



Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

**PROJETO IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS PRIORITÁRIOS E AVALIAÇÃO DE
TOXICIDADE**

O.S.: 53101400

ACORDO DE COOPERAÇÃO SENAC-CETESB 08/2007

**PROPOSTA PARA DERIVAÇÃO DE CRITÉRIOS PARA
CONTAMINANTES AMBIENTAIS DA AGRICULTURA**

RELATÓRIO FINAL

**São Paulo
2010**

DIRETORIA DE TECNOLOGIA, QUALIDADE E AVALIAÇÃO AMBIENTAL

Ana Cristina Pasini da Costa

DEPARTAMENTO DE ANÁLISES AMBIENTAIS

Maria Inês Zanolli Sato

**DIVISÃO DE TOXICOLOGIA, GENOTOXICIDADE E MICROBIOLOGIA
AMBIENTAL**

Rúbia Kuno

SETOR DE TOXICOLOGIA HUMANA E SAÚDE AMBIENTAL

Deborah Arnsdorff Roubicek

Coordenação

Rúbia Kuno

Equipe técnica

Bióloga Maria Helena Roquetti

Farmacêutica Bioquímica Simone Harue Kimura Takeda

DOCUMENTO

Tipo	Data	Origem	Nº Página / V	Nº Mapas
Relatório	09/05/11	TLT	50p	

TÍTULO DO DOCUMENTO

Proposta para derivação de critérios para contaminantes ambientais da agricultura

AUTOR RESPONSÁVEL

Assinatura / Carimbo / Data

AUTORES / ENTIDADES OU UNIDADES A QUE PERTENCEM

Maria Helena Roquetti – TLTT
 Simone Harue Kimura Takeda – TLTT
 Rúbia Kuno (coordenação) - TLT

DOCUMENTO AUTORIZADO POR

Assinatura / Carimbo / Data

DOCUMENTO REVISADO

Assinatura / Carimbo / Data

CLASSIFICAÇÃO DE SEGURANÇA

- Externa Interna
 Reservada

PALAVRAS CHAVES

Agrotóxicos, cana-de-açúcar, ingestão diária tolerável, critério, água de consumo humano

CÓDIGO E TÍTULO DO PROJETO

Projeto Identificação de Compostos Prioritários e Avaliação de Toxicidade

DISTRIBUIÇÃO INTERNA

Áreas / Nº de Cópias

USO DA BIBLIOTECA

Classificação de Assunto	Nº Documento	Visão / Carimbo / Data

TÍTULO DO DOCUMENTO

Proposta para derivação de critérios para contaminantes ambientais da agricultura

RESUMO

O Brasil estabelece limites máximos para substâncias químicas na água superficial e subterrânea com base, normalmente, em critérios de qualidade derivados por instituições internacionais ou agências regulamentadoras de outros países. Entretanto, a variedade de agrotóxicos aplicados no país e a característica regional da agricultura não são consideradas quando do estabelecimento desses limites. O Estado de São Paulo é o maior produtor de cana-de-açúcar e essa cultura, que predomina em mais de 200 municípios paulistas, está entre as culturas brasileiras nas quais mais se utilizam agrotóxicos em termos de quantidade de ingrediente ativo.

O presente estudo é uma proposta de metodologia, desde a priorização de substâncias de importância ambiental até a derivação de um limite baseado na saúde para um contaminante presente na água destinada ao consumo humano. A metodologia aqui proposta, utilizou como exemplo os agrotóxicos aplicados na cultura da cana-de-açúcar, poderá ser usada quando houver necessidade de derivação de padrões de qualidade de água, no entanto a proposição de padrões deve considerar a ocorrência ambiental da substância bem como a sua toxicidade.

OBSERVAÇÕES

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO	2
	2.1 Objetivos específicos.....	2
3	METODOLOGIA	2
4	CULTURAS AGRÍCOLAS DO ESTADO DE SÃO PAULO	3
	4.1 Agrotóxicos utilizados no Estado de São Paulo.....	7
5	CULTURA AGRÍCOLA REPRESENTATIVA DO ESTADO DE SÃO PAULO	11
	5.1 Agrotóxicos aplicados na cultura representativa do Estado de São Paulo.....	16
6	OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS EM RECURSOS HIDRÍCOS DO ESTADO DE SÃO PAULO	19
	6.1 Destino ambiental dos agrotóxicos.....	21
7	CLASSIFICAÇÃO TOXICOLÓGICA E POTENCIAL DE PERICULOSIDADE AMBIENTAL DOS AGROTÓXICOS	25
	7.1 Limites para agrotóxicos na água para consumo humano.....	28
8	DERIVAÇÃO DE CRITÉRIOS DE AGROTÓXICOS NA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO	32
9	CONCLUSÕES	38
	REFERÊNCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

A legislação brasileira, por meio de dispositivos legais e infra-legais, determina limites máximos para a concentração de substâncias químicas nas águas superficiais e subterrâneas e esses limites, definidos para cada uso da água, geralmente são baseados em critérios de qualidade estabelecidos por instituições internacionais ou agências regulamentadoras de outros países não refletindo, portanto, o cenário brasileiro (VALENTE-CAMPOS; UMBUZEIRO, NASCIMENTO, 2008).

O Brasil é um dos maiores consumidores de agrotóxicos do mundo, no entanto, a legislação brasileira de potabilidade da água contempla um número reduzido de agrotóxicos comparada à legislação australiana. A variedade de agrotóxicos aplicados no Brasil e a característica regional da agricultura brasileira não são consideradas quando do estabelecimento dos padrões de qualidade da água, tanto para o consumo humano quanto para os outros usos da água (dessedentação de animais, irrigação e recreação), ou mesmo a proteção de ambientes aquáticos.

O presente estudo é uma proposta de metodologia , desde a priorização de substâncias de importância ambiental até a derivação de um limite baseado na saúde para contaminantes presentes na água destinada ao consumo humano.

O ensaio metodológico iniciou-se pela identificação da principal cultura agrícola paulista e os ingredientes ativos empregados na mesma, com a finalidade de priorizar compostos que têm potencial de atingir a água superficial e a subterrânea. Para a derivação de critérios de qualidade da água baseados na saúde, utilizou-se como exemplo os agrotóxicos aplicados na cultura da cana-de-açúcar.

A metodologia aqui proposta, poderá ser usada quando houver necessidade de derivação de padrões de qualidade da água, no entanto a proposição de padrões deve considerar a ocorrência ambiental da substância bem como a sua toxicidade. Os exemplos deste documento não devem ser tomados como necessidade imediata de adoção de padrões para esses agrotóxicos, pois muitos deles apresentam baixa toxicidade, e eles foram

utilizados apenas para melhor entendimento da metodologia de derivação de critérios.

2 OBJETIVO

O objetivo geral do estudo é propor uma metodologia para derivar critérios de qualidade da água com vistas à proteção da saúde humana.

2.1 Objetivos específicos

a) Identificar a cultura agrícola mais representativa do Estado de São Paulo e os agrotóxicos utilizados nessa cultura;

b) Priorizar os ingredientes ativos, aplicados na cultura selecionada, de acordo com seu potencial para atingir os recursos hídricos;

c) Propor metodologia de derivação de critérios para água de consumo humano, usando como exemplos alguns agrotóxicos ainda não contemplados na legislação brasileira, selecionados a partir dos ingredientes ativos priorizados.

3 METODOLOGIA

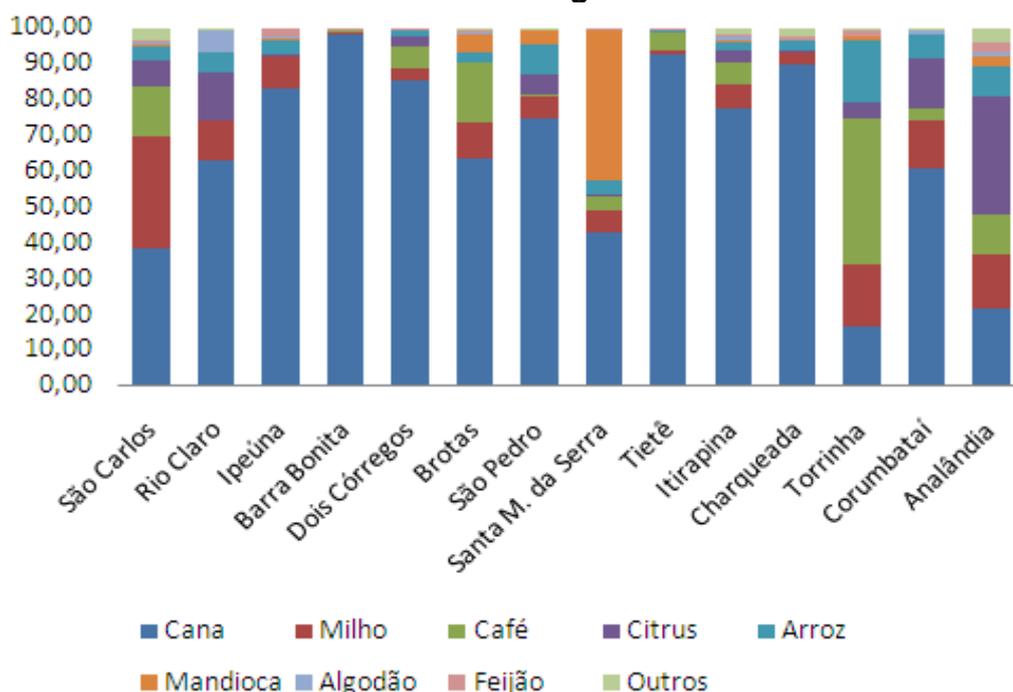
A partir do levantamento das culturas agrícolas e dos agrotóxicos utilizados no Estado de São Paulo, em diversas bases de dados, selecionou-se um cultivo como representativo da agricultura paulista e os agrotóxicos aplicados nessa cultura foram considerados os mais empregados. Também foi feita pesquisa sobre a ocorrência desses agrotóxicos nos recursos hídricos, bem como a existência de padrões e valores orientadores de potabilidade nacionais e internacionais para os mesmos. Com base no levantamento selecionou-se aqueles agrotóxicos que são efetivamente utilizados na cultura representativa do Estado de São Paulo, mas que não são legislados no Brasil. Finalmente, foram derivados critérios para essas substâncias na água de consumo humano.

4 CULTURAS AGRÍCOLAS DO ESTADO DE SÃO PAULO

O setor agrícola paulista apresenta um diversificado quadro de lavouras comerciais que fazem do Estado de São Paulo o maior produtor nacional de cana-de-açúcar e cítricos, destacando-se também na produção de cereais, leguminosas e oleaginosas (GLERIANI, 2000). Em 2005, dos 18,9 milhões de hectares da área agropecuária do Estado, 14,81% estavam ocupados com lavouras anuais e de mandioca, 5,82% com lavouras perenes, 20,11% com cana-de-açúcar, 53,44% com pastagens e 5,82% com florestas econômicas (GONÇALVES, 2006). Estimativas de produção agrícola na safra 2005/2006 indicavam uma redução nos cultivos de tomate, amendoim das águas e laranja em razão da substituição desses cultivos por cana-de-açúcar (NORONHA; ORTIZ, 2006).

O cultivo da cana-de-açúcar foi o mais representativo nos anos agrícolas 1961/62, 1972/73 e 1983/84, vindo a seguir as culturas temporárias, citricultura, café e fruticultura nas Regiões Administrativas Central, Franca, Barretos e Ribeirão Preto, conforme estudo de Boldrini, Menon Filho e Ishihata (1989) em 52 municípios paulistas. A canavicultura também predominou nos Municípios de São Carlos, Rio Claro, Ipeúna, Barra Bonita, Dois Córregos, Brotas, São Pedro, Santa Maria da Serra, Tietê, Itirapina, Charqueada, Torrinha, Corumbataí e Analândia, no ano agrícola 1982/1983, com cerca de 60% da área agrícola da maioria desses municípios coberta com cana-de-açúcar, (GOES; ORLANDI; NUNES, 1984). A Figura 1 mostra a porcentagem dos principais cultivos agrícolas em 14 municípios paulistas no ano agrícola 1982/1983.

