aceitável para o endosulfan em água doce, sendo que para os outros tipos de água como água de irrigação, água de dessedentação e água marinha, o valor máximo aceitável não foi estabelecido.

Conforme BRASIL..., 2004, o valor máximo permitido, para o padrão de potabilidade da água para o endosulfan é de 20 $\mu\text{g/L}$ e de acordo com HAMILTON *et al.*, 2003, na Austrália, para água de beber o limite máximo aceitável é 30 $\mu\text{g/L}$.

Toxicidade para organismos aquáticos

O endosulfan e seus metabólitos são altamente tóxicos para peixes marinhos e microorganismos, com uma toxicidade aguda estimada em 0,1 a 166 $\mu\text{g/L}$ (UNITED STATES..., 2002). De acordo com a Agência de Proteção Ambiental Americana (HAMILTON *et al.*, 2003), são adotados os critérios para avaliar a qualidade da água destinada à organismos aquáticos quanto às toxicidades aguda e crônica, sendo que para água doce foram considerados os seguintes parâmetros (i) 0,22 $\mu\text{g/L}$ para a toxicidade aguda de endosulfan, α -endosulfan e β -endosulfan, (ii) 0,0056 $\mu\text{g/L}$ para a toxicidade crônica de endosulfan, (iii) 0,056 para a toxicidade crônica de α -endosulfan e β -endosulfan; e para água salgada (i) 0,034 $\mu\text{g/L}$ a toxicidade aguda de endosulfan, α -endosulfan e β -

endosulfan, (ii) 0,0087 µg/L toxicidade crônica de endosulfan, α-endosulfan e β-endosulfan.

De acordo com HAMILTON *et al.*, 2003, o Canadá adotou o valor máximo aceitável de 0,02 µg/L para o endosulfan em água doce. A proteção da vida aquática, bem como a proteção de todas as espécies em todos seus estágios de vida são objetivos que direcionam o estabelecimento de critérios adotados pelas autoridades canadenses para a qualidade da água. Assim, para calcular o valor máximo aceitável, utiliza-se a menor dose em que se observou efeitos nas espécies mais sensíveis (*Daphnia magna*, truta e “fathead minnows”) de estudos crônicos realizados em laboratório, sendo multiplicado por um fator de segurança de 0,1 para obter a concentração de referência. Pode-se também utilizar os menores valores de CL₅₀ ou CE₅₀ obtidos em estudos de exposição aguda nessas espécies mais sensíveis, sendo esse valor multiplicado por um fator apropriado para se obter uma concentração de referência final.

De acordo com BRASIL..., 2003, para classificação dos agrotóxicos quanto à toxicidade aos organismos aquáticos, são adotados os seguintes critérios (i) extremamente tóxico quando CL₅₀/DL₅₀ (mg/L) for menor 1 e maior que zero, (ii) altamente tóxico quando CL₅₀/DL₅₀ (mg/L) for menor que 10 e maior que 1, (iii) moderadamente tóxico quando CL₅₀/DL₅₀ (mg/L) for menor 100 e maior que 10 e (iv) pouco tóxico quando CL₅₀/DL₅₀ (mg/L) for maior que 100.

SARGENT, 2001, considera que o endosulfan pode ser estruturalmente similar aos ciclodienos policlorados, mas seu comportamento em relação a bioconcentração e a bioacumulação são distintamente diferentes; os estudos nos sistemas aquáticos e terrestres mostraram declínio dos resíduos de endosulfan durante a depuração, com as meias-vidas variando de horas a poucas semanas. Uma revisão da Agência para Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças (UNITED STATES..., 2000), concluiu que o endosulfan não se bioacumula em altas concentrações nos ecossistemas aquáticos e terrestres. Outras fontes da literatura (NAVQVI *et al.*, 1990; WHO, 1984) também chegaram a mesma conclusão

quanto ao potencial de bioacumulação no meio ambiente baseado nos estudos, nas revisões detalhadas de estudos de laboratório e estudos de campo.

Toxicidade para outros organismos

O endosulfan tem moderada a baixa toxicidade para abelhas. STEVENSON *et al.* 1978, relatou as DL_{50} de contato 7,1 $\mu\text{g}/\text{abelha}$ e oral de 6,9 $\mu\text{g}/\text{abelha}$ para endosulfan.

De acordo com BRASIL..., 2003 na classificação dos agrotóxicos quanto à toxicidade às abelhas, são adotados os seguintes critérios (i) altamente tóxico quando CL_{50} ($\mu\text{g}/\text{L}$) for menor que 0,1 e maior que zero, (ii) muito tóxico quando CL_{50} ($\mu\text{g}/\text{L}$) for menor que 1,0 e maior que 0,1, (iii) medianamente tóxico quando CL_{50} ($\mu\text{g}/\text{L}$) for menor 10 e maior que 0,1 e (iv) pouco tóxico quando CL_{50} ($\mu\text{g}/\text{L}$) for maior que 10,0.

De acordo com a NRA, 1998, o endosulfan é tóxico para abelhas em estudos de laboratório, mas geralmente sem impacto significativo no campo, mesmo quando aplicado na época de atividade das abelhas. Para minhoca é considerado moderadamente tóxico em laboratório, entretanto, há evidência que causa uma diminuição na população no campo, quando aplicado nas doses recomendadas. Os resíduos de endosulfan presentes nas folhas das culturas tratadas são tóxicas para os insetos e ácaros predadores naturais, mas a toxicidade não persiste além de 1 dia, permitindo assim que ocorra a migração dos inimigos naturais das áreas que não foram pulverizadas. Não há relatos que o endosulfan afete os processos dos microorganismos do solo.

Transporte e Distribuição

Os isômeros α - e β -endosulfan foram detectados em amostras de ar em alguns estados dos Estados Unidos. No período de 1970 a 1972, observou-se que o isômero α - era

mais detectado que o isômero β -, sugerindo que o α - endosulfan é mais persistente no ar (WHO, 1984).

O endosulfan é um produto semi-volátil que pode migrar para longas distâncias (UNITED STATES..., 2002). Segundo SCHEYER *et al.*, 2005, em Strasburgo - França, na área urbana próxima da área agrícola, o endosulfan não foi detectado em amostras de ar no período de 2001-2002, mas foi detectado em 2003 devido ao aumento da temperatura de 17 a 30 °C.

A presença de endosulfan em áreas remotas como Ártico e região dos Grandes Lagos, requer melhor entendimento dos mecanismos de transporte na atmosfera, visto que não está bem documentado o potencial de impacto de deposição na superfície de águas e seu efeito potencial na qualidade da água e nos organismos das áreas não agrícolas. Apesar de que nos últimos anos foi evidente o progresso relativo aos modelos matemáticos utilizados para estimar a persistência e transporte, estes não foram ainda validados, devido aos fatores de incertezas envolvidos, tais como esquema de degradação, informações do destino ambiental e análise da exposição (UNITED STATES..., 2002).

3- OBJETIVO

3.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o risco ambiental do endosulfan e de seus principais produtos de transformação numa área agrícola, sob uma cultura do algodão, localizada na cabeceira de uma microbacia do município de Aguai, SP; avaliar a mobilidade e o destino do endosulfan, quando aplicado de acordo com as boas práticas agrícolas, para os peixes do lago próximo à área cultivada, o comportamento do produto no solo e contribuir para o fornecimento de informações, dados técnicos, linhas de base para futuros estudos de monitoramentos ambientais com praguicidas.

3.2 Objetivos específicos:

- avaliar a movimentação do endosulfan e seus principais produtos de transformação no solo de áreas submetidas à aplicação e cultura de algodão;
- avaliar sua transferência de compartimentos, ou seja o transporte para o solo sob milho e braquiária, adjacentes às áreas aplicadas, e para a água da nascente, lago, córrego jusante e poço, assim como sua possível deposição no sedimento do lago;
- avaliar os resíduos de endosulfan e seus produtos de transformação nos peixes do lago e;
- prever, através de modelagem matemática, a concentração de endosulfan passível de atingir o corpo d'água e a largura mínima da faixa de contenção (mata ciliar) para impedir a chegada do produto no lago.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Para a avaliação da movimentação do endossulfan e seus produtos de transformação foram definidos pontos de amostragem na área de estudo e realizadas análises cromatográficas em laboratório. Foram feitas amostragens de solo, água, sedimento e peixes durante sete meses, visando observar a dinâmica do endossulfan no solo, sua migração para áreas vizinhas, sua chegada ao curso d'água e os níveis de resíduo nos peixes.

4.1. Substância em estudo

O endossulfan foi aplicado na área através do produto comercial Thionex® (concentrado emulsionável, 350 g de ingrediente ativo por litro de produto comercial, lote nº 029/02/29200, fabricado em 03/12/2002, com vencimento em 25/11/2005), em doses de 1,5L.ha⁻¹ nas duas primeiras aplicações e de 2,0 L ha⁻¹ nas duas subseqüentes.

4.2. Área do estudo

4.2.1. Localização

A área de realização deste estudo foi a mesma empregada no monitoramento da safra 2001/02 (FAY et al., 2003). São 44,8 ha de área total situados na cabeceira de uma microbacia (Sítio Lagoinha, município de Aguai, SP) componente da bacia hidrográfica do rio Itupeva (Mogi Mirim – Pardo – Salto Grande). As delimitações da área foram as coordenadas 22°03'03,3" e 22°03'27,2" de latitude sul e 47°03'46,4" e 47°04'21,4" de longitude oeste. A Figura 3 ilustra a área de estudo, vista do topo da microbacia.

Figura 3. Sítio Lagoinha, Aguaí-SP. Área de estudo de aplicação do endossulfan na cultura de algodão.

4.2.2. Caracterização da área

Esta área propiciou as condições mais drásticas a serem adotadas na realização de um estudo de monitoramento ambiental. Isto foi decorrente da associação das características edafoclimáticas, isto é, tipo de solo e declividade acentuada da área e as condições de manejo.

4.2.2.1. Condições climáticas: precipitação, temperatura e umidade relativa do ar

De acordo com FAY *et al.* (2003), fundamentado pelo relatório final de geologia do DNPM/CPRM (BRASIL..., 1979), o clima dominante da região é do tipo CW, subtipo CWa. Segundo a classificação de Köppen (1931), este clima é caracterizado por verões

fortes e chuvosos, sendo a temperatura média do mês mais frio inferior a 18 °C (C); a do mês mais quente superior a 22 °C (a) e a precipitação total no mês mais seco inferior a 30 mm (W). O índice pluviométrico varia entre 1100 e 1700 mm, diminuindo a precipitação de leste para oeste. A estação seca ocorre entre os meses de abril e setembro, sendo que o mês de julho é o que apresenta a máxima intensidade de seca. Os meses de janeiro e fevereiro são os de maiores precipitações pluviométricas (> 200 mm).

Uma mini estação meteorológica foi instalada na propriedade, de forma que os dados de precipitação, temperaturas máxima, mínima e atual (13:00 h) e umidade relativa do ar foram medidos *in loco*. A Figura 4 ilustra os dados de precipitação pluviométrica, temperatura média e umidade relativa do ar, durante o período do experimento.

A precipitação acumulada nos meses de janeiro, fevereiro, março, abril, maio, junho e julho foi de 449, 122, 140, 113, 155, 0,0 e 28 mm, respectivamente, totalizando 1007 mm em sete meses.

Figura 4. Precipitação pluviométrica, temperatura média e umidade relativa do ar medido *in loco* na Fazenda Lagoinha, Aguaí-SP, durante o primeiro semestre de 2003.

4.2.2.2. Solos da área de estudo

O levantamento detalhado dos solos da área estudada foi realizado no primeiro ano de estudo e apresentado no relatório Embrapa Meio Ambiente, intitulado “Levantamento ultradetalhado dos solos da propriedade rural denominada Sítio Lagoinha, município de Aguaf”, citado por FAY *et al.*, 2003. O levantamento teve como base as descrições morfológicas dos perfis de solo, com a definição dos horizontes característicos (OLIVEIRA *et al.*, 1992) e caracterizações físicas e químicas (para fins de classificação). Com base nessas descrições, os solos foram classificados de acordo com EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 1999).

Duas ordens de solo foram caracterizadas na área de estudo: Latossolos e Gleissolos. Todavia, foram observados quatro diferentes tipos de Latossolo e dois de Gleissolo, pela predominância: Latossolo Vermelho Distrófico; Latossolo Vermelho Alumínico (os dois juntos representaram aproximadamente 40 % da área); Latossolo Vermelho-Amarelo Alumínico psamítico (35 %); Latossolo Vermelho Distroférico (14 %); Gleissolo Melânico (8 %) e Gleissolo Háptico (3%).

Latossolos são solos profundos, constituídos por minerais de argila em estágio avançado de intemperismo (predominam óxidos de Fe e Al – hematita, goetita e gibsitita - e minerais de argila do grupo 1:1 – caulinita), com inexpressivo ou nenhum acréscimo de argila no horizonte B em relação ao horizonte A. Basicamente, os Latossolos da área de estudo são diferenciados por aspectos físicos - como classe textural, aspectos mineralógicos - como teor e tipo predominante dos óxidos de Fe, e aspectos químicos - como saturação por bases e por alumínio.

As glebas cultivadas com a cultura do algodão, nas quais o endossulfan foi aplicado (Figura 6), foram na sua totalidade caracterizadas como área de Latossolo. Na gleba T1, o solo foi caracterizado como Latossolo Vermelho Distroférico (LVdb), na T6 como Latossolo Vermelho Alumínico (LVab). Estes dois solos são praticamente idênticos, diferindo apenas quanto a saturação por alumínio no horizonte B, que é > 50 % no LVab. Na gleba T7, foi

constatada a predominância de Latossolo Vermelho-Amarelo Alumínico psamítico (LVAaq). A diferença entre este e os outros Latossolos (glebas T1 e T6) é a granulometria e os tipos de óxidos. O LVAaq apresenta um horizonte B com textura mais pesada e com maior predominância de goetita em relação ao horizonte subsuperficial dos outros dois Latossolos. Todavia, o processo de erosão laminar mais evidenciado nas glebas T1 e T6 (devido à posição no relevo), fez com que estes solos apresentassem a mesma classe textural, média-argilosa a média-arenosa (todos com percentual de areia em torno de 70 %), na camada superficial (Tabela 2). Dadas as características do endosulfan e de seus produtos de transformação, todos estes Latossolos podem ser considerados idênticos com relação à química do produto alvo no solo. Entretanto, a posição no relevo sugere diferenças no processo de escoamento superficial da água e, conseqüentemente, no transporte de partículas. As áreas com milho, glebas T2 e T5 (Figura 6), apresentaram respectivamente os solos LVdb e LVab.

Já os Gleissolos são solos minerais mal ou muito mal drenados, formados sob grande influência do excesso de umidade, permanente ou temporária (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2004) com horizontes A húmico ou H (hístico) seguido de horizonte Glei começando a menos de 40 cm da superfície. Na área de estudo, eles se encontram sob a braquiária (Figura 6) que protege o lago e a nascente, sendo classificados como Gleissolo Melânico (GM) e Gleissolo Háptico (GX) e encontrados em T4 e T3 (Figura 6), respectivamente. No GM (gleba T4) verificou-se a presença do lençol freático a trinta centímetros de profundidade e no GX (gleba T3) a um metro. A principal diferença entre estes dois solos é coloração mais clara do horizonte Glei do GX. Ambos apresentaram textura média-argilosa e alto conteúdo de C orgânico.