Figura 1 - Distribuição (%) das principais culturas em 14 municípios do Estado de São Paulo. Ano agrícola 1982/1983.



Fonte: GOES; ORLANDI; NUNES, 1984 (adaptado).

A cana-de-açúcar ocupava quase a metade da área total cultivada (47,5%) no Estado de São Paulo em 2001, com expansão da cultura principalmente sobre áreas de pastagem cultivada, milho e soja no Município de Orlandia, e substituição, em maior parte, de pastagem cultivada, laranja e milho no Município de Barretos. Além disso, os canaviais também avançaram sobre o chamado corredor citrícola paulista (desde Limeira até São José do Rio Preto) e em terras de pastagens na região de Araçatuba (OLIVETTE et al., 2003).

Criscuolo et al. (2005) verificaram uma redução de 17,61% para 4,44% nas áreas de cultura anual e aumento de 20,99% para 44,34% na área ocupada pela cana em 125 municípios da Região Nordeste do Estado de São Paulo, entre 1988 e 2002/2003. As culturas de cana-de-açúcar, laranja, milho, soja e frutas, de maior rentabilidade econômica, substituíram as de algodão, amendoim, arroz, feijão e pastagem natural (ECOAGRI, 2005; 2006). A Tabela 1 mostra os dados quantitativos da cobertura de terras de cada categoria/classe para a Região Nordeste do Estado de São Paulo no ano 1988 e 2002/2003.

Tabela 1 - Quantificação da cobertura de terras na Região Nordeste do Estado de São Paulo. Períodos: 1988 e 2002/2003.

Categoria/Classe	1988		2002/2003	
	Área (ha)	%	Área (ha)	%
Agricultura e pecuária	4 126 120	79,77	4 098 374	79,06
pastagem	1 410 688	27,27	798 956	15,45
cana-de-açúcar	1 085 668	20,99	2 293 301	44,34
cultura anual	910 852	17,61	229 445	4,44
fruticultura	488 657	9,45	519 739	10,05
silvicultura	136 137	2,63	135 783	2,63
cultura anual - pivôs de irrigação	26 388	0,51	48 566	0,94
seringueira	175	0,00	4 761	0,09
cafeicultura	67 554	1,30	58 823	1,14
Áreas antrópicas	93 915	1,82	126 217	2,44
áreas urbanas	89 818	1,74	118 898	2,30
outros	3 221	0,06	6 416	0,12
áreas de mineração	876	0,02	903	0,02
Vegetação natural	875 022	16,92	876 431	16,94
vegetação ripária	532 503	10,29	544 091	10,52
remanescentes de vegetação natural	342 519	6,62	332 340	6,43
Corpos d'água	77 446	1,50	80 480	1,56
Total	5 172 503	100,00	5 172 503	100,00

Fonte: CRISCUOLO et al., 2005 (adaptado).

Nota: ha = hectares

As culturas da cana e da soja foram as que mais absorveram áreas das demais culturas no período de 1990 a 2005. A cana-de-açúcar ocupou principalmente as áreas de culturas perenes, como café e laranja, enquanto culturas como milho, trigo, feijão e algodão foram substituídas pela soja. Em termos de área, a maior aplicação se deu com a cultura da cana, ocupando 51% do total cedido por outras culturas (FELIPE, 2008).

A tabela 2 mostra a porcentagem de área ocupada ou da área colhida com diversos produtos agrícolas por Região Metropolitana e Administrativa do Estado de São Paulo para o ano-safra 2002/2003, de acordo com o Sistema Estadual de Análise de Dados (SEADE, 2009).

Conforme se observa na Tabela 2, os principais produtos, em termos de porcentagem de área plantada ou colhida, foram cana-de-açúcar, milho, soja e laranja, com predomínio da cana na maioria das Regiões Administrativas do Estado, como por exemplo, Ribeirão Preto e Bauru que tiveram cerca de 81% e 72%, respectivamente, de suas áreas cultivadas com cana no ano-safra 2002/2003.

Tabela 2 - Porcentagem (%) de área plantada/colhida com diversos produtos agrícolas, por Região Metropolitana e Administrativa do Estado de São Paulo. Ano-safra 2002/2003.

Região	São Paulo	Registro	Baixada Santista	S.J. dos Campos	Sorocaba	Campinas	Ribeirão Preto	Bauru	S.J. do Rio Preto	Araçatuba	Pres. Prudente	Marília	Central	Barretos	Franca
Cultura															
Algodão									3,44					1,18	1,27
Amendoim							4,31					3,46			
Arroz		2,20		28,15											
Banana		85,21	97,46	7,28											
Batata	15,39														
Cana			0,98	16,71	20,15	45,96	80,82	71,10	41,69	57,34	36,74	31,24	54,36	41,77	58,13
Café						6,58	2,55	3,94		1,34	4,30	4,84			5,65
Feijão	19,87	1,79		12,95	15,96	2,30				3,64	5,72				
Laranja	7,47				7,02	19,95		9,23	20,52				34,27	27,05	
Limão													1,67		
Milho	20,03	2,89	1,26	27,91	33,80	16,28	4,21	11,83	20,68	24,12	23,09	27,96	5,04	8,26	10,47
Soja					8,36		4,53		2,87	6,52	21,14	25,12	1,39	19,14	22,66
Tangerina	13,41	6,17						0,87							
Outras	23,83	1,74	0,30	7,00	14,71	8,93	3,58	3,03	10,8	7,04	9,01	7,38	3,27	2,60	1,82

Fonte: SEADE,2009 (adaptado).

Nota: S. J. dos Campos = São José dos Campos; Rib. Preto = Ribeirão Preto; S. J. R. Preto = São José do Rio Preto; Pres. Prudente = Presidente Prudente.

4.1 Agrotóxicos utilizados no Estado de São Paulo

O Estado de São Paulo é o maior consumidor brasileiro de agrotóxicos. Cerca de 20% do faturamento total dos agrotóxicos comercializados no Brasil foram negociados no estado paulista em 2006. A classe de herbicidas foi a que tem respondido pelo maior valor das vendas de defensivos (43,1%) em 2006, voltada principalmente para cana-de-açúcar, soja e milho, seguida por inseticidas (30,1%), fungicidas (16,6%), acaricidas (7,6%) e outros (2,6%). O consumo de acaricidas no Brasil está concentrado quase na totalidade em São Paulo. Em 2006, o mercado paulista representou 93,5% das vendas brasileiras em quantidade de produto comercial e 84,7% do faturamento dessa classe. Isso pode ser explicado pelo fato de a citricultura ser responsável por 85,9% do valor comercializado de acaricidas e São Paulo ser detentor de 71,2% da área colhida com laranja no país (FERREIRA; VEGRO; CAMARGO, 2008).

Os agrotóxicos mancozebe, tiofanato-metílico, benomil, paraquate, manebe, forato, metamidofós, aldicarbe, deltametrina, monocrotofós e trifluralina, entre outros, foram usados em 14 municípios paulistas no ano agrícola 1983/1984, segundo Goes, Orlandi e Nunes (1984). O estudo mostrou diferenças significativas entre a dose aplicada e a recomendada, além da utilização de produtos não registrados. Na região da Bacia Hidrográfica dos Rios Moji-Guaçu e Pardo, principalmente na Região de Ribeirão Preto, foram utilizados aproximadamente 38 inseticidas, 16 fungicidas e 28 herbicidas em 1989 (BOLDRINI, MENON FILHO; ISHIHATA, 1989).

Vicente et al. (2002) avaliaram o uso de inseticidas, fungicidas e herbicidas em diversas culturas da agricultura paulista, com informações sobre os ingredientes ativos (i.a.) mais empregados. O levantamento foi realizado com produtores rurais e aplicadores de defensivos agrícolas de 68 municípios do Estado de São Paulo em julho de 1997. A Tabela 3 mostra os ingredientes ativos empregados em 15 culturas agrícolas avaliadas por Vicente e colaboradores. Para a elaboração da tabela selecionou-se somente o ingrediente ativo com maior percentual de utilização por parte dos entrevistados. A classe do agrotóxico segue o Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (AGROFIT) do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2010a).

Tabela 3 – Ingredientes ativos empregados em 15 culturas agrícolas, segundo pesquisa realizada em 68 municípios paulistas. Ano 1997.

Cultura	Ingrediente ativo
Algodão	Deltametrina (I), Tiram (F), Trifluralina (H)
Batata	Deltametrina (I), Mancozebe (F), Cimoxanil (F), Paraquate (H)
Banana	Carbofurano (I), Propioconazole (F), Paraquate (H)
Cebola	Metamidofós (I), Mancozebe (F), Oxadiazona (H)
Cenoura	Lambda-cialotrina (I), Metamidofós (I, F), Óxido de cobre (F), Linurom (H)
Goiaba	Parationa-metílica (I), Mancozebe (F), Glifosato (H)
Floricultura	Abacmetina (I), Glifosato (H), Mancozeb (F)
Hortaliças	Deltametrina (I), Metamidofós (I), Mancozebe (F), Fluazifope-P-butílico (H)
Laranja	Enxofre (I, F), Glifosato (H)
Melancia	Metamidofós (I), Tiofanato-metílico (F),
Morango	Abamectina (I), Captana (F), Benomil (F)
Pêssego	Deltametrina (I), Mancozebe (F), Benomil (F)
Tomate	Metamidofós (I), Mancozebe (F), Paraquate (H)
Uva	Glifosato (H), Paraquate (H), Parationa-metílica (I), Mancozebe (F)
Soja	Metamidofós (I), Tiabendazole (F), Trifluralina (H)

Fonte: VICENTE et al., 2002 (adaptado).

Nota: A = acaricida; I = inseticida; F = fungicida; H = herbicida

Luiz, Neves e Dynia (2004) identificaram o uso de enxofre, cobre metálico, mancozebe, glifosato, clorotalonil, diurom, metamidofós, ametrina, tebutiurom, parationa-metílica, etefom, clomazona, manebe, carbendazim, óxido de fembutatina, ziram, acefato, EPTC e bromopopilato em lavouras de 18 municípios que compõem a Região Metropolitana de Campinas, no ano de 1995, com base em receitas agronômicas emitidas. Para os autores, existe a possibilidade de que produtos associados às receitas emitidas para um determinado município sejam utilizados em outro local, uma vez que agricultores que possuem várias áreas de produção podem comprar agrotóxicos em nome de uma única propriedade.

Marques (2005) cita óleo mineral, propiconazol, tebuconazol, benzimidazol, azoxistrobina, dicloreto de paraquate, carbofurano, carbaril, terbufós, glifosato, glufosinato e sulfosato como os principais produtos comercializados no Vale do Ribeira em 2000. O maior volume aplicado foi de fungicidas, já que a bananicultura é responsável por 90% do consumo de agrotóxicos na região.

Com a finalidade de se conhecer os agrotóxicos empregados nas lavouras paulistas optou-se por utilizar a relação de troca entre produtos agrícolas e defensivos, do Instituto de Economia Agrícola (IEA, 2009), como base para relacionar os principais ingrediente ativos aplicados no Estado de São Paulo. A relação de troca é baseada em levantamento junto a

revendedores e cooperativas em 34 pólos de produção agrícola e/ou de comercialização de insumos no Estado. A Tabela 4 mostra oito produtos agrícolas cultivados no Estado e os ingredientes aplicados em seu cultivo no 1º semestre de 2009.

Tabela 4 – Ingredientes ativos utilizados em produtos agrícolas do Estado de São Paulo, com base na relação de troca de defensivos- produtos agrícolas do IEA. Período: 1º semestre de 2009.

Produto	Ingrediente ativo
Algodão em caroço	Diurom (H), Cletodim (H), MSMA (H), Deltametrina (I), Parationa metílica (A/I), Endossulfam (A/I)
Batata	Cimoxanil + Mancozeb (F/I), Clorotalonil (F), Mancozebe (I), Difenconazol (F), Fluazifope-P-Butílico (H), Paraquate (H), Deltametrina (I), Parationa metílica (A/I), Metamidofós (A/I), Ciromazina (I)
Café beneficiado	Epoxiconazol (F), Oxicloreto de cobre (F), Oxifluorfem (H), Glifosato (H), Aldicarbe (A/I), Endossulfam (A/I)
Cana-de-açúcar	2,4-D (H), Ametrina (H), Clomazona (H), Hexazinona + Diurom (H), MSMA (H), Fipronil (I), Endossulfam (A/I), Etefom (R)
Feijão	Azoxistrobina (F), Clorotalonil + Tiofanato metílico (F), Hidróxido de fentina (F), Fomesafem (H), Glifosato (H), Cletodim (H), Metamidofós (A/I)
Laranja para a indústria	Enxofre (A), Cihexatina (A), Óxido de fembutatina (A), Abamectina (A/I), Oxicloreto de cobre (F), Glifosato (H), Deltametrina (I), Lufenurum (A/I)
Milho	Atrazina (H), Atrazina + Simazina (H), Cipermetrina (I), Tiodicarbe (I), Clorpirifós (A/I)
Soja	Carbendazim (F), Tebuconazol (F), 2,4-D (H), Clorimurom etílico (H), Lactofem (H), Imazetapir (H), Glifosato (H), Cletodim (H), Cipermetrina (I), Metamidofós (A/I), Endossulfam (A/I)

Fonte: IEA, 2009 (adaptado).

Nota: R = regulador de crescimento; A = acaricida; I = inseticida; F = fungicida; H = herbicida; MSMA = metano arseniato monossódico

Conforme se observa na Tabela 4, os principais ingredientes ativos da relação de troca de defensivos-produtos agrícolas, no 1º semestre de 2009, foram: diurom, cletodim, MSMA, parationa-metílica, deltametrina, endossulfam, clorotalonil, metamidofós e glifosato.

A análise dos diversos estudos sobre o uso de agrotóxicos no Estado de São Paulo, acima citados, mostra que as classes herbicida e fungicida são as mais utilizadas no Estado, além de nítida diferenciação regional quanto ao produto aplicado. Segundo Armas et al. (2005), deve-se considerar as peculiaridades regionais para caracterizar o uso de agrotóxicos nas culturas, já que seu consumo é regulado pela incidência de pragas, mas também pelo

valor do produto, aspectos culturais e aceitabilidade de novos produtos por parte dos agricultores, principalmente os pequenos e médios.

O baixo consumo de determinado produto pode estar associado à elevação do processo do insumo ou à substituição do produto por outro de menor impacto ambiental. A queda no consumo de atrazina na sub-bacia do rio Corumbataí, no ano de 2003, foi associada à substituição desse ingrediente ativo por outros herbicidas de menor impacto ambiental, prática adotada em outras regiões do Estado de São Paulo. Observou-se um padrão de consumo sazonal para atrazina, glifosato e isoxaflutol: os dois primeiros herbicidas foram empregados de abril a novembro, enquanto o uso de glifosato se estendeu de setembro a junho (ARMAS et al., 2005).

Outro fato, é a variação anual no consumo do ingrediente ativo por tipo de cultura. O cultivo da batata e do tomate se destaca pelo uso intensivo de agrotóxicos por área cultivada, com 16,6 e 28,2 kg de fungicidas por hectare/ano, respectivamente. Outras culturas apesar de não fazerem uso tão intenso de agrotóxicos ocupam extensa área, como é caso da cana-de-açúcar, por exemplo, que emprega 1,5 kg por hectare/ano. Já a citricultura consome em média 11,7 kg/ano de inseticidas/acaricidas/fungicidas (ECOAGRI, 2002).

O cultivo da cana-de-açúcar está entre as culturas brasileiras nas quais mais se utilizam agrotóxicos, em termos de quantidade de ingrediente ativo (SPADOTTO et al., 2004). Em 2000 estavam registradas no Brasil cerca de 70 formulações comerciais de herbicidas para uso na cultura da cana, representando 27 formulações simples e 16 formulações compostas de ingredientes ativos, de 18 empresas nacionais e multinacionais (AREVALO, 2002).

Ometto, Miranda e Mangabeira (2005) estimaram a quantidade média de agrotóxicos aplicados no cultivo da cana-de-açúcar na região Nordeste Paulista em 5,5 kg de herbicidas por hectare/ano, 1,34 kg/ha.ano de inseticidas, 0,80 kg/ha.ano de fungicidas e 0,07 kg/ha.ano de formicidas, considerando a formulação e concentração dos produtos.

Para a União da Indústria da Cana-de-açúcar o uso de inseticidas na lavoura da cana é baixo e o de fungicidas é praticamente nulo no Brasil. As principais pragas da cana são combatidas por meio de controle biológico e com

a seleção de variedades resistentes, em programas de melhoramento genético (UNICA, 2010).

5 CULTURA AGRÍCOLA REPRESENTATIVA DO ESTADO DE SÃO PAULO

Considerando a extensa área canavieira paulista e a previsão de aumento na produção e instalação de novas usinas para atender a demanda interna e externa de álcool nos próximos anos, selecionou-se a cana-de-açúcar como o produto agrícola representativo do Estado de São Paulo.

A partir dos anos 50, São Paulo gradativamente tornou-se o principal produtor de cana do Brasil. Década após década, a produção da cana expandiu por todo o território paulista, ocupando aproximadamente 24% da área de uso agrícola do Estado na safra 2008/2009. Hoje, a cadeia de produção de cana-de-açúcar afirma-se como um dos principais setores do agronegócio paulista, incorporando áreas de outras lavouras e, principalmente, de pastagens (TORQUATO; MARTINS; RAMOS, 2009).

A canavicultura predomina em mais de 200 municípios paulistas e o Estado é responsável por 64% da cana-de-açúcar, 63,2% do álcool e 68,02% do açúcar produzidos no Brasil (ANDRADE; DINIZ, 2007). A maior concentração de canaviais paulistas é encontrada na região nordeste do estado, na qual ocorreu significativa expansão da cana-de-açúcar, ocupando o espaço de culturas anuais e pastagens (CARVALHO; OLIVEIRA, 2006).

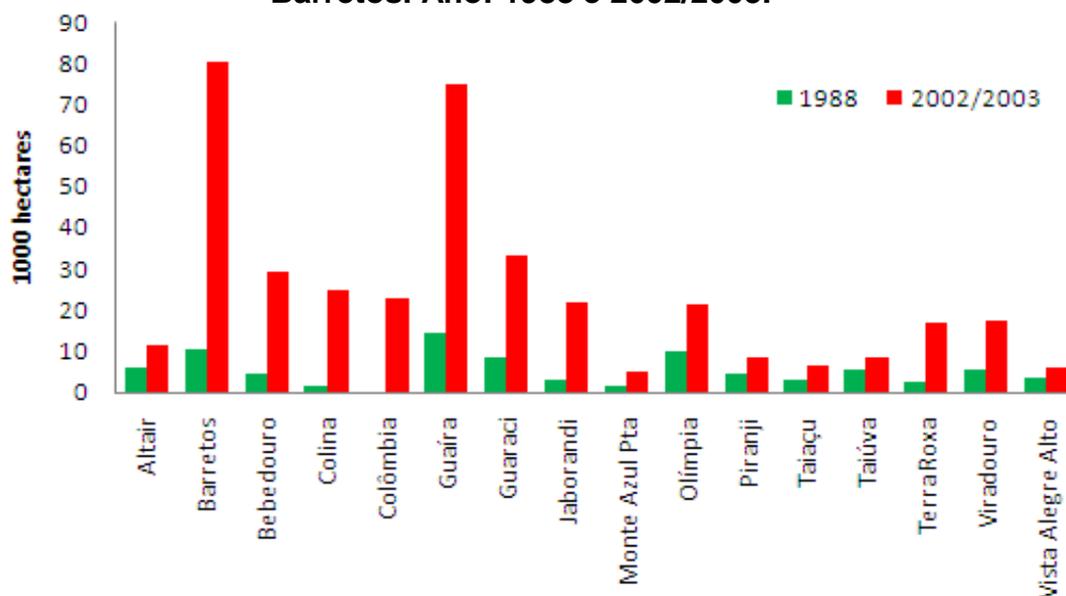
Dados de 1984 já apontavam modificações no uso do solo, em termos de hectares plantados, em 52 municípios paulistas. Levantamento de Boldrini, Menon Filho e Ishihata (1989) mostrou o cultivo da cana-de-açúcar como o mais representativo nas Regiões Administrativas Central, Franca, Barretos e Ribeirão Preto, seguido por culturas temporárias, citricultura, cafeicultura e fruticultura nos anos agrícolas de 1961/62, 1972/73 e 1983/84. A canavicultura predominava na região de Ribeirão Preto em 1962, com cerca de 86.675 hectares de terra ocupados com cana, aumentando para 162.100 hectares em 1972 e 531.175 hectares em 1984.

A cana-de-açúcar contribuía com 1.085.668 hectares (21%) das terras regionais em 125 municípios da região nordeste do Estado de São Paulo em 1988, passando a 2.293.301 hectares (44%) em 2002/2003. As expansões ocorridas no intervalo de 15 anos fizeram com que municípios que já

cultivavam a cana atingissem 60% a 90% de suas áreas com essa cultura, restando atualmente pouca ou nenhuma área para expansão da cana-de-açúcar (CRISCUOLO et al., 2005).

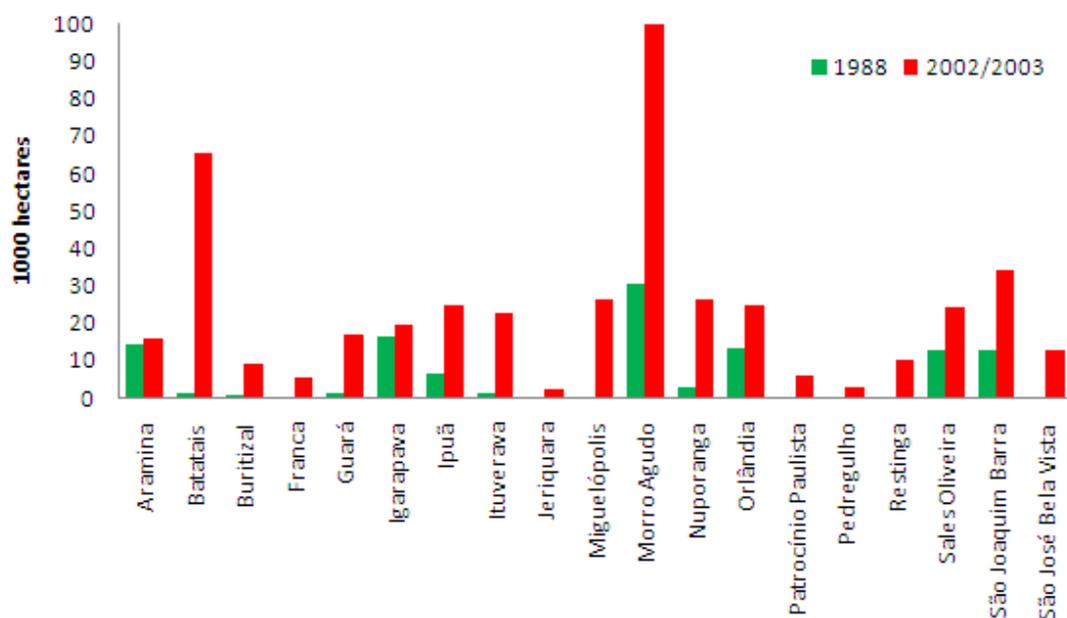
As Figuras 2, 3, 4, 5 e 6 comparam as áreas cultivadas com cana-de-açúcar (em hectares) nas Regiões Administrativas de Barretos, Franca, Ribeirão Preto, Central e Campinas, no período 1988 e 2002/2003, com base no estudo de Criscuolo et al. (2005). Para elaboração das figuras os municípios foram agrupados por região administrativa, de acordo com o Instituto Geográfico e Cartográfico (IGC, 2009), e com área de cultivo de cana acima de 500 hectares.