Os atributos químicos e granulométricos dos solos da área de estudo, de maior importância para a movimentação do endosulfan no solo, estão descritos na Tabela 1, sendo que as análises químicas e granulométrica foram procedidas de acordo com RAIJ e QUAGGIO, 1983; CAMARGO *et al.*, 1986, respectivamente.

Tabela 1. Principais atributos químicos e granulométricos relacionados à dinâmica de agrotóxicos, para os solos da área de estudo. Amostras coletadas na camada 0 - 10 cm

Gleba	Solo	pH _{CaCl₂}	M. Org. ^{1/}	CTC ^{2/}	Areia	Silte	Argila
			G dm ⁻³	mmol _c dm ⁻³		g kg ⁻¹	
T1	LVdb	6,0	16	53,9	760	60	180
T2	LVdb	5,6	21	62,5	700	60	240
T3	GX	4,6	51	108,1	490	90	420
T4	GM	4,2	38	61,3	710	40	250
T5	LVab	5,8	23	58,9	640	100	260
T6	LVab	5,6	21	45,9	660	80	260
T7	LVAaq	6,2	20	66,7	700	140	160

^{1/}Matéria Orgânica. ^{2/}Capacidade de Troca de Cátions.

Foi verificado, através das observações de campo, que os solos cultivados apresentaram adensamento localizado logo abaixo da camada arável, conhecido popularmente como pé-de-grade. Esta compactação foi decorrente do manejo agrícola do algodão e, além de ter impedido o pleno desenvolvimento das raízes, atuou no sentido de retardar a infiltração da água no solo, contribuindo para o surgimento dos processos erosivos do tipo laminar num primeiro momento e, subseqüentemente, de erosão por pequenos sulcos (Figura 5).

Figura 5. Evidências de erosão laminar e formação de pequenos sulcos erosivos nas glebas T6 (A e B), T7 (C) e T1 (D).

4.2.2.3. Disposição das culturas na área

O sítio Lagoinha possui uma área total de 44,8 ha, com declividade variando de 6 a 9 %. A área cultivada com a cultura do algodoeiro cobriu 20,0 ha, cerca de 22 vezes a área do corpo d'água lântico (0,9 ha), respeitando assim os critérios estabelecidos por BAKER, 1994 para estudos de monitoramento, que recomenda que a área com a cultura alvo seja no mínimo 10 vezes superior a do corpo d'água. Os demais hectares foram cultivados com milho e braquiária, a qual foi utilizada como faixa de contenção em grande parte da circunferência do lago. A disposição das culturas agrícolas na área é apresentada na Figura 6.

Figura 6. Disposição das culturas, das glebas amostrais (T1 a T7), dos pontos de coleta de água de enxurrada (C1 a C5) e da nascente, lago, poço e córrego a jusante na área estudada

4.2.2.4. Histórico da área quanto a aplicações prévias de endosulfan

A cultura do algodão vem sendo plantada na área desde a safra 1998/1999. Nas safras 1998/1999, 1999/2000 e 2000/2001 foram realizadas ao todo 9 aplicações de endosulfan (três por safra), sempre nos períodos entre dezembro e janeiro a uma dosagem de 653 g i.a. ha⁻¹, por aplicação. Na safra 2001/2002, foram procedidas 4 aplicações nas dosagens de 525 g i.a. ha⁻¹ (duas primeiras aplicações) e 700 g i.a. ha⁻¹ (duas últimas), respectivamente nos dias 15/01, 03/02, 19/02 e 06/03/2002.

4.2.3. Manejo agrícola da área

A Figura 7 ilustra o manejo da área cultivada com algodão. A cultura foi conduzida sob sistema convencional de cultivo, tendo sido realizadas duas gradagens leves antes do plantio.

Figura 7. Esquematização do manejo agrícola da área cultivada com algodão

Como prática conservacionista, foram construídos terraços em toda a área cultivada. Todavia, os terraços foram construídos em gradiente, sendo que destes, dois foram de fundamental importância para o entendimento dos resultados que serão apresentados: os dois terraços que delimitaram a gleba T6 (Figura 6).

O plantio do algodão (variedade CS 50) foi realizado na área foi realizado nos dias 6 e 7 de dezembro. O espaçamento empregado foi 0,8 m entre linhas e 0,08 m entre plantas, com densidade de 12 plantas/m.

A adubação de plantio teve como base o formulado 4-24-16 (com 6 % de Ca, 4 % de S, 0,3 % de B e 0,5 % de Zn), sendo procedidas três adubações de cobertura com uréia ($2 \times 117 \text{ kg ha}^{-1}$; $1 \times 120 \text{ kg ha}^{-1}$). Ao todo, foram realizadas 26 operações de manejo na área, abrangendo preparo de solo, plantio, adubações, pulverizações e colheita.

As formulações comerciais dos agrotóxicos empregados, assim como suas respectivas dosagens, estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Formulações comerciais e dosagens utilizadas no controle de pragas e plantas daninhas na cultura do algodão.

Ingrediente ativo	Produto formulado	Dosagem do produto comercial
Trifluralina	Trifluralina Nortox	1,2 L ha ⁻¹
Aldicarb	Temik 150	10,0 kg ha ⁻¹
Carbofuran	Furadan 350 TS	2,0 L kg ⁻¹ semente
Carboxin + Thiram	Vitavax-Thiram 200 SC	0,5 kg 100kg ⁻¹ semente
Acephate	Acefato Fersol 750 OS	1,0 kg 100kg ⁻¹ semente
Benomyl	Benlate 500	0,2 kg 100kg ⁻¹ semente
Pyrethiobac	Staple 280 CS	0,360 L ha ⁻¹
Endosulfan	Thionex 350 CE	1,5 L ha ⁻¹ (2 iniciais) 2,0 L ha ⁻¹ (2 últimas)
Triazophos	Hostathion 400 BR	0,75 L ha ⁻¹
Diuron	Cention SC	2,0 L ha ⁻¹
MSMA	MSMA Sanachem 720 SC	1,8 L ha ⁻¹
Deltamethrin	Decis 200 SC	0,5 L ha ⁻¹
Triflumuron	Alsystin 250 PM	0,06 kg ha ⁻¹
Methamidophos	Tamaron BR	0,75 L ha ⁻¹
Deltamethrin + Triazophos	Deltaphos	0,75 L ha ⁻¹
Ethephon + Cyclanilide	Finish	2,0 L ha ⁻¹

Dezenove dias antes do início da colheita foi realizada aplicação do desfolhante Finish (ethephon + cyclanilide) para facilitar a operação. A colheita foi realizada manualmente, entre 19 e 22/maio/2003. No dia 28/05/2003 a resteva cultural foi incorporada ao solo por gradagem leve (15 - 20 cm de profundidade), sendo lançado sementes de painço na área no dia 4/06/2003, com incorporação (gradagem leve) no dia seguinte.

4.2.3.1. Peculiaridades das aplicações do endosulfan

As aplicações do endosulfan foram realizadas mediante a utilização do produto formulado Thionex 350 CE. Foram realizadas 4 aplicações, sendo empregadas as doses de $1,5 \text{ L ha}^{-1}$ ($= 525 \text{ g i.a. ha}^{-1}$; duas primeiras aplicações) e $2,0 \text{ L ha}^{-1}$ ($= 700 \text{ g i.a. ha}^{-1}$; duas últimas) (Figura 7). Para tanto, foi utilizado um volume de calda de 250 L ha^{-1} e barra de pulverização de 12 m, com 23 bicos do tipo cone vazio. A primeira aplicação foi realizada 43 dias após a germinação da cultura.

Durante a terceira e quarta aplicações houve interrupção do evento em decorrência de chuva. A terceira aplicação foi interrompida após aproximadamente 60 % da área aplicada, devido a uma chuva de 9 mm. Considerando as glebas de amostragem, esta aplicação foi iniciada em T1 e T7, no dia 19/02, e finalizada em T6 no dia seguinte. Já a quarta aplicação foi interrompida após 70 % da área ter sido aplicada, devido a uma chuva de 40 mm (em aproximadamente 1 hora). Somente na gleba T7 a aplicação foi realizada no dia seguinte.

Durante as aplicações do endosulfan, a velocidade do vento foi monitorada por todo o dia, não ultrapassando 4,3; 5,4; 4,3 e $5,0 \text{ km h}^{-1}$ na primeira, segunda, terceira e quarta aplicações, respectivamente, o que minimiza ou até mesmo elimina eventuais problemas de deriva. A recomendação do fabricante é que as aplicações não sejam procedidas quando a velocidade do vento for superior a 10 km h^{-1} . A umidade relativa do ar e temperatura média durante as quatro aplicações foi de 71 % e $26,9^\circ\text{C}$; 57 % e $28,2^\circ\text{C}$; 86 % e $24,8^\circ\text{C}$ e 66 % e $25,2^\circ\text{C}$, respectivamente.

Devido a maior fertilidade e menor perda de solo, o desenvolvimento das plantas foi privilegiado na gleba T7. Já na segunda aplicação do endosulfan, a cultura cobria quase que totalmente as entre-linhas de plantio na gleba T7, enquanto nas glebas T1 e T6, a cultura não cobriu o solo até a quarta aplicação.

4.3. Amostragens

As técnicas utilizadas para as amostragens descritas nesse capítulo foram desenvolvidas para esse estudo.

4.3.1. Solo

As amostragens de solo foram subdivididas em três etapas. A primeira delas ocorreu durante a fase das aplicações do endossulfan, antes e depois de cada aplicação do produto, para todas as glebas (T1 a T7; Figura 6), inclusive as cultivadas com milho e braquiária (glebas vizinhas). As amostras foram coletadas na camada de 0 a 10 cm, por trado convencional (trado holandês). Em cada uma das glebas amostrais, dez amostras simples (dez pontos) foram coletadas, homogeneizadas em bandeja de polietileno, de onde foram transferidos aproximadamente 500 g de terra para frascos de vidro, constituindo a amostra composta da gleba.

Tabela 3. Períodos de coleta de solo e glebas coletadas durante as aplicações do endossulfan durante o ano de 2003.

Coleta anterior a aplicação ^{1/}	Aplicação do endossulfan	Coleta posterior a aplicação ^{1/}
14/jan (glebas T1 a T7)	15/jan	16/jan (glebas T1 a T7)
03/fev (glebas T1 a T7)	03/fev	04/fev (glebas T1 a T7)
17/fev (glebas T1 a T7)	19/fev (T1 e T7) - 20/fev (T6)	20/fev (glebas T1 a T7) ^{2/}
06/mar (glebas T1 a T7)	06/mar (T1 e T6) - 07/mar (T7)	07/mar (glebas T1 a T7) ^{3/}

^{1/} Amostras compostas por dez simples, coletadas entre 0 – 10 cm. ^{2/} T1 e T7 foram coletados no início da manhã, enquanto a aplicação era realizada na gleba T6. A coleta em T6 foi realizada somente no final da tarde (6 horas após a aplicação). ^{3/} T1 e T6 foram coletados no início da manhã, enquanto a aplicação era realizada na gleba T7. A coleta em T7 foi realizada somente no final da tarde (6 horas após a aplicação).

A segunda etapa foi iniciada imediatamente após a última aplicação do endossulfan, período que, teoricamente, deveria apresentar a maior concentração no solo. Esta etapa teve

por finalidade avaliar o caminhamento vertical no perfil do solo e, principalmente, avaliar a cinética de dissipação do endosulfan e seus produtos de transformação no solo. Para tanto, esta etapa foi procedida somente para a gleba T7 (Figura 6), devido a esta ser a gleba localizada no topo do relevo e, conseqüentemente, com menor declividade (cerca de 2 %).

As amostragens de solo foram efetuadas 5 horas após a última aplicação do endosulfan (07/mar); 3 dias após (10/mar); 15 dias após (22/mar); 63 dias após (09/mai) e 128 dias (14/jul). Para todos os períodos, as amostragens foram procedidas para as camadas de 0 a 10 cm, 10 a 20 cm, 20 a 35 cm e 35 a 50 cm de profundidade, em três repetições, utilizando-se o sistema de coleta em trincheiras (Figura 8). Este é um sistema muito utilizado para coleta de solo em profundidade em áreas sob plantio direto (PRATA *et al.*, 1996). As trincheiras foram cavadas até 70 cm de profundidade, abrangendo da metade de uma entre-linha de plantio a sua subsequente, sendo coletada uma faixa de solo para cada profundidade.

Figura 8. Técnica de coleta de solo em trincheira (coleta realizada em 10/mar/2003)

Devido a alguns eventos de manejo adicionais realizados na área foi necessária a introdução de uma terceira fase de coletas de solo, que não estava programada no cronograma inicial. Devido à desfolha do algodão (Figura 9) e as gradagens de incorporação de restos da cultura (medida profilática obrigatória no Estado de São Paulo para controle do bicudo – INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS, 1998 (28/mai) e do painço (adubação verde) (5/jun), novas coletas de solo foram procedidas na gleba T7 como tentativa de avaliar a cinética de dissipação do produto, dado o novo aporte no solo. Todavia, as novas coletas foram efetuadas somente para a camada de 0 a 20 cm, visto que houve revolvimento do solo. Essas coletas foram realizadas em 9/jun/2003 (4 dias após o revolvimento do solo e 94 dias após a última aplicação do endosulfan), 13/jun (8 dias após o revolvimento e 98 dias após a última aplicação), 25/jun/2003 (20 dias após o revolvimento e 110 após a aplicação) e 14/jul/2003 (38 dias do revolvimento e 128 da aplicação). Foram coletadas três amostras compostas (de 10 simples) por período, com auxílio de trado holandês.

Figura 9. Abscisão foliar da cultura do algodoeiro na gleba T7 após oito dias da aplicação de desfolhante. Fotos tiradas em 09/mai/2003.

4.3.2. Água

As coletas de água foram efetuadas no açude, na nascente, no córrego à jusante, no poço e em calhas coletoras de água de enxurrada (Figura 6).

As coletas de água foram feitas em duas etapas, as coletas mensais e as coletas de água provenientes da chuva.

4.3.2.1. Coletas mensais

Mensalmente, foram coletadas seis amostras de água no açude, uma na nascente, uma no córrego à jusante e uma no poço (a partir de abril passaram a ser duas coletas no poço, mas isso será melhor especificado no decorrer deste capítulo). As coletas foram realizadas em 14/jan (1 dia antes da primeira aplicação), 14/fev, 17/mar, 15/abr, 16/mai, 13/jun e 14/jul de 2003.

A demarcação dos pontos de coleta no açude foi feita com bóias, as quais foram ancoradas nas posições pré-estabelecidas (Figura 10). As coletas foram feitas com a utilização de barco com motor de baixa rotação, para que movimentos bruscos na água fossem evitados. Foi utilizado coletor Bailer, o que possibilitou a coleta de uma coluna de água de 1 m por ponto de amostragem, sendo que a água começa a entrar no coletor quando esse é introduzido no corpo d'água. O sentido dos pontos de coleta sempre obedeceu a ordem 7, 6, 5, 2, 3, 4, de acordo com a Figura 10.

Figura 10. Pontos de amostragem de água no açude vistos por dois ângulos contra-postos

As coletas na nascente e no córrego à jusante foram procedidas com caneca de inox, dada a pequena profundidade destes corpos d'água. Sempre foi realizada a amostragem em apenas um ponto por período, tanto na nascente como na jusante.