Figura 2 - Área com cultivo de cana (ha) na Região Administrativa de Barretos. Ano: 1988 e 2002/2003.



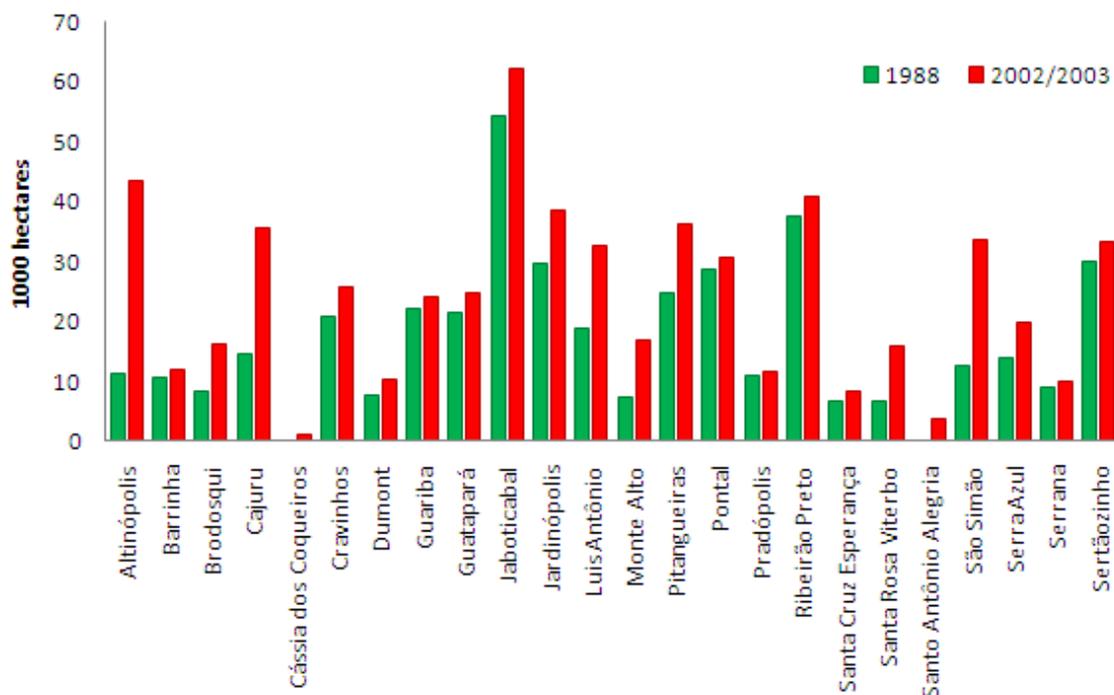
Fonte: CRISCUOLO et al, 2005 (adaptado).

Figura 3 - Área com cultivo de cana (ha) na Região Administrativa de Franca. Ano: 1988 e 2002/2003.



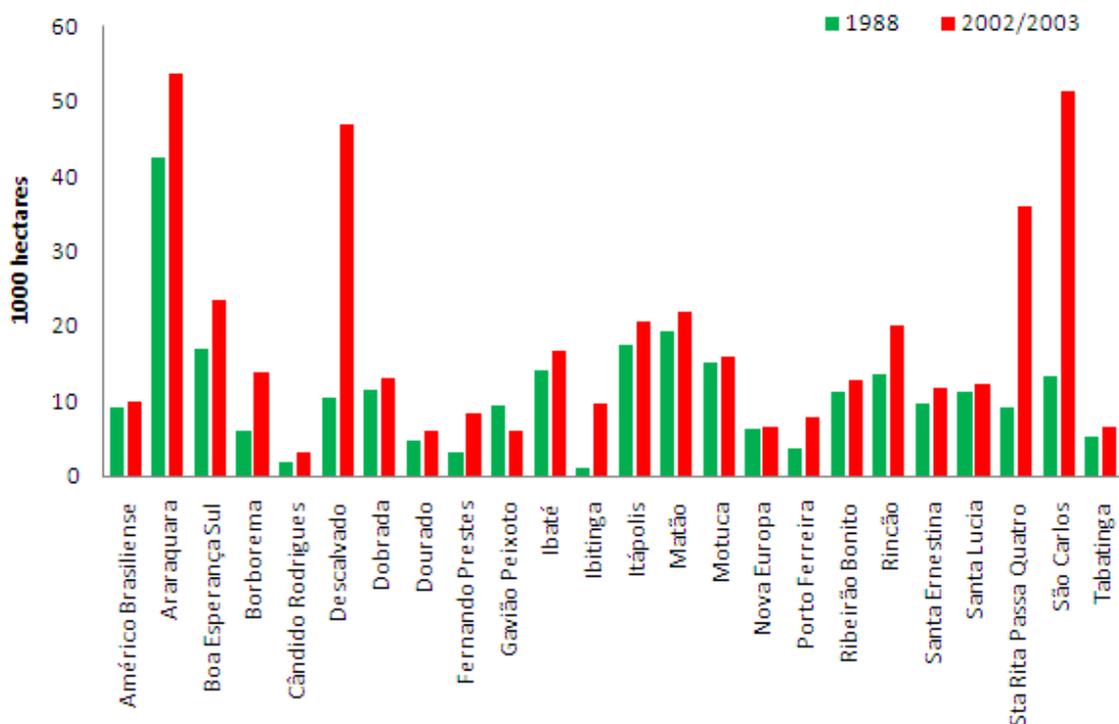
Fonte: CRISCUOLO et al, 2005 (adaptado).

Figura 4 - Área com cultivo de cana (ha) na Região Administrativa de Ribeirão Preto. Ano: 1988 e 2002/2003.



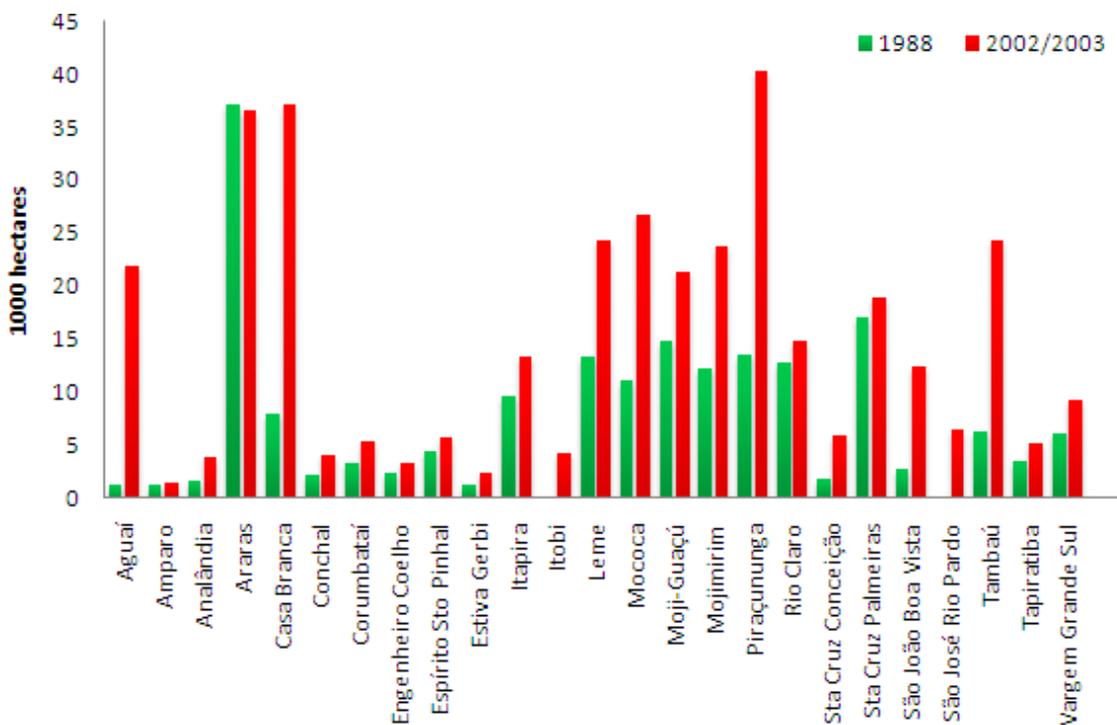
Fonte: CRISCUOLO et al, 2005 (adaptado).

Figura 5 - Área com cultivo de cana-de-açúcar (ha) na Região Administrativa Central. Ano: 1988 e 2002/2003.



Fonte: CRISCUOLO et al, 2005 (adaptado).

Figura 6 - Área com cultivo de cana-de-açúcar (ha) na Região Administrativa de Campinas. Ano: 1988 e 2002/2003.



Fonte: CRISCUOLO et al, 2005 (adaptado).

Dados recentes confirmam o firme crescimento da cana-de-açúcar e a redução da área de pastagem no Estado de São Paulo. Petti e Coelho (2008) observaram que a área plantada com cana cresceu 71% no estado, entre 2000 e 2007, e a região nordeste, cuja expansão encontra-se limitada pela disponibilidade de terras planas adequadas, mostrou expansão frente à redução de áreas de pastagem. A Tabela 5 mostra a área de ocupação do solo com cana-de-açúcar (em hectares) por região do Estado de São Paulo, no ano de 2000, 2005 e 2007, segundo a metodologia de regionalização que delimita as dinâmicas e tendências setoriais e regionais da agricultura descrita no estudo de Petti e Coelho (2008).

Tabela 5 - Área ocupada com cana-de-açúcar (ha) por região do Estado de São Paulo. Ano 2000, 2005 e 2007.

Região	Ano	2000	2005	2007
Oeste		280 036	512 552	816 254
Noroeste		1 474 499	1 857 336	2 350 034
Centro-Oeste		577 123	748 679	984 191
Nordeste		443 002	485 714	599 865
Centro-Sul		52 151	67 036	79 258
Litoral Sul Paulista		104	80	160
Metropolitana de São Paulo		225	94	90
Vale do Paraíba Paulista		1 560	1 785	1 722
Total do Estado		2 828 700	3 673 276	4 831 574

Fonte: PETTI; COELHO, 2008 (adaptado).

O contínuo melhoramento genético da cana permitiu que a colheita se estendesse dos 4 meses, prevalentes até a década de 60, para 8 a 9 meses como ocorre hoje. Para cada região e área existe uma variedade de cana mais indicada às suas necessidades e adaptada a determinados tipos de solo, sistemas de produção e colheita em diferentes épocas. Existem mais de 150 variedades no Estado de São Paulo (NORONHA; ORTIZ, 2006). O plantio ocorre: (1) de janeiro a março (sistema de ano e meio), (2) de outubro a novembro (sistema de ano) e (3) de abril a junho (plantio de outono), desde que haja disponibilidade de água e uso de matéria orgânica (SILVA, 2004). A colheita inicia-se em maio e em algumas unidades sucroalcooleiras em abril, prolongando-se até novembro, período em que a planta atinge o ponto de maturação (AGROBYTE, 2009). O Estado conta com 6 unidades produtoras de

açúcar, 65 de álcool e 149 mistas, cadastradas até 08 de fevereiro de 2010 (MAPA, 2010b).

5.1 Agrotóxicos aplicados na cultura agrícola representativa do Estado de São Paulo

Segundo dados do MAPA (2010a), 63 ingredientes ativos estão registrados no Brasil para uso no cultivo da cana-de-açúcar. A Tabela 6 mostra a relação desses ingredientes, o grupo químico e respectiva classe segundo o AGROFIT. Ressaltamos que vários ingredientes ativos são também registrados para outras culturas como, por exemplo, o 2,4-D que pode ser empregado nas culturas de arroz, aveia, café, centeio, cevada, milho, pastagens, soja, sorgo e trigo.

Com base em receituários agrônômicos emitidos para a região de Piracicaba, Chiquetti (2005) verificou que os ingredientes ativos mais comercializados no ano de 2001 foram: glifosato, MSMA, ametrina, diurom + hexazinona e tebutiurom. Nessa região, cerca de 70% das culturas é cana-de-açúcar. Pessoa et al. (2003) relataram o uso de diurom, tebutiurom, ametrina, simazina e atrazina na cultura da cana-de-açúcar na Microbacia do Córrego do Espreado (Municípios de Cravinhos, Ribeirão Preto e Serrana).

Armas et al. (2005) avaliaram o uso de agrotóxicos na cultura da cana-de-açúcar na região da sub-bacia do rio Corumbataí, no período de 2000 a 2003, encontrando 24 ingredientes ativos formulados isoladamente ou em misturas, totalizando 39 marcas comerciais. Os ingredientes ativos empregados foram: 2,4-D, acetocloro, ametrina, atrazina, azafenidina, clomazona, diurom, glifosato, halossulfurom, hexazinona, imazapique, imazapir, isoxaflutol, MCPA, metribuzim, MSMA, paraquate, pendimetalina, picloram, simazina, sulfentrazone, tebutiurom, trifloxissulfurom sódico e trifluralina. O consumo de glifosato representou 19,88% dos produtos utilizados, em seguida atrazina (14,53%), ametrina (14,39%), 2,4-D (10,63%), metribuzim (9,43%), diurom (7,87%) e acetocloro (7,82%). Os demais produtos responderam por menos de 15,45% do volume de agrotóxicos aplicados no período de 4 anos.

Tabela 6 - Relação de princípios ativos registrados no Brasil para uso na cultura da cana-de-açúcar. Ano 2010.

Nome comum	Grupo químico	Classe	Nome comum	Grupo químico	Classe
N-2'S-metilbutil-2-metilbutilamida	Amida	Feromônio sintético	Hexazinona	Triazinona	Herbicida
Acetato de (Z)-11-hexadecenila	Acetato insaturado	Feromônio sintético	Imazapique	Imidazolinona	Herbicida
Acetato de (Z)-7-dodecenila	Acetato insaturado	Feromônio sintético	Imazapir	Imidazolinona	Herbicida
Acetato de (Z)-9-tetradecenila	Acetato insaturado	Feromônio sintético	Imidacloprido	Neonicotinóide	Inseticida
2,4-D	Ácido ariloxialcanóico	Herbicida	Iodossulfurom-metílico	Sulfoniluréia	Herbicida
Acido giberélico	Giberelina	Regulador de crescimento	Isoxaflutol	Isoxazol	Herbicida
Acetocloro	Cloroacetanilida	Herbicida	MCPA ¹	Ácido ariloxialcanóico	Herbicida
Alacloro	Cloroacetanilida	Herbicida	MSMA ²	Organoarsênico	Herbicida
Aldicarbe	Metilcarbamato de oxima	Acaricida/Inseticida/Nematicida	Metribuzim	Triazinona	Herbicida
Ametrina	Triazina	Herbicida	Metarhizium anisopliae	Biológico	Inseticida microbiológico
Amicarbazona	Triazolinona	Herbicida	Metsulfurom-metílico	Sulfoniluréia	Herbicida
Asulam	Sulfanililcarbamato	Herbicida	Oxadiazona	Oxadiazolona	Herbicida
Atrazina	Triazina	Herbicida	Oxifluorfem	Éter difenílico	Herbicida
Bacillus thuringiensis	Biológico	Inseticida microbiológico	Pendimetalina	Dinitroanilina	Herbicida
Bifentrina	Piretróide	Inseticida/Acaricida/Formicida	Picloram	Ác.piridinocarboxílico	Herbicida
Carbofurano	Metilcarbamato de benzofuralina	Inset./Acaric./Formicida/Nematic.	Simazina	Triazina	Herbicida
Carfentrazone-etílica	Triazolona	Herbicida	S-metolacloro	Cloroacetanilida	Herbicida
Cianazina	Triazina	Herbicida	Sulfentrazone	Triazolona	Herbicida
Clomazona	Isoxazolidinona	Herbicida	Sulfometurom-metílico	Sulfoniluréia	Herbicida/Regulador de cresc.
Dicloreto de paraquate	Bipiridílio	Herbicida	Sulfosato	Glicina substituída	Herbicida
Diclosulam	Sulfoniluréia triazolopirimidina	Herbicida	Tebutiurum	Uréia	Herbicida
Diurum	Uréia	Herbicida	Terbufós	Organofosforado	Inseticida/Nematicida
Endossulfam	Ciclodienoclorado	Inseticida	Tiametoxam	Neonicotinóide	Inseticida
Etefom	Etileno (precursor de)	Regulador de crescimento	Tiazopir	Ác. piridinocarboxílico	Herbicida
Etiprole	Fenilpirazol	Inseticida	Triadimefom	Triazol	Fungicida
Etoxisulfurom	Sulfoniluréia	Inseticida	Triadimenol	Triazol	Fungicida
Fipronil	Pirazol	Cupinicida/Formicida/Inseticida	Triclorfom	Organofosforado	Acaricida/Inseticida
Flazassulfurom	Sulfoniluréia	Herbicida	Trifloxissulfurom-sódico	Sulfoniluréia	Herbicida
Fluazifope-P-butílico	Ác. ariloxifenoxipropiônico	Herbicida	Triflumurom	Benzoiluréia	Inseticida
Glifosato	Glicina substituída	Herbicida	Trifluralina	Dinitroanilina	Herbicida
Glifosato-sal-de-isopropilamina	Glicina substituída	Herbicida	Trinexapaque-etílico	Ác. dioxociclohexanocarb.	Regulador de crescimento
Halossulfurom-metílico	Sulfoniluréia	Herbicida			

Fonte: MAPA,2010a.

Nota: ¹ (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid; ² Sodium hydrogen methylarsonate

Dados da Secretaria da Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo indicavam o registro de 63 ingredientes ativos formulados em 173 marcas comerciais para a cultura da cana-de-açúcar em 2003, distribuídas em 132 herbicidas (40 i.a.), 29 inseticidas (15 i.a.), 5 fungicidas (4 i.a.), 5 reguladores de crescimento (2 i.a.), 1 feromônio e 1 adjuvante (ARMAS et al., 2005). Miller, Resende e Medeiros (1995) apontam que a utilização de herbicidas na lavoura de cana é uma prática determinada ou condicionada por situações particulares de cada unidade produtora. Estas condições podem estar ligadas às alternativas de plantio de lavouras de rotação, disponibilidade de máquinas para aplicação, disponibilidade de produtos, etc.

A tabela 7 mostra a relação de ingredientes ativos empregados no cultivo da cana-de-açúcar na sub-bacia do rio Corumbataí, fundamentada no estudo de Armas et al. (2005). O número do Chemical Abstrat Service (CAS), a fórmula bruta e o grupo químico seguem as Monografias de Produtos Agrotóxicos da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2010).

Tabela 7 - Ingredientes ativos empregados no cultivo da cana-de-açúcar na sub-bacia do rio Corumbataí. Período: 2000-2003.

Ingrediente ativo	N.º CAS	Fórmula bruta	Grupo químico
2,4-D	94-75-7	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	Ácido ariloxialcanóico
Acetocloro	34256-82-1	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	Cloroacetanilida
Ametrina	834-12-8	C ₉ H ₁₇ N ₅ S	Triazina
Atrazina	1912-24-9	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	Triazina
Azafenidina	68049-83-2	C ₁₅ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₂	Triazolona
Clomazona	81777-89-1	C ₁₂ H ₁₄ ClNO ₂	Isoxazolidinona
Diuron	330-54-1	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	Uréia
Glifosato	1071-83-6	C ₃ H ₈ NO ₅ P	Glicina substituída
Halossulfurom	135397-30-7	C ₁₂ H ₁₃ ClN ₆ O ₇ S	Sulfoniluréia
Hexazinona	51235-04-2	C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O ₂	Triazinona
Imazapique	104098-48-8	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₃	Imidazolinona
Imazapir	81334-34-1	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₃	Imidazolinona
Isoxaflutol	141112-29-0	C ₁₅ H ₁₂ F ₃ NO ₄ S	Isoxazol
MCPA	94-74-6	C ₉ H ₉ ClO ₃	Ácido ariloxialcanóico
Metribuzim	21087-64-9	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS	Triazinona
MSMA	2163-80-6	CH ₄ AsNaO ₃	Organoarsênico
Paraquate	4685-14-7	C ₁₂ H ₁₄ N ₂	Bipiridílio
Pendimetalina	40487-42-1	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	Dinitroanilina
Picloram	1918-02-1	C ₆ H ₃ Cl ₃ N ₂ O ₂	Ácido piridinocarboxílico
Simazina	122-34-9	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	Triazina
Sulfentrazone	122836-35-5	C ₁₁ H ₁₀ Cl ₂ F ₂ N ₄ O ₃ S	Triazolona
Tebutiurum	34014-18-1	C ₉ H ₁₆ N ₄ OS	Uréia
Trifloxissulfurom- sódico	199119-58-9	C ₁₄ H ₁₃ F ₃ NaN ₅ O ₆ S	Sulfoniluréia
Trifluralina	1582-09-8	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	Dinitroanilina

Fonte: ARMAS et al.,2005 (adaptado).

Com base no levantamento dos agrotóxicos empregados nas culturas paulistas, selecionou-se a classe dos herbicidas como a mais aplicada no cultivo da cana no Estado de São Paulo e os ingredientes ativos listados na Tabela 7 como os de interesse para o presente estudo, substituindo os herbicidas halossulfurom e paraquate por halossulfurom-metílico (CAS 100784-20-1, Fórmula $C_{13}H_{15}ClN_6O_7S$) e dicloreto de paraquate (CAS 1910-42-5, Fórmula $C_{12}H_{14}Cl_2N_2$), respectivamente, uma vez que os dois primeiros não constam no AGROFIT. Em relação a azafenidina, em 2006 a ANVISA excluiu o herbicida das Monografias de Produtos Agrotóxicos, portanto, atualmente o herbicida não possui autorização de uso no Brasil.

6 OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS EM RECURSOS HÍDRICOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

Vários processos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos determinam o comportamento de um agrotóxico após sua aplicação. O seu destino no ambiente é governado por processos de retenção, transformação, transporte e por interações desses processos (SPADOTTO et al., 2004). Calcula-se que somente 0,1% dos herbicidas aplicados atingem o alvo específico enquanto os restantes 99,9% têm potencial para se mover em diferentes compartimentos ambientais, tais como solo e água (UETA; SHUHAMA; CERDEIRA, 2001).

As características do solo interferem de maneira direta e indireta no comportamento dos agrotóxicos no solo. A quantidade de matéria orgânica, a textura e a estrutura, que resultam na porosidade de um solo, são fatores de extrema importância na determinação do comportamento dos agentes contaminantes no ambiente (FILIZOLA et al., 2002). No ambiente aquático, além da hidrólise e da fotólise, os agrotóxicos podem também sofrer a degradação biológica, bioacumulação ou biomagnificação, diferenciando apenas os microrganismos nesse ambiente em relação àqueles presentes no solo (SPADOTTO et al., 2004).

O monitoramento de resíduos de herbicidas na água do rio Corumbataí e tributários, realizado por Armas et al. (2007) entre 2004 e 2005, detectou herbicidas dos grupos químicos das triazinas (ametrina, atrazina e simazina), das triazinonas (hexazinona), das isoxazolidinonas (clomazona) e da glicina

substituída (glifosato). As concentrações para as triazinas variaram de 0,7-2,9 µg/L para ametrina, 0,6-2,7 µg/L para atrazina e 0,3-0,6 µg/L para simazina.