As coletas de água do poço foram iniciadas com uma amostra por período de amostragem, sendo esta amostra retirada na torneira. Assim, a água do poço era bombeada para duas caixas d'água, localizadas a aproximadamente 2 m de altura, e liberada através de uma torneira a 30 cm do solo ou seja a água amostrada era a que estava armazenada na caixa d'água e não diretamente no poço (Figura 11). Pelo fato de ter sido verificado que o caseiro fez a manutenção interna da caixa d'água alguns dias após a segunda aplicação de endosulfan e logo depois ter sido detectada a presença do produto na água da caixa, a coleta do poço passou a ser efetuada tanto na torneira como diretamente na cavidade do poço.

Figura 11. Poço de água do Sítio Lagoinha. As setas amarelas representam o fluxo d'água entre o poço e o ponto de coleta inicial (torneira).

4.3.2.2. Coletas dependentes de chuva

Cinco calhas coletoras de água de escoamento superficial foram instaladas nos pontos C1 a C5 (Figura 6). As calhas foram constituídas por caixas receptoras, com capacidade de armazenagem de cerca de 200 litros, e foram acondicionadas em pontos estratégicos da área a 30 cm de profundidade, com a abertura voltada contra o sentido do fluxo da enxurrada (Figura 12).

A água de enxurrada remanescente nas calhas, após a primeira chuva (com formação de enxurrada) posterior a primeira e terceira aplicações do produto, foi coletada para análise de endossulfan e seus produtos de transformação.

A primeira chuva com formação de enxurrada, após a primeira aplicação do endossulfan, ocorreu no dia 16/jan/2003. A precipitação pluviométrica foi de 14 mm, sendo que os 12 primeiros milímetros caíram em apenas 20 minutos. Já a primeira chuva após a terceira aplicação de fato ocorreu somente no dia da quarta pulverização (6/mar), quando as glebas T1 e T6 já haviam recebido aplicação do produto. Neste dia choveu 40 mm em aproximadamente 1 hora.

Figura 12. Calha localizada na divisa das faixas de contenção de milho e braquiária

Durante as aplicações do endosulfan, as calhas localizadas na cultura do algodão foram removidas da área de aplicação.

Um dia após a coleta da água das calhas foi realizada uma amostragem da água do corpo hídrico. No dia 17/jan/2003 foi realizada a amostragem da água do açude nos mesmos moldes descritos no capítulo 4.3.2.1, sendo todavia as análises procedidas para as amostras submetidas ou não a filtragem. Procedimento semelhante foi realizado após a segunda coleta da água das calhas, sendo a coleta de água realizada no dia posterior (7/mar/2003) no açude e também na nascente e córrego à jusante. As análises também foram realizadas com e sem filtragem.

4.3.3. Sedimento

As amostras de sedimento foram coletadas nos mesmos pontos e períodos das coletas mensais de água (capítulo 4.3.2.1). As amostras foram coletadas com draga de Ekman no açude e com caneca na nascente e no córrego à jusante.

4.3.4. Peixes

A amostragem de peixes foi realizada nos dias 14/jan, 17/mar, 15/abr e 14/jul de 2003. A coleta foi feita com rede do tipo tarrafa (malha de 2,4). Em laboratório, foram separadas as vísceras e músculos dos peixes para posterior realização das análises de endosulfan, não sendo feita a separação das espécies. Lambaris e tilápias foram os únicos biótipos observados e amostrados durante este estudo.

4.4. Acondicionamento, transporte e armazenamento das amostras

Depois da coleta, as amostras de solo e sedimento foram acondicionadas em frascos de vidro de boca larga (600 mL de capacidade) e as amostras de água em frascos de vidro âmbar (1000 mL de capacidade), devidamente esterilizados. Imediatamente após a coleta, os frascos então já identificados foram tampados e mantidos em caixa de isopor com gelo.

As amostras de peixe foram embaladas em papel alumínio de alta densidade, identificadas e também mantidas em caixa de isopor com gelo.

Todas as amostras foram transportadas para a BIOAGRI Laboratórios Ltda. no mesmo dia da coleta, sempre em caixas de isopor contendo gelo. O tempo médio de transporte entre o Sítio Lagoinha e a sala de armazenamento de amostras da BIOAGRI foi em torno de 1:30 horas.

No laboratório, as amostras de água foram armazenadas no escuro, a 4 ± 1 °C, até o momento da extração. As amostras de solo e sedimento foram passadas para frascos de plástico e mantidas no escuro, a -18 ± 3 °C, até o momento da extração, esta temperatura também foi empregada no armazenamento das amostras de peixes.

A armazenagem dos extratos foi feita no escuro, a 4 ± 1 °C. Os procedimentos de preservação de amostras foram aqueles preconizados pela Norma Técnica de Preservação de Amostragem de Efluentes Líquidos e Corpos Receptores NBR 9898 (ABNT, 1987).

4.5. Análises de campo

Durante cada amostragem mensal de água (4.3.2.1), foram procedidas medições de pH, temperatura, turbidez, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido, para certificação de que os pontos de amostragem apresentavam-se dentro da normalidade esperada. As análises

foram feitas *in loco* (exceção para turbidez, que foi feita em laboratório), em todos os pontos de coleta do açude, como também na nascente, córrego à jusante e poço.

Os equipamentos utilizados nas análises de pH, temperatura e condutividade elétrica e oxigênio dissolvido em água foram pHmetro portátil, termômetro portátil e condutivímetro portátil, todos da marca Científica, e oxímetro YSI. As análises de turbidez foram feitas em laboratório de acordo com o método nefelométrico (CLESCERI e EATON, 1998).

4.6. Análises químicas de endosulfan e seus produtos de transformação

Os níveis de α -endosulfan, β -endosulfan, endosulfan sulfato e endosulfan diol em amostras de solo, água, sedimento e peixes foram determinados por cromatografia gasosa, com detecção por espectrometria de massa, no Laboratório de Análise de Resíduos (LAR)/Divisão de Química da BIOAGRI Laboratórios Ltda., que tem a acreditação pelo INMETRO, na norma NBR/IEC/17025.

O endosulfan e seus produtos de transformação foram extraídos das amostras de solo, sedimento, água e peixes e determinados cromatograficamente seguindo os procedimentos descritos por KEITH, 1996.

4.6.1. Extração

Antes do início do processo de extração propriamente dito, as amostras brutas sem secagem de solo e sedimento foram homogeneizadas. A homogeneização das amostras de água foi feita sob agitação no próprio frasco utilizado na coleta, enquanto que a homogeneização das amostras de solo e sedimento foi feita com as amostras congeladas em blender, marca Skymsem. As amostras de peixe foram separadas em vísceras e músculos e

depois homogeneizadas com gelo seco em blendor, marca Skymsem. O gelo seco foi utilizado para evitar a degradação da amostra.

4.6.1.1. Solo e sedimento

A extração do endosulfan e seus produtos de transformação do solo e sedimento foi realizada com diclorometano/ acetona (1:1, v:v), sob agitação por três minutos, em ultrassom da marca Unique, modelo 1450USC com 150 watts de potência, sendo utilizados 70 mL para 50 g de solo. Subseqüentemente, os extratos foram decantados e transferidos para balão de evaporação, procedendo-se filtragem sob Na₂SO₄ anidro. Foram realizadas três extrações seqüenciais, sendo os extratos combinados e concentrados em evaporador rotativo à 40 °C, até secagem completa da solução. O extrato foi então solubilizado em 5 mL de acetona, sendo posteriormente concentrado sob fluxo de N₂ para 2 mL. Destes, duas alíquotas foram tomadas, sendo a primeira (1 µL) injetada diretamente no cromatógrafo, para detecção do α - e β -endosulfan, e endosulfan sulfato, e a segunda (1 mL) empregada na derivatização para análise do endosulfan diol.

A validação do método para análise das amostras de solo e sedimento consistiu na avaliação dos seguintes parâmetros: linearidade do detector, seletividade e recuperação analítica. O método mostrou-se seletivo, uma vez que não verificou-se a presença de interferentes nos tempos de retenção avaliados. Nas faixas estudadas para os ingredientes ativos investigados obteve-se linearidade com coeficientes de correlação de no mínimo 0,99, conforme descritos a seguir. O limite mínimo de quantificação determinado neste trabalho foi de 0,01mg/kg e o limite máximo foi de 0,10mg/kg, para cada um dos ingredientes ativos estudados. Obteve-se uma boa recuperação analítica para os ativos analisados e o coeficiente de variação para todos foi inferior a 10%, o que é considerado excelente para os níveis de fortificação estudados.

A faixa de linearidade testada para o α -endosulfan foi de 104,6 ng/mL a 5234,0 ng/mL, o coeficiente de correlação (r) = 1 e a equação da reta $y = 148,71x + 308,3$.

A faixa de linearidade testada para o β -endosulfan foi de 105,0 ng/mL a 5250,0 ng/mL, o coeficiente de correlação (r) = 0,9999 e a equação da reta $y = 137,8x + 34,054$.

A faixa de linearidade testada para o endosulfan sulfato foi de 105,8 ng/mL a 5292,0 ng/mL, o coeficiente de correlação (r) = 0,9997 e a equação da reta $y = 130,06x - 9196,2$.

A faixa de linearidade testada para o endosulfan diol foi de 102,5 ng/mL a 5125,0 ng/mL, o coeficiente de correlação (r) = 0,9998 e a equação da reta: $y = 56,483x - 2648,9$

As porcentagens de recuperação média para α -endosulfan, β -endosulfan, sulfato e diol em amostras de solo, pelo método apresentado foram de $80 \pm 5\%$, $91 \pm 6\%$, $112 \pm 5\%$ e $96 \pm 5\%$, respectivamente.

4.6.1.2. Água

Foram adicionados 500 mL da amostra em funil de separação, juntamente com 60 mL de diclorometano, procedendo-se agitação por dois minutos. A fase orgânica foi transferida para balão de evaporação, sob Na_2SO_4 anidro, para retirada de um possível conteúdo aquoso. A extração foi repetida por duas vezes e os extratos foram juntados e concentrados em evaporador rotativo (à 40°C), sendo feita a ressuspensão com 5 mL de acetona. Subseqüentemente, os extratos foram concentrados para 2 mL, sob fluxo de N_2 . Destes, duas alíquotas foram tomadas, sendo a primeira (1 μL) injetada diretamente no cromatógrafo gasoso, para detecção do α - e β -endosulfan, e endosulfan sulfato, e a segunda (1 mL) empregada na derivatização para análise do endosulfan diol.

Para as amostras de água do açude coletadas após a primeira chuva com formação de enxurrada, após a primeira e terceira aplicação do endosulfan (capítulo 4.3.2.2.), foi

procedida extração com e sem filtragem prévia. A filtragem foi efetuada com a utilização de filtro milipore, com diâmetro de poros de 0,22 µm. Como as amostras de água foram utilizadas com filtração e sem filtração, não foi utilizado o filtro milipore com diâmetro de poros de 0,45 µm, pois o objetivo foi eliminar o material particulado disperso na amostra de água com filtração.

A validação do método para amostras aquosas consistiu na avaliação dos seguintes parâmetros: linearidade do detector, seletividade e recuperação analítica. O método mostrou-se seletivo, uma vez que não verificou-se a presença de interferentes nos tempos de retenção avaliados. Nas faixas estudadas para os ingredientes ativos investigados obteve-se linearidade com coeficientes de correlação de no mínimo 0,99, conforme descrito a seguir. O limite mínimo de quantificação determinado neste trabalho foi de 0,04 µg/L e o limite máximo foi de 4µg/L, para cada um dos ingredientes ativos estudados.. Obteve-se uma boa recuperação analítica para os ativos analisados e o coeficiente de variação para todos foi inferior a 8%, o que é considerado excelente para os níveis de fortificação estudados.

As faixas de linearidade para α-endosulfan foram de 57,8 ng/mL a 1160 ng/mL e 5,23 ng/mL a 261,50 ng/mL, os coeficientes de correlação (r) = 0,9994 e 0,9998, as equações das retas $y = 352,78x - 7048,4$ e $y = 236,56x - 727,55$, respectivamente.

As faixas de linearidade para β-endosulfan foram de 55,4 ng/mL a 1107 ng/mL e 5,25 ng/mL a 262,50 ng/mL, os coeficientes de correlação (r) = 0,9999 e 0,9994, as equações das retas $y = 217,78x - 1621,6$ e $y = 219,9x - 726,61$, respectivamente.

As faixas de linearidade para o endosulfan sulfato foram de 57,7 ng/mL a 1150 ng/mL e 5,29 ng/mL a 264,50 ng/mL, os coeficientes de correlação (r) = 0,9999 e 0,9987, as equações das retas $y = 193,35x - 181,37$ e $y = 474,29x - 3400$, respectivamente.

As faixas de linearidade para o endosulfan diol foram de 51,3 ng/mL a 1025 ng/mL e 5,13 ng/mL a 205 ng/mL, os coeficientes de correlação (r) 0,9992 e 0,9977, as equações das retas $y = 205,21x - 2422,7$ e $y = 69,906x - 221,57$, respectivamente.

A porcentagem de recuperação média para α -endosulfan, β -endosulfan, sulfato e diol em amostras aquosas, pelo método apresentado foram de $99\pm5\%$, $98\pm6\%$, $112\pm8\%$ e $104\pm8\%$, respectivamente.

4.6.1.3. Peixes

Em laboratório, as amostras de peixes foram subdivididas em músculos e vísceras, sendo realizado o processo subsequente de extração para ambos os tecidos.

Para Erlenmeyer de 250 mL, foram transferidos 25 g da amostra, devidamente homogeneizada, 10 g de Na_2SO_4 anidro e 150 mL de uma solução éter etílico/acetona (3:1, v:v). Homogeneizou-se por dois minutos em ultra turrax, procedendo-se filtragem simples com papel de filtro e lã de vidro. O procedimento foi repetido uma vez.

A fase sólida foi lavada três vezes com 75 mL da solução de éter etílico/acetona (3:1), sendo subsequentemente combinados os extratos da lavagem com os da extração prévia e concentrados em evaporador rotativo à 35 °C. Posteriormente, o extrato foi solubilizado em 30 mL de éter etílico, transferido para um funil de separação contendo 60 mL de acetonitrila saturada com éter e agitado vigorosamente por 1 minuto. A acetonitrila foi recolhida e transferida para outro funil de separação contendo 650 mL de água ultra pura, 40 mL de Na_2SO_4 saturado e 100 mL de éter etílico. O sistema foi agitado e deixado em repouso para que ocorresse a separação das fases, sendo reservada a fase orgânica. Este procedimento foi repetido uma vez. A fração aquosa foi transferida para outro funil de separação contendo 100 mL de éter etílico, reservando-se a fase orgânica. Repetiu-se a extração da fase aquosa uma vez.

Todos os extratos orgânicos foram combinados e filtrados em funil simples contendo Na₂SO₄ anidro. Após evaporação total do solvente em evaporador rotativo à 35°C, os extratos foram retomados em 10 mL de hexano e concentrados para 2 mL, em banho de água sob fluxo de N₂. Destes, duas alíquotas foram tomadas, sendo a primeira (1 µL) injetada diretamente no cromatógrafo gasoso, para detecção do α- e β-endosulfan, e endosulfan sulfato, e a segunda (1 mL) empregada na derivatização para análise do endosulfan diol.

A validação do método consistiu na avaliação dos seguintes parâmetros: linearidade do detector, seletividade e recuperação analítica. O método mostrou-se seletivo, uma vez que não verificou-se a presença de interferentes nos tempos de retenção avaliados. Nas faixas estudadas para os ingredientes ativos investigados obteve-se linearidade com coeficientes de correlação de no mínimo 0,99. O limite mínimo de quantificação determinado neste trabalho foi de 0,02mg/kg e o limite máximo foi de 0,2mg/kg, para cada um dos ingredientes ativos estudados. Obteve-se uma boa recuperação analítica para os ativos analisados e o coeficiente de variação para todos foi inferior a 12%.

A faixa de linearidade testada para o α-endosulfan foi de 104,6 ng/mL a 1046,0 ng/mL, o coeficiente de correlação (r) = 0,9997 e a equação da reta $y = 168,42x - 519,89$.

A faixa de linearidade testada para o β-endosulfan foi de 105,0 ng/mL a 1050,0 ng/mL, o coeficiente de correlação (r) = 0,9999 e a equação da reta $y = 168,42x - 519,89$.

A faixa de linearidade testada para o endosulfan sulfato foi de 105,8ng/mL a 1058,0ng/mL, o coeficiente de correlação (r) = 0,9996 e a equação da reta $y = 69,415x - 792,8$.

A faixa de linearidade testada para o endosulfan diol foi de 102,5ng/mL a 1025,0ng/mL, o coeficiente de correlação (r) = 0,9984 e a equação da reta $y = 26,466x + 1611,1$.

As porcentagens de recuperação média para endosulfan alfa, beta, sulfato e diol em amostras de peixe, pelo método apresentado foram de $95\pm 11\%$, $101\pm 8\%$, $100\pm 8\%$ e $100\pm 11\%$, respectivamente.

4.6.2. Derivatização para análise cromatográfica do endosulfan diol

A derivatização foi realizada em alíquotas de todos os extratos (seções 4.6.1.1, 4.6.1.2, 4.6.1.3), com o objetivo de proteger o endosulfan diol das condições internas do cromatógrafo gasoso. Para tanto, foi transferido 1 mL do extrato para tubo de 2 mL, juntamente com 40 μ L de MSTFA [N-methyl-N-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide]. O tubo foi lacrado e agitado em vortex, sendo posteriormente deixado em bloco de aquecimento à 70 °C, por 15 minutos. Foi tomado 1 μ L e injetado no cromatógrafo gasoso.

4.6.3. Análises cromatográficas

As análises cromatográficas foram realizadas seguindo os procedimentos descritos por KEITH, 1996. Foi utilizado um cromatógrafo gasoso HP-6890 com detector seletivo de massas. As seguintes condições cromatográficas foram empregadas: (i) coluna HP-5 MS (30 m x 250 μ m x 0,25 μ m); (ii) volume de injeção de 1 μ L; (iii) temperatura do injetor de 270 °C, (iv) temperatura da interface de 280 °C; (v) programação de temperatura do forno a 80 °C por 1,5 minutos, com rampa de 25 °C min⁻¹ até 260 °C, mantendo-se esta temperatura por 4,3 minutos; (vi) modo SIM de aquisição de dados; (vii) íons monitorados: α -endosulfan (241 e 195), β -endosulfan (241 e 195), endosulfan sulfato (272 e 274) e endosulfan diol (330 e 379). Os limites de quantificação dos produtos foram de 0,01 mg kg⁻¹.

¹ para solo e sedimento, 0,04 $\mu\text{g L}^{-1}$ para água e 0,02 mg kg^{-1} de peixes. Os cromatogramas dos padrões analíticos são mostrados na Figura 13. seguindo os procedimentos descritos por KEITH, 1996.

Entre a extração e a análise cromatográfica, os extratos foram mantidos à 4 °C.

Figura 13. Cromatogramas representativos dos padrões analíticos do endosulfan (α - e β -) e de seus produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol

4.7. Modelagem matemática empregada

Foram utilizados neste estudo dois modelos de “screening” e um modelo mais elaborado.

4.7.1. Modelos de “screening”

O primeiro modelo de “screening” utilizado em nossas predições foi o do índice *GUS* (Groundwater Ubiquity Score - Equação 1). Este teve o objetivo de avaliar o potencial do endosulfan se movimentar verticalmente no perfil do solo.

$$GUS = \text{Log}(T_{1/2}) \cdot [4,0 - \text{Log}(K_{OC})] \quad \text{Equação (1)}$$

em que, $T_{1/2}$ é a meia-vida (dias) e K_{OC} a constante de sorção linear normalizada para o carbono orgânico (L kg^{-1})

$$K_{OC} = \frac{K_d}{\left(\frac{C_{org}}{1000}\right)} \quad \text{Equação (2)}$$

em que, K_d é a constante de sorção linear (L kg^{-1}), C_{org} é o conteúdo de carbono orgânico do solo (mg kg^{-1}).

De acordo com a classificação de Gustafson (1989), valores de $GUS < 1,8$ denotam baixo potencial de lixiviação à produto alvo. Valores de $GUS > 2,8$ indicam que o produto apresenta elevado potencial de lixiviação. Já para valores entre 1,8 e 2,8, sugere-se que o caso seja estudado particularmente.

Posteriormente, foi analisado o potencial do endosulfan atingir corpos de água superficiais associado às partículas de solo (escoamento superficial) através do “Método de Goss”, nosso segundo modelo de “screening”. Este método foi empregado nos estudos de *Dores & Lamonica-Freire (2001)* para a região de Primavera do Leste-MT. O critério considera que produtos com $K_{OC} \geq 1000 \text{ L kg}^{-1}$ e $T_{1/2} \geq 40$ dias, assim como aquelas com $K_{OC} \geq 500 \text{ L kg}^{-1}$, $T_{1/2} \geq 40$ dias e solubilidade em água $\leq 0,5 \text{ mg L}^{-1}$, apresentam potencial de transporte associado ao sedimento.

4.7.2. Modelagem matemática

Nesta etapa, a modelagem desenvolvida baseou-se nas propriedades físico-químicas do produto e nas condições edafoclimáticas e de manejo da área estudada, para obtenção de algumas respostas fornecidas pelo estudo, todavia, sem a realização do estudo; apenas com a utilização de modelagem matemática. Foi prevista a concentração do produto passível de atingir o corpo d'água, tanto associada ao sedimento transportado via enxurrada, como na forma livre. Foi também estipulado, via modelagem, o comprimento mínimo da faixa de contenção (ou mata ciliar) que evitasse a chegada do produto no açude através da enxurrada. Para tanto, foi utilizado o modelo matemático para escoamento superficial descrito por REUS et al. (1999) e modificado por Dabrowski et al. (2002) e Dabrowski & Schulz (2003):

$$L\% = \left(\frac{Q}{P}\right) \cdot f \cdot e^{\left(-t \cdot \frac{\ln 2}{T_{1/2}}\right)} \cdot \frac{100}{[1 - (1 + K_d)]} \quad \text{Equação (3)}$$

em que, $L\%$ = é a porcentagem, em relação a concentração aplicada, de endossulfan que chega até o corpo d'água por escoamento superficial, associado ao sedimento; Q = escoamento superficial (mm); P = precipitação pluviométrica após a aplicação (mm); $T_{1/2}$ = meia-vida no solo (dias); $f = f_1 \cdot f_2 \cdot f_3$, sendo que f_1 é o fator que reflete a influência da declividade (d) da área sobre $L\%$, para declividades inferiores a 20 % ($f_1 = 0,02153 \cdot d + 0,001423 \cdot d^2$); f_2 é o fator que reflete a influência da interceptação da pulverização pela cultura sobre $L\%$ ($f_2 = 1 - \frac{IP}{100}$, sendo que IP é a porcentagem de área coberta pelas plantas); f_3 é o fator que reflete o efeito da vegetação ciliar em torno do rio (efeito de filtro) sobre $L\%$ ($f_3 = 0,83^{WBZ}$, sendo que WBZ é o comprimento da vegetação ciliar em metros) e t é o tempo entre a última aplicação e a chuva (dias). Para previsão de $L\%$ transportado na forma livre (não associado ao sedimento) na enxurrada, o termo $[1 - (1 + K_d)]$ deve ser substituído por $(1 + K_d)$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Endosulfan e os peixes

Durante todo o período de estudo, não foi observada mortandade de peixes (lambaris e tilápias) na nascente ou no açude, sugerindo que o produto proveniente do escoamento superficial está na forma de resíduo ligado. A alta toxicidade do endosulfan para organismos aquáticos (UNITED STATES..., 2002) ocorre quando o produto, acidentalmente, é aplicado sobre o manancial hídrico. De acordo com FILIZOLA *et al.*, 2002 a concentração do endosulfan encontrada na superfície do manancial hídrico foi devida a lavagem indevida de equipamentos de aplicação. Em nenhum dos períodos de amostragem foi detectada nos peixes a presença de endosulfan e seus dois principais produtos de transformação (endosulfan sulfato e endosulfan diol), em níveis acima do limite de quantificação ($0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$) nos tecidos avaliados. Isto sugere que não houve bioacumulação dos endosulfan e seus produtos de transformação nos peixes durante o período de estudo.

A ausência de bioacumulação, pode ser corroborada por NAQVI *et al.*, 1990 que manteve os peixes expostos durante 8 semanas a 100 ppb do inseticida, sendo detectado após a exposição, o máximo de 197 ppb do endosulfan e seus produtos de transformação e após 4 semanas de depuração 3 ppb, com um fator de bioconcentração foi 1,97. De acordo com UNITED STATES.....2002, a CENO e a CL_{50} para peixes de água doce foram de 0,11 e 0,83 ppb, respectivamente.

ALI, 1978, em um estudo de degradação em modelo de ecossistema laboratorial, observou que o endosulfan e o endosulfan sulfato não foram detectados nos músculos, fígado e na gordura visceral de peixes depois de 10 dias da aplicação de endosulfan ou endosulfan sulfato.

5.2. Endosulfan e seus produtos de transformação no solo

Os resultados referentes aos níveis de endosulfan e seus produtos de transformação em amostras de solo coletadas durante o período de aplicação do produto, tanto para as glebas submetidas às aplicações do endosulfan (aquelas cultivadas com a cultura do algodoeiro: T1, T6 e T7) como para as adjacentes (T2, T5 – milho; T3, T4 - braquiária), estão apresentados nas Figuras 14, 15 e 16, respectivamente.

Os níveis de endosulfan total (α - + β - + endosulfan sulfato + diol) no solo aumentaram com as aplicações do produto em todas as glebas cultivadas com o algodoeiro; passando de 0,06; 0,04 e 0,04 mg kg⁻¹, antes da primeira aplicação, para 0,18; 0,41 e 0,49 mg kg⁻¹ após a última pulverização, respectivamente em T1, T6 e T7 (Figura 14).

De forma geral, foi observada a presença constante do produto de transformação endosulfan sulfato e, em menor proporção, do β -endosulfan nos períodos que antecederam as aplicações, dando lugar a uma maior proporção de endosulfan (α - + β -) em relação ao produto de transformação nas amostras coletadas um dia após as aplicações (Figura 14). Estes resultados denotam a rápida dissipação do isômero α -endosulfan no solo, o qual representa cerca de 64-69 % da concentração total de endosulfan nas formulações comerciais (TOMLIN, 2003).

Em todas as épocas de amostragem foi constatada a presença do produto de transformação endosulfan sulfato no solo, inclusive após a terceira aplicação em T6 e quarta aplicação em T7, quando as amostragens “um dia após” foram realizadas apenas seis horas depois da aplicação do produto. Isto sugere que a principal via de degradação do endosulfan no solo, para as condições estudadas, seja iniciada pela formação do endosulfan sulfato.

FILIZOLA *et al.*, 2002 em um estudo de dois anos e meio para a avaliação do risco de contaminação por praguicida em água superficial e subterrânea na região de Guairá,

concluíram que a não contaminação da água subterrânea foi devido, principalmente às características dos Latossolos mais profundos de textura argilosa e sua grande capacidade de armazenamento de água.

A oxidação do endosulfan para endosulfan sulfato tem sido apontada como a principal forma de degradação do produto em solos sob condições aeróbias (SETHUNATAN *et al.*, 2002). Além disso, a degradação do endosulfan também está relacionada à atividade fúngica do solo (MARTENS, 1976; KULLMAN e MATSUMURA, 1996), a qual normalmente é correlacionada com seu conteúdo de carbono orgânico. Isto sugere que os Latossolos da área sob a cultura do algodão provavelmente sejam (ou estão bem próximos de ser) o pior cenário para se verificar a degradação do endosulfan, dado o baixo conteúdo de matéria orgânica que eles apresentam. Vale ressaltar que isto é reflexo dos atributos físicos e granulométricos destes solos, associado às condições climáticas da região (clima Cwa).

As glebas cultivadas com milho, adjacentes às aplicações, apresentaram valores de endosulfan total muito baixos, próximos do limite de quantificação (Figura 15). Com exceção da gleba T5 após a terceira aplicação, não foi observado acréscimo nos níveis dos produtos com as aplicações, permanecendo os valores praticamente constantes durante todo o período estudado. Provavelmente, estes níveis de resíduo sejam advindos de safra anterior, visto que seus valores são muito semelhantes aos valores da testemunha (coleta feita antes da primeira aplicação do endosulfan) e são reflexos principalmente do endosulfan sulfato e, em menor escala para T2, do isômero beta. A diferença entre os resultados observados nas coletas prévia e posterior a terceira aplicação, na gleba T5, pode ser devida a um erro de amostragem, visto que existem pontos de coleta nesta gleba que se localizam a dois metros da área submetida a aplicação (gleba T6). Isso pode ser corroborado pela presença do isômero alfa nos resultados do dia posterior, o qual apresenta rápida dissipação e não permanece de uma safra para outra.

Figura 14. Concentração de endossulfan e seus principais produtos de transformação (endossulfan sulfato e endossulfan diol) no solo, antes e após as aplicações do produto, nas glebas cultivadas com a cultura do algodão (T1, T6 e T7)

Pelas observações de campo, o transporte do endosulfan e de seus produtos de transformação, via escoamento superficial, para o raio de coleta das glebas cultivadas com milho (T2 e T5) pode ser descartado pela proteção dos terraços.

Nas faixas de contenção cultivadas com braquiária, foram observadas duas situações distintas. Em T3 foi observada a presença de níveis de endosulfan total de até $0,11 \text{ mg kg}^{-1}$ (sendo 90,91 % de endosulfan sulfato e 9,09 % de β -) no período anterior a segunda aplicação do produto (Figura 16). Entretanto, em T4, em nenhum dos períodos de amostragem foi observada a presença de endosulfan e de seus produtos de transformação em concentrações além do limite de quantificação (Figura 16). Este contraste pode ser explicado pelas observações de campo, dadas as posições das duas glebas na área de estudo. A gleba T4 localizou-se abaixo da faixa de contenção do milho, ao lado do açude (Figura 6), e foi bem protegida da erosão laminar pela boa eficiência dos terraços, principalmente sobre seu raio de coleta. No entanto, a gleba T3 localizou-se num ponto de escoamento da água da enxurrada (não o principal) advinda da área localizada entre os dois primeiros terraços acima de C1/T6 (área com algodão – Figura 6). O fluxo da enxurrada na área de estudo será melhor detalhada nos itens subseqüentes (item 5.5.).