Monteiro, Armas e Queiroz (2008) analisaram vários herbicidas em amostras de água do rio Corumbataí e principais afluentes, e verificaram que a frequência de detecção e a concentração dos herbicidas foram maiores no início das chuvas intensas, entre 2004 e 2005. Com base nesse estudo elaborou-se a Tabela 8 com a frequência (%) e a faixa da concentração dos herbicidas (em µg/L) detectados em amostras de água da sub-bacia do rio Corumbataí e afluentes. Observa-se que o herbicida ametrina foi detectado em 31 amostras (96,87%) das 32 analisadas, com valores acima do Limite de Quantificação (LQ) e concentração entre 0,70 e 22,15 µg/L.

Tabela 8 - Frequência (%) e faixa de concentração (µg/L) de herbicidas detectados na água da sub-bacia do rio Corumbataí. Período: 2004-2005.

Herbicida	ND	< LQ	> LQ	Faixa de concentração
Ametrina (n = 32)		3,13	96,87	0,70-22,15
Atrazina (n = 32)		6,25	93,75	0,60-3,87
AMPA (n = 32)	37,50	15,62	46,88	0,04-0,16
Clomazona (n = 32)	6,25	12,50	81,25	0,14-0,73
Glifosato (n = 56)	32,14	50,00	17,86	0,04-0,30
Hexazinona (n = 24)	33,33	29,17	37,50	0,02-0,50
Metribuzim (n = 16)	31,25	18,75	50,00	0,11-0,21
Picloram (n = 24)	16,66	-	83,34	0,02-1,44
Propanil (n = 24)	4,17	37,50	58,33	0,04-0,72
Simazina (n = 32)	6,25	9,37	84,38	0,10-2,12
Sulfentazona (n = 8)	75,00	12,50	12,50	0,10
Tebutiurum (n = 24)	8,33	20,83	70,84	0,01-0,32

Fonte: MONTEIRO; ARMAS; QUEIROZ, 2008 (adaptado).

Nota: n = número de amostras; ND = não detectado; < = menor que ; > = maior que; LQ = Limite de Quantificação

Cerdeira et al. (2005) analisaram o herbicida atrazina na água superficial do Córrego Espreado (região de Ribeirão Preto), no período de novembro de 2000 a junho de 2002, e detectaram concentrações entre 0,04 µg/L e 0,09 µg/L. Das amostras de água subterrânea de diferentes poços da prefeitura de Ribeirão Preto, coletadas nos meses de novembro, fevereiro, abril e junho de 2000, 2001 e 2002, apenas uma apresentou atrazina (0,03 µg/L).

6.1 Destino ambiental dos agrotóxicos

Vários métodos foram desenvolvidos para o estudo e previsão do comportamento e destino ambiental de agrotóxicos, desde o uso de parâmetros pré-estabelecidos até modelos matemáticos complexos (SPADOTTO et al., 2004). Técnicas de triagem e índices para avaliar a lixiviação dessas substâncias têm sido propostas como estágio inicial para indicar o potencial impacto dessas substâncias no ambiente, podendo ser aplicados em avaliações de risco de contaminação da água subterrânea por agrotóxicos. Essas técnicas são baseadas em propriedades físico-químicas com o auxílio de cálculos simples ou de gráficos (LOURENCETTI et al., 2005) e contemplam, isoladamente ou em conjunto, parâmetros que influenciam no transporte da molécula do solo para a água subterrânea, como propriedades da substância, condições ambientais, características da paisagem e práticas de manejo (RIBEIRO et al., 2007).

Lourencetti et al. (2005) citam os seguintes métodos para a previsão de lixiviação de agrotóxicos: os critérios de *screening* da USEPA, o Fator de Retardamento RF (*Retardation Factor*), o Fator de Atenuação AF (*Attenuation Factor*), o Índice GUS (*Groundwater Ubiquity Score*), o LIX (*Leaching Index*) e o modelo TLPI (*Temperature Leaching Potential Index*). A ausência de dados dos agrotóxicos e metabólitos e estudos de efeitos combinados (aditivos, sinérgicos ou antagônicos) são apontados por esses autores como limitações dos métodos. Embora os modelos não reflitam exatamente a realidade, os mesmos são ferramentas valiosas para avaliações simplificadas do comportamento dos agrotóxicos no ambiente.

Pessoa et al. (2007) investigaram o potencial de contaminação das águas superficiais e subterrâneas por ingredientes ativos presentes na formulação de 450 produtos comerciais registrados no Brasil. Foram avaliados 145 i.a. pelo índice de GUS e 142 pelo método de Goss. O índice de GUS avalia o potencial de lixiviação de agrotóxicos para a água subterrânea e o método de Goss o potencial de transporte para a água superficial e subterrânea, associado ao sedimento ou dissolvido em água. A avaliação do índice de GUS para os 145 ingredientes ativos indicou que 82 não apresentam potencial de lixiviação para a água, 22 encontram-se na faixa de transição e 41

apresentam potencial para contaminação. A avaliação dos 142 i.a. pelo método de Goss mostrou que 28 possuem alto potencial de transporte para água associado a sedimentos, 49 baixo potencial e 65 médio potencial; na avaliação do potencial de transporte dissolvido em água, 53 i.a. mostram alto potencial, 62 médio potencial e 27 baixo potencial.

As Tabelas 9 e 10 mostram o resultado para o potencial de transporte de alguns ingredientes ativos selecionados no presente estudo como os mais empregados na cultura da cana-de-açúcar no Estado de São Paulo, tomando como base o estudo de Pessoa et al. (2007). Os herbicidas dicloreto de paraquate, halossulfurom-metílico, imazapique, isoxaflutol, MCPA, sulfentrazona e trifloxissulfurom-sódico foram excluídos das tabelas uma vez que esses herbicidas não foram avaliados no estudo de Pessoa e colaboradores. As tabelas mostram um panorama geral do potencial de contaminação dos ingredientes, avaliados por modelos matemáticos, não representando, porém, o potencial de contaminação para os solos paulistas.

Tabela 9. Potencial de transporte de ingredientes ativos para a água superficial e subterrânea.

Associado ao sedimento			Dissolvido em água	
Alto	Médio	Baixo	Alto	Médio
Glifosato	Ametrina	2,4-D	Ametrina	2,4-D
Pendimetalina	Atrazina	Acetocloro	Atrazina	Acetocloro
Trifluralina	Diurrom	Clomazona	Diurrom	Clomazona
	Hexazinona	Metribuzim	Glifosato	Pendimetalina
	Imazapir		Hexazinona	Trifluralina
	Picloram		Imazapir	
	Simazina		Metribuzim	
	Tebutiurrom		Picloram	
			Simazina	
			Tebutiurrom	

Fonte: PESSOA et al.,2007 (adaptado).

Tabela 10. Potencial de lixiviação de ingredientes ativos para a água subterrânea.

Provável lixiviação	Zona de transição	Não sofre lixiviação
Acetocloro	2,4-D	Glifosato
Ametrina	Clomazona	MSMA
Atrazina	Diurrom	Trifluralina
Hexazinona	Imazapir	Pendimetalina
Metribuzim		
Picloram		
Simazina		
Tebutiurrom		

Fonte: PESSOA et al.,2007 (adaptado).

Lourencetti et al. (2005) compararam 9 agrotóxicos empregados no cultivo da cana-de-açúcar (2,4-D, alacloro, atrazina, clomazona, fluazifope-p-butílico, metribuzim, picloram, simazina e trifluralina) por meio de 6 métodos (RF, AF, TLPI, GUS, LIX e *screening* da USEPA) utilizados para avaliar o potencial de lixiviação e a possibilidade de contaminação da água subterrânea por agrotóxicos. A comparação indicou que o potencial de lixiviação fornecido pelos métodos não foram concordantes para alguns herbicidas, entretanto a classificação de potencial de lixiviação mostrou-se muito semelhante para todos os produtos. A Tabela 11 mostra o resultado da comparação entre os diferentes métodos.

Tabela 11 - Comparação do potencial de lixiviação e adsorção de herbicidas, avaliados por diferentes métodos.

Herbicida	Método	USEPA	GUS	LIX	RF		AF		TLPI	
					TRDL	TONQ	TRDL	TONQ	TRDL	TONQ
2,4-D		PL	ZT	PL	B	B	N	N	MB	MB
Alacloro		PL	ZT	ZT	A	A	N	N	B	MB
Atrazina		PL	PL	PL	A	A	B	N	A	B
Clomazona		PL	ZT	ZT	A	MA	N	N	MB	MB
Fluazifope-P-butílico		I	N	N	MA	MA	N	N	MB	MB
Metribuzim		PL	PL	PL	M	A	B	N	MD	B
Picloram		I	N	N	MA	MA	N	N	MB	MB
Simazina		I	PL	PL	A	A	B	N	MD	B
Trifluralina		MI	N	N	MA	MA	N	N	MB	MB

Fonte: LOURENCETTI et al., 2005 (adaptado).

Nota: PL = potencial de lixiviação; ZT = zona de transição; N = nulo; I = inconclusivo; MI = mínimo; MB = muito baixo; B = baixo; M = médio; A = alto; MA = muito alto; TDRL = latossolo vermelho distrófico; TONQ = neossolo quartarêncio órtico

Luiz, Neves e Dynia (2004) avaliaram o risco de contaminação das águas subterrâneas por atividade agrícola, na Região Metropolitana de Campinas, e concluíram que o principal potencial de contaminação estava relacionado ao uso de herbicidas a base de tebutiurom, na cultura da cana-de-açúcar, nos municípios de Cosmópolis e Santa Bárbara d'Oeste. O segundo nível de risco foi para os produtos a base de metamidofós e acefato, usados em batata e tomate, e a base de ametrina empregados na cultura do milho, em Monte Mor e Campinas; no mesmo nível estavam os produtos a base de metamidofós e acefato usados no tomate em Sumaré; produtos a base de diurom, clomazona e ametrina empregados na cana-de-açúcar em Cosmópolis

e Santa Bárbara d'Oeste; e, os produtos a base de diurom e ametrina na cultura de citros em Artur Nogueira e Engenheiro Coelho.

Existem incertezas inerentes aos modelos de representação do ambiente, pois diferentes locais apresentam variações no tipo de solo, clima, cultura e outros fatores que, em muitos casos, não são considerados pelos modelos. Além disso, a ocorrência de determinado agrotóxico em água subterrânea depende também da vulnerabilidade natural do aquífero e da quantidade do produto aplicado, bem como do seu potencial de lixiviação (LOURENCETTI et al., 2005). Frequentemente os dados das propriedades físico-químicas dos agrotóxicos são determinados pelos fabricantes nos países onde são desenvolvidos, sendo as condições ambientais, muitas vezes, distintas do local onde os modelos são aplicados (RIBEIRO et al., 2007).

A análise comparativa de índices e modelos torna-se restrita devido a variação dos valores das propriedades físico-químicas das substâncias e ausência de dados na literatura sobre diversos ingredientes ativos. Não existem investigações sobre os metabólitos de muitos ingredientes ativos, que podem apresentar maior probabilidade de contaminação ambiental e toxicidade menor ou maior que o composto inicial. Outra limitação no uso dos modelos é o enfoque apenas das substâncias individuais. A aplicação agrícola de agrotóxicos é, com frequência, realizada utilizando-se misturas, podendo acarretar mudança no comportamento da molécula no ambiente (LOURENCETTI et al., 2005).