Figura 15. Concentração de endossulfan e seus principais produtos de transformação (endossulfan sulfato e endossulfan diol) no solo, nas glebas cultivadas com a cultura do milho (T2 e T5), antes e após as aplicações do produto em área adjacente

Figura 16. Concentração de endosulfan e seus principais produtos de transformação (endosulfan sulfato e endosulfan diol) no solo, nas faixas de contenção com braquiária ((T3 e T4), antes e após as aplicações do produto em área adjacente

Os resultados das concentrações de endosulfan e endosulfan sulfato no perfil do solo, para a gleba T7, aos 0, 3, 15, 63 e 128 dias após a última aplicação do produto, são apresentados na Figura 17. Foi observado um gradiente de concentração na camada superficial (0-10 cm) para todos os períodos de coleta, tanto para os isômeros α - e β -

quanto para o endosulfan sulfato, sendo que 84,55; 82,95; 89,71; 84,12 e 90,91 % do endosulfan total, determinados respectivamente aos 0, 3, 15, 63 e 128 dias após a última aplicação, foram encontrados nesta camada do perfil. O percentual restante foi encontrado na camada de 0-20 cm, com exceção para a amostragem realizada aos 63 dias após a última aplicação, quando foi verificada a presença do produto na camada entre 20 e 35 cm de profundidade. Todavia, a concentração média observada na camada referida foi muito baixa, da ordem de $0,0066 \text{ mg kg}^{-1}$ (Figura 17). Este valor está abaixo do limite de quantificação e só pôde ser referido por representar a média das três repetições ($< 0,01$; $< 0,01$ e $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$). Além disso, o período desta coleta (63 dias após) foi precedido pela desfolha do algodão (o desfolhante foi aplicado 8 dias antes) e por uma recarga de 135 mm, sendo que 95 mm em apenas uma chuva. Assim, o novo aporte de endosulfan sulfato no solo, advindo das folhas do algodão, associado à precipitação elevada e concentrada, fizeram desta uma coleta atípica em profundidade.

Figura 17. Concentração residual de endosulfan e seus produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol no perfil do solo da gleba T7, em amostras coletadas 0, 3, 15, 63 e 128 dias após a última aplicação do produto na área

Pelo fato do solo estudado (Latossolo Vermelho-Amarelo Aluminico psamítico – Gleba T7) apresentar 70 % de areia e 1,16 % de carbono orgânico (Tabela 2), atributos estes que fazem deste um solo com baixa resistência ao movimento vertical de solutos, a estratificação dos produtos na camada superficial evidencia que tanto os isômeros α - e β -endosulfan quanto o endosulfan sulfato não apresentam potencial de mobilidade no solo, o que também foi observado por outros autores (FOWLER, 1989; MAURO, 1995). Isto se deve, provavelmente, a elevada hidrofobicidade do endosulfan e seus produtos de transformação.

O endosulfan apresenta valores de $\log K_{OW}$ da ordem de 4,74 (α -) e 4,79 (β -) (TOMLIN, 2003), o que significa que 99,99 % dos produtos adicionados numa solução n-octanol/água (1:1, v:v) migram para a fase orgânica, ou seja, a produto é extremamente hidrofóbico. No solo, este comportamento é refletido pelos altos valores de coeficiente de sorção linear relacionado ao carbono orgânico ($K_{OC} = 3000-20000 \text{ L kg}^{-1}$, TOMLIN, 2003), mostrando que estes produtos buscam a fase sólida (substâncias húmicas) em detrimento da solução do solo. O exposto também é válido para o endosulfan sulfato, já que a sorção deste produto de transformação é muito semelhante a do endosulfan (SETHUNATHAN *et al.*, 2002).

A cinética de produtos hidrofóbicas no solo foi discutida por PRATA e LAVORENTI (2002), e pode elucidar o processo de retenção do endosulfan para as condições deste estudo. De acordo com esses autores, quando os produtos hidrofóbicos atingem a solução do solo, elas buscam as substâncias húmicas (presentes nos microagregados argilo-húmicos – fase sólida) por simples afinidade de fase. Este processo é conhecido como interação hidrofóbica (Figura 18A) e para ocorrer é preciso apenas que haja solo e água num mesmo ambiente, na presença destes produtos. Todavia, quando algumas variações no ambiente de estudo passam a ser consideradas, a intensidade deste fenômeno pode ser alterada: acelerada ou retardada.

A secagem da superfície do solo após a aplicação de um determinado produto é a principal variação do ambiente que pode contribuir para a aceleração da interação hidrofóbica. Isto é, o processo de secagem promove a concentração dos produtos na superfície externa das substâncias húmicas, pela diminuição do volume de solução do solo. Assim, dá-se início ao processo físico de difusão, o qual promove um efeito sinérgico à interação hidrofóbica, desta forma acelerando e intensificando o processo de sorção dos produtos no solo (Figura 18), conforme LAABS, 2002, a baixa quantidade de argila nos solos brasileiros não influenciou a dissipação dos produtos. Entretanto, a quantidade de matéria orgânica no solo pode acelerar a degradação do endosulfan, AL- HASSAN, 2004 verificou em experimentos com vasos com matéria orgânica de excremento animal, a redução da meia-vida do α -endosulfan de 15 e 22 dias e para o β -endosulfan de 22 e 57 dias, respectivamente.

Quando o volume de solução do solo retorna as condições anteriores à secagem, os produtos já estão associadas às substâncias húmicas e fora do equilíbrio com a solução. Em estudos de laboratório a cinética deste fenômeno é mais lenta, pelo fato da umidade ser mantida constante. Todavia, em estudos de campo o processo é acelerado e apresenta grande importância, dada a baixa concentração dos praguicidas na solução e a alta taxa de variação da umidade do solo na camada superficial. Este processo, provavelmente, está relacionado à dinâmica do endosulfan e seus produtos de transformação em condições de campo e é de fundamental importância pelo fato de transformar o endosulfan em uma fração conhecida como resíduo-ligado (não disponível).

Figura 18. Sorção de produtos hidrofóbicos influenciada pela secagem do solo. A = interação hidrofóbica; B = interação hidrofóbica facilitada pela difusão; C = formação de resíduo-ligado (Fonte: adaptado de PRATA e LAVORENTI, 2002)

A definição química de resíduo-ligado mais aceita na comunidade científica até então foi publicada por FÜHR *et al.*, 1998: “Resíduo-ligado é o nome dado à interação entre espécies químicas, originadas da transformação ou não de pesticidas, e a matriz do solo, sendo estes resíduos não passíveis de extração por métodos enérgicos que não alterem

significativamente a natureza do produto e da matriz”. Todavia, esta é uma definição química e não ambiental ou mesmo agrônômica, pois a fração extraída por “métodos enérgicos” não é o que realmente está disponível (em equilíbrio com a solução do solo) no ambiente. Sabe-se que as extrações orgânicas superestimam a concentração real disponível no solo em condições de campo. Com isso, as quantidades obtidas e determinadas de endossulfan e seus produtos de transformação neste estudo devem ser muito superiores às quantidades realmente disponíveis no campo.

A cinética de dissipação dos isômeros α - e β -endossulfan e do endossulfan sulfato, para a gleba T7, é apresentada na Figura 19. Ao contrário dos estudos de laboratório, os resultados deste monitoramento revelaram cinética de dissipação complexa para a dissipação do endossulfan total (α - + β - + sulfato), o que foi reflexo do manejo da cultura e pode ser visualizada como um polinômio de terceira ordem (Figura 19). Após o acúmulo dos resíduos no solo, proporcionados pelas quatro aplicações do produto na cultura (Figura 14), deu-se início ao processo de dissipação dos produtos. Os níveis de endossulfan no solo foram reduzindo-se exponencialmente (cinética de primeira ordem) até o momento da desfolha da cultura, quando houve um aporte no solo de endossulfan sulfato (remanescente das folhas), alterando a cinética de dissipação do endossulfan. Nota-se na Figura 19 que o comportamento da curva do endossulfan total, após a aplicação do desfolhante, acompanha a curva do endossulfan sulfato, mostrando que a metabolização do endossulfan também ocorreu nas folhas do algodoeiro. Com base na curva do endossulfan total, tem-se que a persistência observada do produto considerando os isômeros α - e β - e o produto de transformação endossulfan sulfato, foi inferior a meia vida 128 dias, valor bem inferior ao observado na literatura para condições de laboratório de 5 a 8 meses (TOMLIN, 2003). Considerando que este é um solo com 70% de areia e baixo conteúdo de carbono orgânico, ou seja, baixa capacidade de sorção e baixa atividade microbiana comparando-se a outros cenários, o fato da persistência ter sido menor que 128 dias sugere que os estudos de laboratório podem superestimar o tempo de dissipação do produto no ambiente.

Esta cinética de degradação do produto mais acelerada no meio ambiente, pode ser verificada também em um trabalho de LAABS *et al.*, 2002, que em estudos de laboratório e

campo com solos tropicais brasileiros verificou a degradação do endosulfan sulfato, resultando em uma DT_{50} de 14 a 90 dias e 1,6 a 1,7 dias, respectivamente. Conforme MONTEIRO *et al.*, 1989, as meias-vidas para α - e β -endosulfan em solos tropicais foram 70 e 90 dias, respectivamente.

Se considerarmos ainda que as extrações (tanto em campo como em laboratório) são realizadas com solventes orgânicos (extratores fortes que não representam as condições do ambiente), como já comentado, a disponibilidade real do endosulfan no solo passa a ser ainda menor.

Figura 19. Cinética de dissipação do endosulfan (α - e β -) e seus produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol na gleba T7, na camada de 0 – 20 cm de profundidade

5.3. Endosulfan e seus produtos de transformação na água

O nível de endosulfan e seus produtos de transformação na água da nascente, do açude e do córrego à jusante, foi monitorado mensalmente e os resultados são mostrados na Figura 20. Para auxiliar a observação dos níveis do produto nos períodos de menor concentração nos corpos d'água, foi construída a Figura 21, na qual não foram plotados os resultados referentes à amostragem de 14/fev. Assim, a escala do eixo das coordenadas foi reduzida, podendo ser obtida uma melhor visualização das concentrações dos produtos nos outros períodos de coleta.

Figura 20. Concentração de endosulfan (α - e β -) e seus produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol na água da nascente, do açude e do córrego à jusante, durante o período de janeiro a julho de 2003

Figura 21. Concentração de endosulfan (α - e β -) e seus produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol na água da nascente, do açude e do córrego à jusante, durante o período de janeiro a julho de 2003. x = dados removidos. Limite de quantificação = $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$.

De forma geral, a concentração média do endosulfan total, nos três corpos d'água, apresentou um pico logo após o período de maior precipitação acumulada ($0,27$, $11,14$ e $0,88 \mu\text{g L}^{-1}$ para a nascente, açude e jusante, respectivamente), durante o intervalo entre as aplicações (14/fev – Figura 20), seguido por um platô de escala próxima ao limite de quantificação, após este período (Figura 21). Com exceção da amostragem realizada em 14/fev, as concentrações médias observadas no açude e no córrego a jusante foram muito semelhantes, ao passo que as concentrações na nascente sempre ficaram abaixo do limite de quantificação ($0,04 \mu\text{g L}^{-1}$). Todavia, mesmo em 14/fev, o nível de resíduo na nascente foi cerca de 40 vezes inferior ao observado no açude.

As concentrações encontradas após o período de maior precipitação acumulada citadas no parágrafo anterior, ($0,27$, $11,14$ e $0,88 \mu\text{g L}^{-1}$ para a nascente, açude e jusante, respectivamente), estão acima dos limites aceitáveis para água doce adotado pelas seguintes agências reguladoras (i) do Canadá que é de $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ para água de beber (HAMILTON

et al., 2003); (ii) pela Agência Americana de Proteção Ambiental no que tange às toxicidades aguda e crônica para proteção de organismos aquáticos, $0,22 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,0056 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (HAMILTON *et al.*, 2003); (iii) pelo BRASIL..., 2005 para águas doces destinadas ao abastecimento humano e à proteção de comunidades aquáticas de $0,0056 \mu\text{g L}^{-1}$.

Na amostragem realizada no dia 14/fev, foi verificada a presença do endosulfan (α - + β - = $10,78 \mu\text{g L}^{-1}$, no lago) em proporção muito superior ao endosulfan sulfato ($0,328 \mu\text{g.L}^{-1}$, no lago - Figura 20). Por outro lado, nas outras épocas de amostragem o predomínio do produto de transformação endosulfan sulfato foi absoluto sobre as baixas, ou inexistentes, concentrações dos isômeros (Figura 21). Estes resultados complementam a literatura (MARTENS *et al.*, 1977; ROBERTS e HUTSON, 1999; TOMLIN, 2003), que ressalta o endosulfan diol como o principal produto de degradação do endosulfan na água. Pode ser também corroborado por MARTENS *et al.*, 1977, que o principal produto de transformação em condições aeróbicas foi o endosulfan sulfato e em condições anaeróbicas além da formação do endosulfan sulfato, em menor proporção 3-8,2%, houve também a formação de endosulfan diol em maiores proporções (2,3-18,4%).

Em Kanpur na Índia (SANKARARAMAKRISHNAN, 2005), foi realizada pesquisa para verificar a presença de altas concentrações de produtos organoclorados em água de superfície e em lençol freático. O endosulfan não foi detectado em nenhuma amostra, uma vez que o endosulfan sulfato não foi quantificado, ressaltando a presença do principal produto de transformação na água que é o endosulfan sulfato. Esse fato também foi confirmado por LIU *et al.*, 2002, após a aplicação do endosulfan a degradação de seus produtos de transformação α e β , houve a degradação relativamente rápida para endosulfan sulfato.

Esses trabalhos ajudam a esclarecer talvez o principal ponto deste estudo, ou seja, o transporte dos produtos na forma de “resíduo-ligado”. A não formação do endosulfan diol na água quase que na totalidade dos períodos de amostragens, sugere que os resíduos atingem os corpos d’água na forma de “resíduo-ligado”. Estes resíduos, muito provavelmente, chegam aos corpos d’água através da enxurrada (runoff), mas associados às substâncias húmicas do solo, devido a seu mecanismo de interação específico de sorção já discutido (Figura 18). COTHAM, 1989; HINCLEY *et al.*, 1989 também sugerem que a origem do endosulfan é o escoamento superficial dos campos, onde é oxidado para endosulfan sulfato no solo e nas plantas, sendo o principal resíduo de endosulfan em águas adjacentes em fazendas

Desta forma, os produtos do endosulfan e do endosulfan sulfato permanecem protegidos da hidrólise (pelo menos na escala de tempo estudada), que é o principal mecanismo de formação do endosulfan diol. Um ponto importantíssimo é que, pela definição de FÜHR *et al.*, 1998, a concentração de endosulfan total determinada na água não pode ser considerada como resíduo-ligado, já que foi passível de extração. Entretanto, o processo de extração é realizado com diclorometano, solvente orgânico que os produtos apresentam alta afinidade (solubilidade) (TOMLIN, 2003). Este solvente provavelmente estaria deslocando os produtos das micropartículas em suspensão nas amostras de água (Figura 22). Provavelmente, em condições normais (sem se adicionar o solvente orgânico), os produtos continuariam retidas nas micropartículas em suspensão e, desta forma, não estariam disponíveis na água. Isto não minimiza a importância das extrações orgânicas, que são mundialmente consagradas, mas sugere que as concentrações extraídas pelos solventes orgânicos não podem ser empregadas para discussões sobre a atividade dos produtos no ambiente, pois apenas referem-se à concentração total presente.

Figura 22. Esquema proposto para o mecanismo da extração do endosulfan, e/ou endosulfan sulfato das micropartículas suspensas na água, com diclorometano

Outro ponto de relevância, que corrobora com a teoria de que o endosulfan total determinado nas amostras de água estaria associado as micropartículas em suspensão, é o fato de não se ter verificado efeito agudo ou mesmo bioacumulação em peixes, mesmo nas amostragens de fevereiro. Na amostragem do dia 14/fev foi observada uma concentração média de endosulfan total de $11,14 \mu\text{g L}^{-1}$ no açude. Esta concentração está 4,6-55,7 vezes superior à CL_{50} para diferentes espécies de peixes (*Bidyanus bidyanus*, *Macquaria ambigua* e *Nematolosa erebi*) da Austrália, país de clima semelhante ao do Brasil (SUNDERAM *et al.*, 1992) e também acima do limite máximo aceitável para a soma de α -endosulfan, β -endosulfan e endosulfan sulfato e de acordo com BRASIL..., 2005b para águas doces da classe 1 ($0,056 \mu\text{g L}^{-1}$).

Além disso, os resultados apresentados na Figura 23 também corroboram a presença dos produtos na água na forma de “resíduo-ligado”. Nas análises da água coletada no açude após a chuva forte do dia 6/mar (Figura 23B) foi observado que, quando filtradas, havia redução das concentrações de endosulfan total, de forma que os valores oscilavam em torno de $0,30 \mu\text{g L}^{-1}$ nas amostras *in natura* passaram para níveis inferiores ao limite de quantificação (Figura 23B) após a filtragem. Após a primeira chuva forte e após a primeira aplicação do endosulfan (Figura 23 A), o efeito da filtragem não foi observado, provavelmente devido às baixas concentrações de endosulfan total obtidas no período (muito próximas ao limite de quantificação).

Figura 23. Concentração de endosulfan total em amostras de água do açude, coletadas após a primeira chuva forte após a primeira aplicação do produto (A); e do açude, da nascente e do córrego à jusante, coletadas após a primeira chuva forte após a terceira aplicação (B), submetidas ou não a filtragem.

Em nenhum momento foi detectada a presença do endosulfan ou mesmo de um de seus produtos de transformação na água coletada diretamente do poço (Figura 24). Todavia, na amostragem de 14/fev, foi determinada uma concentração de $0,38 \mu\text{g L}^{-1}$ quando as coletas foram realizadas apenas na torneira, sendo portanto coletada a água da caixa e não do poço. Posteriormente à realização das análises, ficou evidenciado que o caseiro da área havia reparado as caixas d'água poucos dias antes da coleta. Provavelmente, o resíduo encontrado é advindo da roupa do caseiro (que foi também o aplicador) ou de algum material empregado no conserto das caixas. Vale salientar que a concentração detectada na caixa d'água era inferior ao limite estabelecido pelo Ministério da Saúde (MS Portaria nº 518, de 26/03/2004) para água potável de $20 \mu\text{g L}^{-1}$, mas superior ao limite estabelecido conforme BRASIL..., 2005 para água destinada ao consumo humano (águas doces da classe 1 de $0,056 \mu\text{g L}^{-1}$).

Figura 24. Concentração de endosulfan (α - e β -) e seus produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol na água do poço, coletada na torneira e no próprio poço, durante o período de janeiro a julho de 2003.
(x = coleta não realizada)

5.4. Endosulfan e seus produtos de transformação no sedimento da lagoa

Em momento algum foi detectada a presença do endosulfan e seus produtos de transformação, em níveis acima do limite de quantificação ($0,01 \text{ mg kg}^{-1}$), nas amostras de sedimento de fundo dos cursos d'água. Estes resultados sugerem que a associação dos produtos alvo à fase sólida (EL BEIT, 1981) (partição hidrofóbica – Figura 18) está relacionada às micropartículas do solo de menor massa, as quais ficam em suspensão nos cursos d'água.

5.5. Transporte do endosulfan pela enxurrada

As maiores concentrações de endosulfan e seus produtos de transformação foram observadas na água das calhas localizadas na área cultivada com algodão (C1 e C3 - Figura 25), tanto após a primeira chuva forte posterior à primeira, quanto à terceira aplicação do produto. Na calha C1, os níveis de endosulfan total observados após a chuva posterior a primeira e terceira aplicações foram de $14,76$ e $92,86 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Na calha C3, estes valores foram respectivamente $92,34$ e $132,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. As concentrações elevadas de α - e β -endosulfan nas amostras coletadas nestas duas calhas, provavelmente, foram reflexo das aplicações sobre a água parada nos terraços, baseando-se no fato das duas coletas da água das calhas terem sido realizadas coincidentemente (devido à chuva) um dia após a primeira aplicação do produto e no dia da quarta aplicação (no momento da aplicação), sendo que para ambos os casos havia considerável volume de água parada ao lado das calhas coletoras (Figura 26).

Em todas as calhas, após a primeira aplicação do produto, e em três delas, após a terceira aplicação, foi constatada a degradação do endosulfan em endosulfan diol, o que ocorreu, provavelmente, devido à aplicação do produto diretamente sobre a água parada no

terraço, visto que a hidrólise química é o principal mecanismo atuante neste processo. Desta forma, as concentrações de endossulfan e seus produtos de transformação determinadas na água das calhas representam um potencial superestimado da massa a ser transportada por litro de enxurrada, pois só representam aquele dado momento que, por acaso, é o momento de maior concentração dos produtos na água dos terraços.

Figura 25. Concentração de endossulfan (α - e β -) e seus produtos de transformação endossulfan sulfato e endossulfan diol na água da enxurrada coletada nas calhas após chuva de 14 mm/~20 min (16/jan – 1) e chuva de 40 mm/~1 hora (06/mar – 2). C1 = Calha 1 (algodão/milho); C2 = Calha 2 (Milho/braquiária); C3 = Calha 3 (algodão); C4 (milho); C5 = (milho)

Foram verificados dois fluxos preferenciais para a enxurrada na área de estudo, sendo que um deles leva a água para fora da propriedade e o outro para o açude (Figura 27) e, em menor escala (dependendo da chuva), para a nascente.

O fluxo A (Figura 27) leva um volume de enxurrada gerado na extremidade da área de algodão para o córrego (jusante) da área vizinha, através de uma vossoroca na divisa das áreas, todavia, este fluxo é menos importante por carrear a enxurrada em uma faixa muito pequena da área de estudo (Figura 27). Já o fluxo B (Figura 27) apresenta importância capital dentro dos objetivos deste estudo, pois permite a compreensão do processo de

escoamento superficial na área, provavelmente o grande responsável pela chegada dos produtos ao açude.

Figura 26. Terceira aplicação do endosulfan na cultura do algodoeiro no sítio Lagoinha (safra 2002/2003)

O acompanhamento do fluxo B, na Figura 27, mostra que a enxurrada vem das áreas cultivadas com algodão acima dos dois primeiros terraços superiores a faixa de contenção de milho (T5 – Figura 6). Provavelmente, este fluxo tenha sido originado da compactação do solo (devido à elevada entrada de máquinas na área) associado ao rebaixamento do terraço na região do carreador (devido à passagem de máquinas e veículos). É interessante observar na Figura 27 que o destino do fluxo B é a região do ponto de coleta número 2 no açude. Isto pode ser evidenciado pela diferença das concentrações de endosulfan total observadas entre os diferentes pontos de coleta no açude no dia 14/fev (Figura 27), sendo a maior concentração ($43,69 \mu\text{g L}^{-1}$) verificada para o ponto 2.

No carreador, num determinado momento o fluxo B da enxurrada (Figura 27) divide-se em dois fluxos. O primeiro deles é de menor importância por apresentar um baixo

volume de água. Todavia, ele segue pelo carreador principal, passando pela gleba T3, cultivada com braquiária, para novamente encontrar com o fluxo B no terraço de proteção da nascente. Isto provavelmente explica a detecção do β -endosulfan e do endosulfan sulfato no solo desta região da faixa de contenção (Figura 16).

Figura 27. Representação do fluxo preferencial da enxurrada (setas vermelhas) no croqui da área de estudo. Setas vermelhas representam a dinâmica da enxurrada. Os valores de concentração referem-se aos resultados pontuais para endosulfan total na amostragem de 14/fev. A e B = fluxos da enxurrada.

A Figura 28 mostra o principal sentido do fluxo B por meio de fotografias tomadas após uma chuva de 40 mm. Nota-se na Figura 28 que mesmo após o término da chuva ainda havia enxurrada. Observa-se que a enxurrada partiu da região superior ao terraço de divisa das glebas T5 e T6 (Figura 28A e B), passando pelo carreador (Figura 28C, D, E e F) e terraço de proteção da nascente (Figura 28G e H), chegando ao açude (região próxima ao ponto de coleta 2 – Figura 27) e nascente (Figura 28I).

Figura 28. Fluxo da enxurrada na área de estudo após chuva de 40 mm. A ordem alfabética das fotografias representa o caminhamento do fluxo. A e B = Área acima do terraço de divisa das glebas T5 e T6. C, D, E e F = carreador. G e H = terraço de proteção da nascente. I = Entrada na enxurrada no açude e na nascente

A figura 7 mostra o manejo de produtos necessários, relacionados em detalhes na tabela 3, para o controle de pragas e plantas daninhas na cultura do algodão, possibilitando que o cotonicultor tenha êxito e garanta a produtividade necessária para a perenidade de seu negócio.

A área do sítio Lagoinha pode ser considerada o pior cenário para se estudar a distribuição do endossulfan em alguns elementos do ecossistema após aplicação na cultura do algodão, considerando a declividade desta área (6 a 9%) e das áreas dos Estados do Mato Grosso e Mato Grosso do Sul que tem no máximo de 3% de declividade, conforme figura 29, atualmente tem 80% da cultura algodão plantada no Brasil.

Figura 29: Áreas do Mato Grosso do Sul com o plantio da cultura do algodão.

5.6. Modelagem matemática

O índice *GUS* foi calculado através da Equação 1. Para tanto, foi assumido o pior cenário dentre os descritos na literatura para o endossulfan. Isto é, foram considerados o maior valor de $T_{1/2}$ e menor valor de K_{OC} observados: 240 dias e 3000 L kg⁻¹ (com base no endossulfan total), respectivamente (TOMLIN, 2003), de forma que a previsão da lixiviação

fosse superestimada. O valor calculado de *GUS* foi de 1,244, que, de acordo com Gustafson (1989), classifica o endosulfan como um produto de baixo potencial de lixiviação.

Pelo “critério de Goss” (item 4.7.1.), verificou-se que o endosulfan apresenta potencial para atingir corpos d’água superficiais, todavia, associado às partículas do solo (escoamento superficial), dado seus valores de $T_{1/2}$ e K_{OC} superiores à 40 dias e 1000 L kg^{-1} , respectivamente.

As informações fornecidas pelo índice *GUS* e pelo critério de Goss são de grande relevância, pois refletem os resultados obtidos neste estudo. Por isso foi empregado na modelagem matemática aprofundada um modelo que expressasse o caminhamento do produto no ambiente via escoamento superficial, e não via lixiviação (item 4.7.2.).

O modelo matemático para previsão da taxa de transporte de produtos orgânicos via escoamento superficial, descrito por REUS *et al.*, 1999 e modificado por DABROWSKI *et al.*, 2002 e DABROWSKI e SCHULZ, 2003 (Equação 3), foi alimentado pelos seguintes parâmetros: $Q = 5 \text{ mm}$ (estimado); $P = 50 \text{ mm}$ (estimado); $T_{1/2} = 300 \text{ dias}$ (literatura); $d = 15,5 \%$ (mensurado); $IP = 30 \%$ (observado); $WBZ = 0$ (observado); $K_{OC} = 3000 \text{ L kg}^{-1}$ (literatura); $C_{orgânico} = 12, 15 \text{ g kg}^{-1}$ (mensurado); $t = 1 \text{ dia}$ (observado). Para esta condição, o modelo previu que $3,077 \%$ ($\text{L } \%$) do total aplicado atingiria o açude via escoamento superficial. Destes, $2,951 \%$ seriam transportados associados à fase sólida e $0,126 \%$ na forma livre. Considerando a área predisposta a enxurrada (área de algodão submetida ao fluxo B - Figura 27) igual a 1 ha (aproximadamente), o volume de água no açude igual a 7200000 L ($0,8 \text{ m} \times 9000 \text{ m}^2$) e a taxa de aplicação de $700 \text{ g i.a. ha}^{-1}$ (em 14/fev haviam sido realizadas duas aplicações do produto), tem-se que a concentração modelada que atingiria o açude seria de $4,48 \mu\text{g L}^{-1}$. Desta, $95,91 \%$ estaria associada as partículas de solo transportadas. Esta previsão é muito semelhante aos resultados obtidos neste estudo, visto que a concentração média de endosulfan total observada em 14/fev na água do açude foi de $11,14 \mu\text{g L}^{-1}$. Adicionalmente, este estudo também apontou que os

produtos alvo atingiram o corpo lântico associadas as micropartículas de solo transportadas via runoff.

Uma segunda modelagem foi efetuada para se verificar qual comprimento da faixa de contenção impediria a chegada dos produtos na água do açude e da nascente. Para tanto, foi realizada uma série de corridas com o modelo empregando-se as mesmas condições de entrada previamente descritas, no entanto, variando-se o valor de WBZ. Os resultados mostraram que com uma faixa de contenção (ou mata ciliar) de 40 m de largura, mesmo para estas condições extremas (baixo conteúdo de C org., alta taxa de formação de enxurrada, alta declividade, chuva um dia após a aplicação, 30 % de cobertura) o produto não chegaria aos corpos d'água (Figura 29).

Quando um praguicida é registrado, o IBAMA recomenda que não se execute aplicações aérea de agrotóxicos em áreas situadas a uma distância inferior a 500 (quinhentos) metros de povoação e de mananciais de captação de água e de abastecimento público e de 250 (duzentos e cinquenta) metros de mananciais de água, moradias isoladas, agrupamento de animais e vegetação suscetíveis a danos.

Figura 30. Relação entre o comprimento da faixa de contenção ou da mata ciliar (WBZ) e a concentração modelada de endossulfan que atinge o açude

6. CONCLUSÕES

O estudo do comportamento do endosulfan em alguns elementos do ecossistema após aplicação na cultura do algodão indica que:

a) O endosulfan e seu produto de transformação endosulfan sulfato apresentam baixo potencial de lixiviação.

b) Nas condições do estudo a persistência do endosulfan no campo foi menor em relação aos estudos em laboratório, sendo que o isômero alfa é o que apresenta a mais rápida degradação e o principal produto de transformação do endosulfan no solo é o endosulfan sulfato.

c) A principal via de transporte do endosulfan e do endosulfan sulfato no ambiente é o escoamento superficial.

d) Os produtos são transportados pela enxurrada, associados às partículas de solo.

e) Quando a aplicação segue as recomendações estabelecidas pelo fabricante, o produto somente atinge áreas adjacentes se houver caminhamento da enxurrada para estas áreas.

f) O endosulfan e o endosulfan sulfato atingiram os corpos d'água na forma de "resíduo-ligado", ou seja na forma não biodisponível.

g) Não foi observado mortalidade de peixes durante o período do estudo e a bioacumulação do endosulfan e seus produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol nas amostras dos tecidos das espécies de lambari e tilápia da área.

h) A modelagem matemática foi efetuada com sucesso. Pela modelagem, dentro das condições estudadas, 40 metros de faixa de contenção seria suficiente para impedir a chegada do endosulfan e do endosulfan sulfato nos corpos d'água, desde que não houvesse fluxo preferencial de enxurrada.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Agrotóxicos e Toxicologia. Monografias E02 endossulfam. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/e02.pdf> . Acesso em: 23 nov. 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9898**: preservação e técnica de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 1987.
- AL-HASSAN, R.M.; BASHOUR, I.I.; KAWAR, N.S. Biodegradation of α and β -endosulfan in soil as influenced by application of different organica materials. **J. Environ. Sci. Health, Part B**, Philadelphia, v.39, n.5/6, p.757-764, 2004.
- BAKER, J.L., ed. **Final report of the aquatic risk assessment and mitigation dialogue group**. Pensacolo: SETAC Press, 1994. 220p
- BARRY, M.J.; LOGAN, D.C. The use of temporary pond microcosms for aquatic toxicity testing: direct and indirect effects of endosulfan on community structure. **Aquat. Toxicol.**, Amsterdam, v.41, p.101-124, 1998.
- BLANCO-CORONADO, J.L.; REPETTO, M.; GINESTAL, R.J.; VICENTE, J.R.; YELAMOS, F.; LARDELLI, A. Acute intoxication by endosulfan. **Clin. Toxicol.**, New York, v.30, n.4, p.575-583, 1992.
- BOWMAN, M.C.; SCHECHTER, M.S.; CARTER, R.L. Behaviour of chlorinated insecticides in a broad spectrum of soil types. **J. Agric. Food Chem.**, Columbus, v.13, n.4, p.360-365, 1965.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Projeto Sapucaí: estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais**. São Paulo: DNPM/CPRM, 1979. 229p. (Relatório Final de Geologia).