Laabs et al (2002) recomendam estudos de lixiviação e pesquisas de contaminação da água subterrânea nas regiões agrícolas dos trópicos para estabelecer uma lista de contaminantes prioritários para esse clima, além da necessidade de comprovação se a lixiviação dessas substâncias em solos sob condições tropicais geralmente é reduzida em comparação com regiões temperadas. A alta radiação solar e evaporação, que favorecem a degradação e volatilização de moléculas, podem reduzir a meia-vida de compostos no solo em relação aos dados médios encontrados na literatura (FILIZOLA et al., 2002).

Buscou-se por meio dos vários métodos de avaliação da lixiviação de agrotóxicos verificar quais os herbicidas que apresentam potencial para contaminação das águas, porém em função do uso de diferentes bases de

dados no cálculo dos índices/modelos e, conseqüentemente, diferenças no potencial de lixiviação dos ingredientes ativos, os resultados dos modelos não foram considerados no presente estudo. Entretanto, esses modelos/índices podem ser utilizados para priorizar compostos em estudos de monitoramento ambiental.

7 CLASSIFICAÇÃO TOXICOLÓGICA E POTENCIAL DE PERICULOSIDADE AMBIENTAL DOS AGROTÓXICOS

A decomposição química, a fotodecomposição e a degradação biológica são processos pelos quais os agrotóxicos são transformados em outros compostos, podendo essa transformação ser completa ou não. Assim, por meio dos processos de transformação, os agrotóxicos podem resultar em compostos com persistência e toxicidade maiores ou menores que a molécula original (SPADOTTO, 2006).

Existem outros fatores que podem influenciar a transformação dos agrotóxicos, e entre eles estão o tipo de formulação, os solventes utilizados e os surfactantes. Os agrotóxicos em formulações granuladas, por exemplo, geralmente são mais persistentes que os concentrados emulsionáveis e outros. Os solventes, emulsificantes, estabilizantes, espalhantes e algumas impurezas da síntese do ingrediente ativo são capazes de afetar a microbiota do solo (SILVA, 2004). Outro fato é a inclusão de adjuvantes, substâncias utilizadas para assegurar ou potencializar a eficiência do produto, na formulação dos herbicidas. O objetivo dessa inclusão pode ser, por exemplo, a redução da formação de espuma, o aumento do espalhamento da gota e da absorção ou a redução da deriva (MOURA; FRANCO; MATALLO, 2008).

O *produto formulado* é o agrotóxico ou afim obtido a partir de produto técnico ou de pré-mistura, por intermédio de processo físico, ou diretamente de matérias-primas por meio de processos físicos, químicos ou biológicos. O *produto técnico* é obtido diretamente de matérias-primas por processo químico, físico ou biológico, destinado à obtenção de produtos formulados ou de pré-misturas, e cuja composição contenha teor definido de ingrediente ativo e impurezas, podendo conter estabilizantes e produtos relacionados, tais como isômeros (BRASIL, 2002).

A avaliação de risco e a avaliação da periculosidade ambiental de um novo produto são procedimentos de ação preventiva e indispensáveis na estimativa de impacto ambiental, utilizados por órgãos competentes antes da comercialização e do uso dos agrotóxicos. Esses procedimentos são necessários para garantir que os produtos aprovados, se aplicados de forma adequada e de acordo com as especificações técnicas e de eficiência de uso, apresentem riscos mínimos, tecnicamente justificáveis e aceitáveis para o ambiente (ZAGATTO, 2008).

O propósito básico de classificar os agrotóxicos é distinguir entre os de maior e os de menor periculosidade. Isto se aplica para os aspectos toxicológicos e ambientais. A classificação toxicológica de um agrotóxico é definida por experimentos com animais e outros procedimentos de laboratório, principalmente pela dose letal 50 aguda (DL_{50}) dos produtos, embora outros indicadores relacionados a danos na córnea, lesões na pele e concentração letal 50 inalatória (CL_{50}) para ratos também possam determinar a classificação de um produto (GARCIA, 2001). Não é necessário que todos os dados toxicológicos estejam na mesma classe. A classificação é definida pelo dado mais agravante, ou seja, aquele que por seu valor determinar enquadramento na classe de maior toxicidade (GARCIA; BUSSACOS; FISCHER, 2005).

Os agrotóxicos são também avaliados pelo potencial de periculosidade ambiental (PPA). O objetivo principal do uso do PPA, com sistema de ponderações, é classificar os produtos e, por meio dessa classificação, comparar o potencial ecotoxicológico das diferentes substâncias químicas (ZAGATTO, 2008). O PPA pode ser determinado com base em estudos de mobilidade e persistência em solos, testes de toxicidade aguda e crônica com diferentes organismos não-alvos (microrganismos, minhocas, algas, peixes, abelhas, aves e mamíferos), além de estudos de bioconcentração em peixes e do potencial mutagênico, teratogênico e carcinogênico do produto (CANTOS et al., 2008). Em função dos resultados de cada parâmetro é feita uma classificação e dada uma ponderação (fator) para cada classe. O somatório desses fatores permite estabelecer a classificação final do produto (ZAGATTO, 2008).

Assim, os agrotóxicos são classificados quanto a sua periculosidade ambiental em: Classe I – produto altamente perigoso, Classe II – produto muito

perigoso, Classe III – produto perigoso e Classe IV – produto pouco perigoso. Em relação à classificação toxicológica, são 4 classes: classe I – produto extremamente tóxico, classe II – produto altamente tóxico, classe III – produto medianamente tóxico e classe IV – produto pouco tóxico.

A ANVISA é o órgão responsável no âmbito do Ministério da Saúde para avaliar a toxicidade dos agrotóxicos e seus impactos à saúde humana. Compete à Gerência Geral de Toxicologia (GGTOX), da ANVISA, avaliar toxicologicamente os ingredientes ativos destinados ao uso agrícola, emitindo parecer favorável ou desfavorável à concessão do registro pelo Ministério da Agricultura. Com o surgimento de indícios da ocorrência de riscos que desaconselham o uso do produto registrado, ou quando o país for alertado nesse sentido por organizações internacionais responsáveis pela saúde, alimentação ou ambiente, ou mesmo quando existirem restrições ou banimento em outros países, a ANVISA analisa os estudos toxicológicos sobre o ingrediente ativo utilizado na produção de agrotóxicos e, em conjunto com o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente (IBAMA) e o MAPA, reavalia o registro do produto. Após consulta pública, a ANVISA pode recomendar a proibição, restrição ou banimento do agrotóxico, uma vez que o registro do agrotóxico é de competência do MAPA.

Garcia, Bussacos e Fischer (2005) afirmam que é preciso dar o devido valor à finalidade precípua da classificação toxicológica. Isso significa permitir a definição legal das implicações de ordem técnica, administrativa e econômica correspondentes a cada classe toxicológica. Segundo esses autores, a classificação poderia, por exemplo, influenciar a distribuição dos agrotóxicos, fazendo com que produtos de maior periculosidade sofram restrições de uso, conforme recomendam a Organização Mundial da Saúde (OMS), a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA).

Em relação ao PPA, Zagatto (2008) considera que o PPA apenas classifica os produtos quanto às suas potencialidades ecotoxicológicas e não leva em consideração a concentração esperada do produto no ambiente. Além disso, a classificação resultante de pontuações, embora permita comparar os diferentes produtos, não tem nenhum significado ecológico e de risco aos organismos aquáticos. Para o autor, alguns pesquisadores enfatizam que o

PPA não tem significado científico justificável de uso e tem sido utilizado erroneamente como substituto dos procedimentos de avaliação de risco ambiental.

Dos 23 ingredientes ativos selecionados no presente estudo como os mais empregados na cultura da cana-de-açúcar no Estado de São Paulo, 5 são classificados como extremamente tóxicos (2,4-D, dicloreto de paraquate, imazapir, picloram e sulfentrazone), 4 altamente tóxicos (imazapique, MSMA, tebutiuram e trifloxissulfurom-sódico), 12 medianamente tóxicos (acetocloro, ametrina, atrazina, clomazona, diurom, hexazinona, isoxaflutol, MCPA, metribuzim, pendimetalina, simazina e trifluralina) e 2 pouco tóxicos (glifosato e halossulfurom-metílico), conforme as Monografias da ANVISA.

7.1 Limites para agrotóxicos na água de consumo humano

No Brasil, a primeira legislação definindo o padrão de potabilidade foi a Portaria nº 56/BSB, publicada em 1977. Em 1986, com base na primeira edição dos Guias para a Qualidade da Água para Consumo Humano da OMS, datada de 1984/1985, a Portaria 56 foi revista e em 10 de janeiro de 1990 foi publicada a Portaria nº 36/GM. Posteriormente, em 1993, a OMS publicou a segunda edição de seus guias, suscitando o processo de discussão a respeito da revisão da legislação brasileira, resultando na publicação da Portaria MS nº 1469 em dezembro de 2000, republicada com pequenas alterações em março de 2004 como Portaria MS nº 518, hoje vigente (HELLER et al., 2005). A primeira legislação brasileira para a água subterrânea data de 2008, com a publicação da Resolução CONAMA nº 396 (BRASIL, 2008) que dispõe sobre a classificação das águas subterrâneas e estabelece padrões (valores máximos permitidos) para cada uso das águas considerado preponderante, isto é, consumo humano, dessedentação de animais, irrigação e recreação.

Os limites máximos de exposição da população humana a uma substância química, os quais provavelmente não resultarão em efeitos adversos à saúde, são definidos como valores de referência (*Reference dose* – RfD) ou ingestão diária tolerável – IDT (*Tolerable Daily Intake* – TDI) e são resultantes da extrapolação de dados obtidos na avaliação da toxicidade das

substâncias químicas por meio de bioensaios e/ou estudos epidemiológicos (UMBUZEIRO et al., 2008).

Para efeitos não carcinogênicos assume-se que existe uma dose abaixo da qual determinado efeito não é observado, denominada dose de nenhum efeito adverso observado (*No Observed Adverse Effect Level* - NOAEL). Quando o estudo experimental não permite estimar o NOAEL pode-se utilizar a dose mais baixa para a qual há indicação estatística ou biológica significativa de aumento da incidência ou da severidade de um ou mais efeitos adversos para o indivíduo ou grupo exposto, denominada menor dose de efeito adverso (*Lowest Observed Effect Level* - LOAEL). O NOAEL ou o LOAEL é dividido por um fator de incerteza (*Uncertainty Factor* – UF) para refletir incertezas por extrapolar dados de estudos com animais para o ser humano e pela variabilidade entre os membros da população. Os fatores de incerteza variam de 100 a 1000, dependendo da confiabilidade e interpretação dos dados toxicológicos disponíveis da substância (UMBUZEIRO et al., 2008). A divisão do NOAEL ou LOAEL pelo UF (IDT/RfD = NOAEL/UF) resulta na RfD ou na IDT.

A IDT expressa a quantidade de determinada substância presente nos alimentos ou na água potável, em função da massa corporal (mg/kg ou µg/kg), que pode ser ingerida, diariamente, ao longo de toda a vida sem risco considerável à saúde (FERNANDES NETO; SARCINELLI, 2009).

Para as substâncias químicas que apresentam uma dose abaixo da qual não ocorrem efeitos adversos, valores máximos ou critérios, baseados na IDT ou na RfD, podem ser derivados por meio da equação:

$$\text{Critério} = \frac{(\text{IDT} \times \text{PC} \times \text{P})}{\text{C}}$$

onde,

IDT = ingestão diária aceitável

PC = peso corpóreo (kg)

P = fração da IDT alocada para a água de beber

C = consumo diário de água de beber (L/dia)

Segundo a OMS (2008) um *critério* representa a concentração de uma substância química que não apresenta risco significativo à saúde dos

consumidores durante o tempo de consumo. Desvios de curto prazo acima dos critérios não significam, necessariamente, que a água é imprópria para o consumo humano; a quantidade da substância e a duração do desvio que não afetam a saúde pública dependem da substância envolvida. Embora os critérios descrevam uma qualidade da água que é aceitável para consumo humano ao longo da vida, a derivação desses critérios não implica que a qualidade da água potável pode ser degradada na concentração recomendada.