BRASIL. Fundação Nacional de Saúde. Textos de Epidemiologia para Vigilância Ambiental em Saúde. **Toxicologia Ambiental**. 2002. Disponível em <http://165.158.1.117/bvsea/p/fulltext/funasa/funasa.pdf>. Acesso em 23 mai. 2005.

BRASIL. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis. **Avaliação de agrotóxicos seus componentes e afins no IBAMA atualmente**. Brasília: IBAMA, 2003. 9p. [Apostila].

BRASILa. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Serviços. Agrotóxicos. Sistema AGROFIT. **Sistema de agrotóxicos fitossanitários**. Disponível em: http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso em: 20 abr. 2005.

BRASIL. Portaria n.518, de 25 de março de 2004. O Ministério da Saúde estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, n.59, 26 mar. 2004. Seção 1, p.266-270.

BRASILb. Resolução n.357, de 18 de março de 2005. O Conselho Nacional do Meio Ambiente dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, n.53, 18 mar. 2005. Seção 1, p.58-63.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALARADES, J.M. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas, Instituto Agronômico, 1986. 94p. (Boletim Técnico, 106).

- CASSIL, C.C.; DRUMMOND, P.E.G. A plant surface oxidation product of endosulfan. **J. Econ. Entomol.**, Lanham, v.58, p.356-357, 1965.
- CLESCERI, L.S.; EATON, A.D., eds. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20.ed. Washington: American Public Health Association, 1998.
- DABROWSKI, J.M.; SCHULZ, R. Predicted and measured levels of azinphosmethyl in the Lourens river, South Africa: comparison of runoff and spray drift. **Environ. Toxicol. Chem.**, Pensacola, v.22, n.3, p.494-500, 2003.
- DABROWSKI, J.M.; PEALL, S.K.C.; NIEKERK, A.V.; REINECKE, A.J.; DAY, J.A.; SCHULZ, R. Predicting runoff-induced pesticide input in agricultural sub-catchment surface waters: linking catchment variables and contamination. **Water Res.**, Amsterdam, v.36, p.4975-4984, 2002.
- DEEMA, P.; THOMPSON, E.; WARE, G.W. Metabolism, storage, and excretion of c^{14} -endosulfan in the mouse. **J. Econ. Entomol.**, Lanham, v.59, n.3, p.546-560, 1966.
- DIKSHITH, T.S.S.; DATTA, K.K. Endosulfan: lack of cytogenetic effects in male rats. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, Secaucus, v.20, p.826-833, 1978.
- DOROUGH, H.W.; HUHTANEN, K.; MARSHALL, T.C.; BRYANT, H.E. Fate of endosulfan in rats and toxicological considerations of apolar metabolites. **Pestic. Biochem. Physiol.**, New York, v.8, p.241-252, 1978.
- DORES, E.F.G.C.; LAMONICA-FREIRE, E.M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso: análise preliminar. **Quím. Nova**, São Paulo, v.24, p.27-36, 2001.

EL BEIT, I.O.D.; WHEELOCK, J.V.; COTTON D.E. Pesticide-microbial interaction in the soil. **Int. J. Environ. Stud.**, Basingstoke, v.16, p.171-180, 1981.

ELY, T.S.; MACFARLANE, J.W.; GALEN, W.P.; HINE, C.H. Convulsions in thiodan workers. **J. Occup. Med.**, Chicago, v.9, p.35-37, 1967.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília. EMBRAPA Produção de informação; Rio de Janeiro: EMBRAPA Solos, 1999. 412p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Cultivo do arroz irrigado no Estado do Tocantins**, 2004. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrigadoTocantins/solos.htm>. Acesso em: 19 abr.2006.

FAY, E.F.; PARAÍBA, L.C.; GOMES, M.A.; ABAKERLI, R.B. **Monitoramento dos resíduos de endosulfam em área de cultivo de algodão**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2003. 55p. (Relatório n.71/2002).

FILIZOLA, H.F.; FERRACINI, V.L.; SANS, L.M.A.; GOMES, M.A.F.; FERREIRA, C.J.A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guairá. **Pesqui. Agropecu. Bras.**, Brasília, v.37, n.5, p.659-667, 2002.

FMC 1959. Thiodan Technical: Two-year chronic feeding study-rats. Final report. Conducted for Food Machinery and Chemical Corporation, Niagara Chemical Division. Hazleton Laboratories Inc., Falls Church, VA. *apud* UNITED STATES. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for endosulfan**. Atlanta: ATSDR, 2000. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp41.html>. Acesso em: 31 mar. 2005.

- FÜHR, F.; OPHOFF, H.; BURAUDEL, P.; WANNER, U.; HAIDER, K. Modification of the definition of bound residues. In: FÜHR, F.; OPHOFF, H., ed. **Bound residue in soil**. Weinheim: Wiley-VHC, 1998. p.175-176.
- GORBACH, S.G.; CHRIST, E.O.; KELLNER, H.; KLOSS, G.; BÖRNER, E. Metabolism of endosulfan in milk sheep. **J. Agric. Food Chem.**, Frankfurt, v.16, n.6, p.951-953, 1968.
- GREGOR, J.D.; GRUMMER, W.D. Evidence of atmospheric transport and deposition of organochlorine pesticides and polychlorinated polychlorinated biphenyls in Canadian arctic snow. **Environ. Sci. Technol.**, Columbus, v.23, n.5, p.561-565, 1989.
- GUPTA, P.K.; CHANDRA, S.V.; SAXENA, D.K. Teratogenic and embryotoxic effects of endosulfan in rats. **Acta Pharmacol. Toxicol.**, Copenhagen, v.42, n.2, p.150-152, 1978.
- GUSTAFSON, D.I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environ. Toxicol. Chem.**, Pensacola, v.8, p.339-357, 1989.
- HACK, R.; EBERT, E.; LEIST, K.-H. Chronic toxicity and carcinogenicity studies with the insecticide endosulfa in rats and mice. **Food Chem. Toxicol.**, Amsterdam, v.33, n.11, p.941-950, 1995.
- HAMILTON, D.J.; AMBRUS, Á.; DIETERLE, R.M.; FELSON, A.S.; HARRIS, C.A.; HOLLAND, P.T.; KATAYAMA, N.; KURIHARA, N.; LINDERS, J.; UNSWORTH, J.; WONG, S.-S. Regulatory limits for pesticide residues in water. **Pure Appl. Chem.**, Research Triangle Park, v.75, n.8, p.1123-1155, 2003.
- HINCKLEY, D.A.; BIDDLEMAN, T.F. Analysis of pesticides in seawater after enrichment onto C-8 bonded-phase cartridges. **Environ. Sci. Technol.**, Columbus, v.23, n.8, p.995-1000, 1989.

HOECHST, 1982. Preliminary investigation of the effect of endosulfan (code, HOE 02671 OI AT 209) on reproduction of the rat. Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt, Germany. Huntingdon Research Centre, Cambridgeshire, England. HST 203/82252. [unpublished study] *apud* UNITED STATES. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for endosulfan**. Atlanta: ATSDR, 2000. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp41.html>. Acesso em: 31 mar. 2005.

HOECHST, 1986. A dermal adsorption study in rat with ¹⁴C endosulfan (Alternative version of study report MRID no.400400701). Conducted for American Hoechst Corporation. Somerville, NJ. WIL Laboratories, Inc., Ashland, OH. Project no. WIL-39028 [unpublished study] *apud* UNITED STATES. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for endosulfan**. Atlanta: ATSDR, 2000. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp41.html>. Acesso em: 31 mar. 2005.

HOECHST, 1988. Endosulfan – active ingredient technical (code, HOE 02671 OI ZD97 003): Carcinogenicity study in mice: 24-Month feeding study. Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt, Germany. TOXN no.83.0113. [unpublished study] *apud* UNITED STATES. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for endosulfan**. Atlanta: ATSDR, 2000. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp41.html>. Acesso em: 31 mar. 2005.

HOECHST, 1989. Endosulfan – substance technical (code, HOE 02671 OI ZD97 003): Combined chronic toxicity/carcinogenicity study: 104-Week feeding in rats. Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt, Germany. Huntingdon Research Centre, Cambridgeshire, England. HST 289/881067. [unpublished study] *apud* UNITED STATES. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile**

for endosulfan. Atlanta: ATSDR, 2000. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp41.html>. Acesso em: 31 mar. 2005.

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

KÖEPPEN, W. **Gundriss der Klimakunde**. Berlin: Walter De Gruyter & Company, 1931.

KULLMAN, S.W.; MATSUMURA, F. Metabolic pathways utilized by *Phanerochaete chrysosporium* for degradation of the cyclodiene pesticide endosulfan. **Appl. Environ. Microbiol.**, Washington, n.62, p.593-600, 1996.

INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS. **Instruções agrícolas para as principais culturas econômicas**. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 1998. (Boletim do IAC, 200).

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. 2004. Disponível em http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_impressao.php?id_noticia=110 . Acesso em 23 nov. 2005.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; FENT, G.; ZECH, W.; KUBIAK, R. Fate of ¹⁴C-labeled soybean and corn pesticides in tropical soils of Brazil under laboratory conditions. **Food Chem.**, Amsterdam, v.50, p.4619-4627, 2002.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J.B. Comportamento de pesticidas em solos. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S.; ALVAREZ, V.H. **Tópicos em ciência do solo (topics in soil science)**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v.3, p.335-400.

- LIU, B.; McCONNELL, L.L.; TORRENTS, A. Herbicide and insecticide loadings from the Susquehanna River to the Northern Chesapeake Bay. **J. Agric. Food Chem.**, Columbus, v.50, n.15, p.4385-4392, 2002.
- LO, R.S.K.; CHAN, J.C.N.; COCKRAM, S.C.; LAI, F.M.M. Acute tubular necrosis following endosulphan insecticide poisoning. **Clin. Toxicol.**, New York, v.33, n.1, p.67-69, 1965.
- MARTENS, R. Degradation of endosulfan-8,9-¹⁴C in soil under different conditions. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, Secaucus, v.17, n.4, p.438-446, 1977.
- MAURO, M.R. **Transporte de ¹⁴C-endosulfan após chuva simulada em microcosmo.** Piracicaba, 1995. 96p. Tese de Mestrado – Centro de Energia Nuclear na Agricultura – Universidade de São Paulo.
- MONTEIRO, R.T.R.; HIRATA, R.; ANDRÉA, M.N.; WALDER, J.M.M.; WIENDL F.M. Degradação do inseticida (¹⁴C) endosulfan em três solos do Estado de São Paulo. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, Viçosa, v.13, p.163-168, 1989.
- NAVQI, S.M.; NEWTON D.J. Bioaccumulation of endosulfan (Thiodan insecticide) in the tissues of Louisiana (USA) crayfish, *Procambarus clarkii*. **J. Environ. Sci. Health, Part B**, Philadelphia, v.25, n.4, p.511-526, 1990.
- NATIONAL REGISTRATION AUTHORITY. The NRA review of endosulfan. v.1. Kingston, 1998. p.62. Disponível em: <http://www.apvma.gov.au/chemrev/prsendo31.pdf> . Acesso em: 14 set. 2005.
- NICHOLSON, S.S.; COOPER, G.W. Apparent endosulfan toxicosis in calves. *Journal of the American Veterinary Medical Association*, v.170, n.3, p.319, 1977.
- OGA, S. **Fundamentos de toxicologia.** 2.ed. São Paulo: Atheneu, 2003. 474p.

OLIVEIRA, J.B.; JACOMINE, P.K.T. & CAMARGO, M.N. Classes gerais de solos do Brasil. **Guia auxiliar para reconhecimento**, ed. 2. Jaboticabal: FUNEP, 1992. 201p

PESSOA, A. (2005). Disponível em: <http://mre.gov.br/cdbrasil/itamaraty>. Acesso em: 09 jun. 2005.

PEDNEKAR, S.R.G.; NETRAWALL, M.S. Evaluation of mutagenic activities of endosulfan, phosalone, malathion, and permethrin, before and after metabolic activation, in the Ames Salmonella test. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, Secaucus, v.38, p.925-933, 1987.

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Retenção e mobilidade de defensivos agrícolas no solo. In: ALLEONI, L.R.F.; REGITANO, J.B., ed. **Apostila do Simpósio sobre Dinâmica de Defensivos Agrícolas no Solo: Aspectos práticos e Ambientais**. Piracicaba: ESALQ/USP, 2002. p.57-69.

PRATA, F.; HIKISHIMA, M.; SANTOS FILHO, A.; MOTTA, A.C.V. Influência dos sistemas de plantio direto, convencional e reflorestamento na CTC de um Latossolo Vermelho-Escuro da região de Ponta Grossa, PR. **Rev. Set. Ciênc. Agrár. – Univ. Fed. Paraná**, Curitiba, v.15, n.2, p.74-83, 1996.

RAIJ, B.; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S.; BATAGLIA, O.C. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargill, 1987. 170p.

REUS, J.; LENNDERSTE, C.; BOCKSTALLER, C.; FOMSGAARD, I.; GUTSCHE, V.; LEWIS, K.; NILSSON, C.; PUSSEMIER, L.; TREVISAN, M.; VAN DER WERT, H.; ALFARROBA, F.; BLÜMEL, S.; ISART, J.; Mc GRATH, D.; SEPPÄLÄ, T. **Comparing environmental risk indicators for pesticides**. Results of the European Caper Project, Centre for Agriculture and Environment Utrecht, CLM 426, 1999. 184p.

ROBERTS, T.R.; HUDSON, D.H., eds. **Metabolic pathways of agrochemicals**. Part 2: Inseticides and fungicides. Cambridge: Royal Society of Chemistry Information, 1999. 1475p.

SANKARARAMAKRISHNAN, N.; SHARMA, A.K.; SANGHI, R. Organochlorine and organophosphorus pesticide residues in ground water and surface waters of Kanpur, Uttar Pradesh, India. **Environ. Int.**, Amsterdam, v.31, n.1, p.113-120, 2005.

SARGENT, D.E. Toxicology response by the endosulfan task force to the health effects division risk assessment for the endosulfan reregistration eligibility decision document. Selection of a Dermal No Observable Adverse Level (NOAEL). Wester Chester, 2001. v.1, p.1-45. Disponível em: <http://www.epa.gov/pesticides/reregistration/endosulfan/022802ETFrespHED011802.pdf> . Acesso em: 24 out. 05.

SCHEYER, A.; GRAEFF, C.; MORVILLE, S.; MIRABEL, P.; MILLET, M. Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France). **Chemosphere**, Amsterdam, v.58, n.11, p.1517-1524, 2005.

SCHIMMEL, S.C.; PATRICK, Jr., J.M.; WILSON Jr., A.J. Acute toxicity to and bioconcentration of endosulfan by estuarine animals. In: MAYER, F.L.; HAMELINK, J.L., eds. **Aquatic toxicology and hazard evaluation**. Philadelphia: American Society for Testing Materials, 1977. p.241-252. (ASTM STP, v.634).

SETHUNATHAN, N.; MEGHARAJ, M.; CHEN, Z.; SINGH, N.; KOOKANA, R.S.; NAIDU, R. Persistence of endosulfan and endosulfan sulfate in soil as affected by moisture regime and organic matter addition. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, Secaucus, v.68, n.5, p.725-731, 2002.

SHEN, L.; WANIA, F.; LEI, Y.D.; TEIXEIRA, C.; MUIR, D.C.G.; BIDDLEMAN, T.F.;
Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine
pesticides in North America. **Environ. Sci. Technol.**, Columbus, v.39, n.2, p.409-420,
2005.

SOARES, J.B.; YAMAMOTO, P.T.; GRAVENA, S.; BUSOLI, A.C. Efeito de inseticidas
sobre o bicudo-do-algodoeiro e inimigos naturais em soqueira-isca de algodoeiro.
Pesqui. Agropecu. Bras., Brasília, v.29, n.3, p.369-373, 1994.

STEVENSON, J.H. The acute toxicity of unformulated pesticides to worker honey bees
(*Apis mellifera* L.). **Plant Pathol.**, Oxford, v.27, p.38-40, 1978.

SUNDERAM, R.I.M.; CHENG, D.M.H.; THOMPSON, G.B. Toxicity of endosulfan to
native and introduced fish in Australia. **Environ. Toxicol. Chem.**, Pensacola, v.11,
p.1469-1476, 1992.

TOMLIN, C.D.S. **The e-pesticide manual**. 13.ed. Alton: British Crop Protection Council,
2003. p.363-364.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. Memorandum Endosulfan 079401:
Toxicology Chapter for the **Reregistration eligibility document**. Washington: EPA,
1999. (EPA-738-F-02-12). Disponível em: www.epa.gov/REDs/endosulfan_red.pdf .
Acesso em 14.04.2005.

UNITED STATES. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological
profile for endosulfan**. Atlanta: ATSDR, 2000. Disponível em:
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp41.html>. Acesso em: 31 mar. 2005.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. Pesticides: Organophosphates. **Alternatives to Chlorpirifos**. Washington, 2005. Disponível em <http://www.epa.gov/pesticides/op/chlorpyrifos/alternatives.htm> . Acesso em: 23 maio 2005.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **Reregistration eligibility decision for endosulfan**. Washington: EPA, 2002. (EPA-738-F-02-12). Disponível em: www.epa.gov/REDs/endosulfan_red.pdf . Acesso em 14.04.2005.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Endosulfan**. Geneve: International Programme on Chemical Safety, 1984. 62p. (Environmental Health Criteria monograph, 40).

ANEXOS

ANEXO 1. Concentração dos isômeros α - e β -endosulfan e dos produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol em amostras de terra coletadas antes e após as aplicações do endosulfan

Produtos Monitoradas	Período de amostragem							
	14/jan	16/jan	3/fev	4/fev	17/fev	20/fev	6/mar	7/mar
	mg kg ⁻¹							
Algodão – gleba T1 ^{1/}								
α- endosulfan	< 0,01	0,02	0,01	0,02	< 0,01	0,03	0,01	0,04
β-endosulfan	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,05	0,08	0,09
Endosulfan sulfato	0,05	0,04	0,08	0,04	0,02	0,04	0,11	0,05
Endosulfan diol	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Milho – gleba T2 ^{1/}								
α- endosulfan	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01
β-endosulfan	0,01	0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	0,01
Endosulfan sulfato	0,03	0,03	0,04	0,01	0,03	0,03	0,03	0,03
Endosulfan diol	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Braquiária – gleba T3 ^{1/}								
α- endosulfan	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
β-endosulfan	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01
Endosulfan sulfato	< 0,01	0,04	0,10	0,02	< 0,01	< 0,01	0,03	< 0,01
Endosulfan diol	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Braquiária – gleba T4 ^{1/}								
α- endosulfan	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
β-endosulfan	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Endosulfan sulfato	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01	< 0,01
Endosulfan diol	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Milho – gleba T5 ^{1/}								
α- endosulfan	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01
β-endosulfan	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01
Endosulfan sulfato	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01
Endosulfan diol	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Algodão – gleba T6 ^{1/}								
α- endosulfan	< 0,01	0,03	0,01	0,02	< 0,01	0,05	0,02	0,13
β-endosulfan	0,01	0,03	0,02	0,02	0,03	0,09	0,11	0,22
Endosulfan sulfato	0,03	0,03	0,04	0,02	0,04	0,07	0,12	0,06
Endosulfan diol	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Algodão – gleba T7 ^{1/}								
α- endosulfan	< 0,01	0,02	0,03	0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	0,17
β-endosulfan	0,01	0,02	0,06	0,02	0,01	0,01	0,07	0,23
Endosulfan sulfato	0,03	0,04	0,05	0,03	0,03	0,03	0,12	0,09
Endosulfan diol	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

^{1/} Visualização na Figura 6

ANEXO 2. Concentração dos isômeros α - e β -endosulfan e dos produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol em amostras de terra coletadas nas camadas de 0-10, 10-20, 20-35 e 35-50 cm de profundidade na gleba T7, aos 0, 3, 15, 63 e 128 dias após a última aplicação de endosulfan.

Produtos Monitoradas	Período de amostragem (dias após a última aplicação)				
	0	3	15	63	128
	mg kg ⁻¹				
	0 - 10 cm				
α - endosulfan	0,033 ^{1/}	0,020	0,010	< 0,010	< 0,010
β -endosulfan	0,077	0,073	0,033	0,040	0,027
Endosulfan sulfato	0,087	0,053	0,073	0,193	0,143
Endosulfan diol	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
	10 - 20 cm				
α - endosulfan	0,003	0,003	< 0,010	< 0,010	< 0,010
β -endosulfan	0,010	0,007	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Endosulfan sulfato	0,023	0,020	0,013	0,037	0,017
Endosulfan diol	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
	20 - 35 cm				
α - endosulfan	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
β -endosulfan	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Endosulfan sulfato	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,007	< 0,010
Endosulfan diol	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
	35 - 50 cm				
α - endosulfan	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
β -endosulfan	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Endosulfan sulfato	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Endosulfan diol	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010

^{1/} Média de três repetições

ANEXO 3. Concentração dos isômeros α - e β -endosulfan e dos produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol entre 0-20 cm de profundidade na gleba T7, aos 0, 3, 15, 63, 94, 98, 110 e 128 dias após a última aplicação de endosulfan.

Produtos Monitoradas	Período de amostragem (dias após a última aplicação)							
	0 ^{1/}	3 ^{1/}	15 ^{1/}	63 ^{1/}	94 ^{2/}	98 ^{2/}	110 ^{2/}	128 ^{2/}
	mg kg ⁻¹							
α - endosulfan	0,018 ^{3/}	0,012	0,005	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
β -endosulfan	0,044	0,040	0,017	0,020	0,027	0,030	0,023	0,010
Endosulfan sulfato	0,055	0,036	0,043	0,115	0,113	0,130	0,063	0,040
Endosulfan diol	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010

^{1/} Média dos resultados obtidos para as camadas 0-10 cm e 10-20 cm. ^{2/} Determinado na camada 0-20 cm. ^{3/} Média de três repetições.

ANEXO 4. Concentração dos isômeros α - e β -endossulfan e dos produtos de transformação endossulfan sulfato e endossulfan diol em amostras de água da nascente, lago e córrego a jusante, coletadas mensalmente

Produtos Monitoradas	Período de amostragem						
	14/jan	14/fev	17/mar	15/abr	16/mai	13/jun	14/jul
	µg L ⁻¹						
Nascente ^{1/}							
α- endosulfan	< 0,04	0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
β-endosulfan	< 0,04	0,11	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Endosulfan sulfato	< 0,04	0,12	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Endosulfan diol	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Lago (Ponto 2) ^{1/}							
α- endosulfan	< 0,04	26,21	0,07	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
β-endosulfan	< 0,04	17,07	< 0,04	0,05	0,04	< 0,04	< 0,04
Endosulfan sulfato	0,04	0,21	0,08	0,07	0,13	< 0,04	0,05
Endosulfan diol	< 0,04	0,20	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Lago (Ponto 3) ^{1/}							
α- endosulfan	< 0,04	10,17	0,11	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
β-endosulfan	< 0,04	8,73	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Endosulfan sulfato	0,04	0,62	0,08	0,07	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Endosulfan diol	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Lago (Ponto 4) ^{1/}							
α- endosulfan	< 0,04	0,76	0,06	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
β-endosulfan	0,04	0,58	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Endosulfan sulfato	0,04	0,29	0,09	0,07	0,17	< 0,04	< 0,04
Endosulfan diol	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Lago (Ponto 5) ^{1/}							
α- endosulfan	< 0,04	0,24	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
β-endosulfan	< 0,04	0,26	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Endosulfan sulfato	0,05	0,28	0,07	0,07	0,16	< 0,04	< 0,04
Endosulfan diol	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Lago (Ponto 6) ^{1/}							
α- endosulfan	< 0,04	0,30	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
β-endosulfan	< 0,04	0,18	< 0,04	< 0,04	0,05	< 0,04	< 0,04
Endosulfan sulfato	0,05	0,30	0,07	0,07	0,15	< 0,04	0,06
Endosulfan diol	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Lago (Ponto 7) ^{1/}							
α- endosulfan	< 0,04	0,09	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
β-endosulfan	< 0,04	0,09	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Endosulfan sulfato	0,05	0,27	0,08	0,07	0,18	< 0,04	0,05
Endosulfan diol	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Córrego a jusante ^{1/}							
α- endosulfan	< 0,04	0,27	0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
β-endosulfan	< 0,04	0,42	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Endosulfan sulfato	0,05	0,19	0,05	0,05	0,15	< 0,04	0,05
Endosulfan diol	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04

^{1/} Visualização na Figura 6

ANEXO 5. Concentração dos isômeros α - e β -endosulfan e dos produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol em amostras de água do poço coletadas na torneira e diretamente no poço

Produtos Monitoradas	Período de amostragem						
	14/jan	14/fev	17/mar	15/abr	16/mai	13/jun	14/jul
	µg L ⁻¹						
	Poço (torneira)						
α- endosulfan	< 0,04	0,10	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
β-endosulfan	< 0,04	0,28	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Endosulfan sulfato	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Endosulfan diol	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
	Poço						
α- endosulfan	nd	nd	nd	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
β-endosulfan	nd	nd	nd	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Endosulfan sulfato	nd	nd	nd	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Endosulfan diol	nd	nd	nd	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04

nd = não determinado

ANEXO 6. Concentração dos isômeros α - e β -endosulfan e dos produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol em amostras de água da enxurrada, coletadas em calhas especiais após a primeira chuva forte posterior a primeira e terceira aplicações do endosulfan

Produtos Monitoradas	Calhas ^{1/}				
	C1	C2	C3	C4	C5
	µg L ⁻¹				
16/janeiro					
α- endosulfan	5,03	0,38	23,74	0,88	0,28
β-endosulfan	8,03	0,59	59,50	1,39	0,58
Endosulfan sulfato	1,11	0,19	5,75	1,68	0,60
Endosulfan diol	0,59	0,05	3,35	0,04	0,05

06/março					
α- endosulfan	43,20	0,85	63,20	0,83	1,55
β-endosulfan	45,64	0,80	64,89	0,94	2,31
Endosulfan sulfato	3,49	0,35	4,70	0,64	0,76
Endosulfan diol	0,49	< 0,04	0,40	< 0,04	0,09

^{1/} Visualização na Figura 6

ANEXO 7. Concentração dos isômeros α - e β -endossulfan e dos produtos de transformação endossulfan sulfato e endossulfan diol em amostras de água da nascente, lago e córrego à jusante, coletadas um dia após a primeira chuva forte posterior a primeira e terceira aplicações do endossulfan (17/janeiro e 7/março, respectivamente), submetidas ou não a filtragem

Produtos Monitoradas	Local de amostragem							
	Montante ^{1/}	Lago-2 ^{1/}	Lago-3 ^{1/}	Lago-4 ^{1/}	Lago-5 ^{1/}	Lago-6 ^{1/}	Lago-7 ^{1/}	Jusante ^{1/}
..... $\mu\text{g L}^{-1}$								
<i>17/Janeiro</i>								
α - endossulfan	nd ^{2/}	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	Nd
β -endossulfan	nd	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	0,04	< 0,04	Nd
Endossulfan sulfato	nd	0,06	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	Nd
Endossulfan diol	nd	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	Nd
<i>17/Janeiro (água filtrada)</i>								
α - endossulfan	nd	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	Nd
β -endossulfan	nd	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	Nd
Endossulfan sulfato	nd	0,06	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05	Nd
Endossulfan diol	nd	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	Nd
<i>7/março</i>								
α - endossulfan	< 0,04	0,04	0,06	0,06	< 0,04	0,04	0,05	0,06
β -endossulfan	0,05	0,07	0,06	0,06	0,04	0,04	0,06	0,12
Endossulfan sulfato	< 0,04	0,21	0,18	0,20	0,21	0,17	0,18	0,11
Endossulfan diol	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
<i>7/março (água filtrada)</i>								
α - endossulfan	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
β -endossulfan	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Endossulfan sulfato	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Endossulfan diol	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04

^{1/} Visualização na Figura 6. ^{2/} Não determinado.

ANEXO 8. Concentração dos isômeros α - e β -endossulfan e dos seus produtos de transformação endossulfan sulfato e endossulfan diol no sedimento de fundo dos corpos d'água, durante o período de janeiro a julho de 2003.

Produto	Período de coleta						
Alvo	14/jan	14/fev	17/mar	15/abr	16/mai	13/jun	14/jul
	 mg kg ⁻¹						
α-endosulfan	<0,01 ^{1/}	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
β-endosulfan	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
endosulfan-SO ₄	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
endosulfan diol	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

^{1/} Média de 8 repetições: uma da nascente, seis do lago e uma do córrego à jusante. Limite de quantificação = 0,01 mg kg^{-1} .

ANEXO 9. Concentração dos isômeros α - e β -endosulfan e dos seus produtos de transformação endosulfan sulfato e endosulfan diol em músculos e vísceras de peixes coletados durante janeiro a julho de 2003

Produto	Período de coleta							
alvo	14/jan		17/mar		15/abr		14/jul	
	 mg kg ⁻¹							
	músculos	vísceras	músculos	vísceras	músculos	vísceras	músculos	Vísceras
								s
α-endosulfan	< 0,02 ^{1/}	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
β-endosulfan	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
endosulfan-SO ₄	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
endosulfan diol	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02

^{1/} Limite de quantificação = 0,02 mg kg⁻¹

ANEXO 10. Análises de campo pH, temperatura e turbidez, realizadas durante as coletas mensais de água da nascente, lago, córrego a jusante, poço (torneira) e poço. Os resultados do lago representam a média de seis repetições

T.18.293

ANEXO 11. Análises de campo: oxigênio disponível e condutividade elétrica, realizadas durante as coletas mensais de água da nascente, lago, córrego a jusante, poço (torneira) e poço. Os resultados do lago representam a média de seis repetições.