Em geral, a água potável não é a única fonte de exposição humana aos produtos químicos para os quais os critérios são derivados. Em muitos casos, a ingestão de contaminantes químicos pela água potável é menor que por outras fontes, como alimento, ar e produtos de consumo. Assim, deve-se considerar a proporção da ingestão diária total que pode ser atribuída às diferentes fontes no desenvolvimento de critérios e estratégias de gerenciamento de riscos. Os dados da proporção (alocação) da ingestão diária total normalmente ingerida pela água potável (baseada nos níveis médios no alimento, água potável e ar) ou ingestão estimada baseada nas propriedades físicas e químicas das substâncias de interesse devem ser usados na derivação de critérios. Esta abordagem assegura que a ingestão diária total por todas as fontes (incluindo a água de beber contendo concentrações da substância química próximas ou igual ao critério) não exceda a IDT (UMBUZEIRO et al., 2010).

Quando informações adequadas da exposição pelo alimento e água não estão disponíveis, são aplicados fatores de alocação que representam a contribuição provável da água para ingestão diária total para várias substâncias químicas. Na falta de dados de exposição adequados, a alocação normal da ingestão diária total para a água potável é 20%, que reflete um nível de exposição razoável baseado na ampla experiência, sendo ainda protetor. Em circunstâncias em que a exposição pelo alimento é muito baixa, como os produtos secundários de desinfecção, a fração de alocação pode chegar a 80%, que ainda permite a exposição por outras fontes. No caso de determinados agrotóxicos, cujos resíduos provavelmente podem ser encontrados em alimentos aos quais a exposição será significativa, a fração alocada para a água pode ser 1% (UMBUZEIRO et al., 2010).

Os critérios para compostos considerados carcinogênicos genotóxicos normalmente são determinados por modelamento matemático e representam,

de modo conservador, as concentrações na água de beber associadas a um risco de câncer estimado de 10^{-5} (um caso adicional de cancer por 100 000 pessoas da população que ingere água contendo a substância na concentração do critério durante 70 anos) e são calculados a partir do *slope factor*. Assim, segundo Kuno et al. (2010), o critério para substância carcinogênica genotóxica pode ser estimado pelo algoritmo de cálculo:

$$\text{Critério} = R \times PC / (q \times C)$$

onde,

R = risco individual

PC = peso corpóreo (kg)

q = *slope factor* (mg/kg.dia)

C = consumo diário de água de beber (L/dia)

A OMS (WHO, 2008) propõe um critério provisório nos casos em que a concentração associada com um excesso de risco de câncer de 10^{-5} não pode ser alcançada por razões analíticas ou tecnologia de tratamento, e enfatiza que os critérios para substâncias carcinogênicas são computados por modelos matemáticos hipotéticos, que não podem ser verificados experimentalmente, e devem ser interpretados de forma diferente dos valores baseados na IDT devido à falta de precisão dos modelos.

A Tabela 12 apresenta os padrões de potabilidade do Brasil (BRASIL, 2004; 2008), Estados Unidos (USEPA, 2009a), Nova Zelândia (NZMH, 2008) e estado americano de Maine (EOHP, 2008), e os valores orientadores da OMS (WHO, 2008), Canadá (HC, 2008) e Austrália (NHMRC, 2004, 2009) para agrotóxicos na água de consumo humano, de acordo com os herbicidas selecionados no presente estudo como os mais aplicados na canavicultura paulista.

Não foram encontradas legislações para os herbicidas clomazona, halossulfurom-metílico, imazapique, isoxaflutol, MSMA e trifloxissulfurom-sódico nas bases de dados pesquisadas. Em setembro de 2009, a USEPA anunciou o cancelamento de todos os usos de produtos a base de arsênio orgânico, incluindo o herbicida MSMA, nos Estados Unidos. Desde 2009 a venda e distribuição de estoques de produtos a base de MSMA está proibida para quase todos os usos, exceção ao cultivo de algodão e aplicação em

campos de golfe, rodovias e cultivo de gramíneas, e após 2013 esses usos estarão proibidos, exceto o cultivo de algodão. Segundo a USEPA (2009b) estudos mostram que esses agrotóxicos se convertem em formas mais tóxicas (arsênio inorgânico) após aplicação no solo e contaminam a água por meio do escoamento. Dados sobre o uso desses produtos na cultura de algodão indicam que não foram detectados resíduos de arsênio inorgânico na carne e leite de animais alimentados com subprodutos cultivados em campos tratados com MSMA, ou em cultura rotativa de grãos em área de algodão tratado com esse herbicida. Além disso, não existe herbicida alternativo registrado para o controle de plantas daninhas em área de cultivo de algodão.

Tabela 12 - Valores orientadores e padrões de herbicidas na água para consumo humano (µg/L).

País/Órgão	Brasil	OMS	Estados Unidos	Canadá	Austrália	Nova Zelândia
Agrotóxico						
2,4-D	30	30	70	100 (P)	0,1 (A); 30 (S)	40
Acetocloro	-	-	14 (P) ³	-	-	-
Ametrina	-	-	60 ³	-	5 (A); 50 (S); 70 (S) ⁴	-
Atrazina	2	2	3	5 (P) ¹	0,1 (A); 40 (S); 20 (S) ⁴	2
Dicloreto de paraquate	-	-	-	10 (P) ²	-	-
Diurrom	-	-	14 ³	150	30 (S); 20 (S) ⁴	20 (P)
Glifosato	500	-	700	280 (P)	10 (A); 1000 (S)	-
Hexazinona	-	-	230 ³	-	2 (A); 300 (S); 350 (S) ⁴	400 (P)
Imazapir	-	-	-	-	9000 (S) ⁴	-
MCPA	-	2	4 ³	-	40 (S) ⁴	2
Metribuzim	-	-	175 ³	80	1 (A); 50 (S); 70 (S) ⁴	70 (P)
Pendimetalina	20	20	-	-	300 (S); 440 (S) ⁴	20
Picloram	-	-	500	190 (P)	300 (S); 250 (S) ⁴	200 (P)
Simazina	2	2	4	10 (P)	0,5 (A); 20 (S)	2
Tebutiurrom	-	-	500 ³	-	-	-
Trifluralina	20	20	45 ³	45 (P)	0,1 (A); 50 (S); 90 (S) ⁴	30

Nota: P = Provisório; A = valor baseado no limite de determinação analítica ; S = valor baseado na saúde; ¹ = atrazina + metabólitos; ² = equivalente a 7 µg/L para o íon paraquate; ³ = maximum exposure guideline do estado americano de Maine; ⁴ nova proposta da Austrália; - = Não há/não estabelecido

8 DERIVAÇÃO DE CRITÉRIOS DE AGROTÓXICOS NA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO

Com base no levantamento dos herbicidas empregados na cultura da cana-de-açúcar no Estado de São Paulo, que inicialmente identificou 23 ingredientes ativos, foram selecionados 17 herbicidas para derivação de critérios para a água de consumo humano (acetocloro, ametrina, clomazona, dicloreto de paraquate, diurrom, hexazinona, imazapir, imazapir, hexazinona, halossulfurom-metílico, isoxaflutol, MCPA, MSMA, metribuzim, picloram,

sulfentrazone e tebutiurum), uma vez que 6 agrotóxicos já são legislados pela Portaria MS nº 518/2004 e Resolução CONAMA nº 396/2008 (2,4-D, atrazina, glifosato, pendimetalina, simazina, trifluralina).

Os critérios foram derivados pela fórmula descrita no item 7, utilizando-se o seguinte cenário: peso corporal 70 kg e ingestão de 2 litros de água por dia para adulto residente em área urbana, preconizados pela CETESB, e fração de alocação 20% da OMS. Os critérios para os herbicidas considerados carcinogênicos para o ser humano foram derivados com base no algoritmo de cálculo descrito por Kuno et al. (2010). A base de dados utilizada preferencialmente para obtenção da dose de referência ou da IDT foi a legislação americana para água potável – *Drinking Water Standards and Health Advisories Tables* (USEPA, 2009a), porém na falta de dados de determinado agrotóxico adotou-se a dose descrita nos documentos *Reregistration Eligibility Decisions (RED)*, do Office of Pesticide Programs (OPP) da USEPA, ou de outras fontes de informação.

8.1 Acetocloro

O herbicida acetocloro não consta da relação de substâncias orgânicas do *Drinking Water Standards and Health Advisories Tables* (USEPA, 2009a) e o herbicida faz parte da lista de contaminantes da água potável candidatos a avaliação (USEPA, 2009c). De acordo com o documento *Acetochlor: Pesticide Tolerances* (USEPA, 2009d), a Agência americana classifica o herbicida como “sugestiva evidência de potencial carcinogênico” e determina que a avaliação de risco crônico protegerá dos efeitos carcinogênicos e não carcinogênicos, não sendo necessária a avaliação do risco carcinogênico uma vez que o NOAEL de 2,0 mg/kg.dia protegerá de ambos os efeitos. Com base na IDT de 0,02 mg/kg.dia, citada nos documentos *Acetochlor human health risk assessment for proposed new use of acetochlor on cotton and soybeans* (USEPA, 2009e) e *Acetochlor – acute and chronic dietary and drinking water exposure and risk assessments* (USEPA, 2009f), o critério derivado para o herbicida acetocloro na água de consumo humano, com base nessa IDT, é 0,14 mg/L (140 µg/L).

8.2 Ametrina

O critério derivado para o herbicida ametrina na água de consumo humano é 0,063 mg/L (63 µg/L), com base na IDT de 0,009 mg/kg.dia da USEPA (2009a).

8.3 Clomazona

O herbicida clomazona não consta da relação de substâncias orgânicas do *Drinking Water Standards and Health Advisories Tables* (USEPA, 2009a), entretanto os documentos *Clomazone – Acute and chronic dietary exposure analyses* (USEPA, 2000) e *Clomazone summary document: Registration review* (USEPA, 2007a) citam uma IDT de 0,84 mg/kg.dia. Por outro lado, o banco de dados de Agrotóxicos da Comissão Européia (EC, 2010) e seu documento *Review report for the active clomazone* (EC, 2007) mencionam uma IDT de 0,133 mg/kg.dia. Os critérios derivados para o herbicida clomazona na água de consumo humano, com base nas duas IDT, são: 5,88 mg/L (5 880 µg/L) e 0,931 mg/L (931 µg/L).

8.4 Dicloreto de paraquate

O critério derivado para o herbicida dicloreto de paraquate na água de consumo humano é 0,0315 mg/L (31,5 µg/L), com base na dose de referência de 0,0045 mg/kg.dia da USEPA (2009a).

8.5 Diurom

A USEPA não estabelece padrão para o herbicida diurom na água potável, mas o documento *Drinking Water Standards and Health Advisories Tables* (USEPA, 2009a) cita a IDT de 0,003 mg/kg.dia e classifica o composto como provável carcinógeno humano. O herbicida faz parte da lista de contaminantes da água potável candidatos a avaliação pela Agência (USEPA, 2009c). Por outro lado, o documento *Diuron: Pesticide tolerance* (USEPA, 2007b) menciona o *slope factor* de $1,9 \times 10^{-2}$ mg/kg.dia. Utilizando-se o algoritmo descrito no item 7 para substâncias carcinogênicas genotóxicas, o *slope factor* de $1,9 \times 10^{-2}$ mg/kg.dia estimado pela USEPA e o risco preconizado pela CETESB (10^{-5}), o critério derivado para efeito carcinogênico do diurom na água potável é 0,019 mg/kg.dia (19 µg/L). Para efeito não

carcinogênico, o critério derivado para o diurom na água de consumo, com base na IDT de 0,003 mg/kg, é 0,021 mg/kg.dia (21 µg/L).

8.6 Halossulfurom-metílico

O herbicida halossulfurom-metílico não consta da relação de substâncias orgânicas do *Drinking Water Standards Tables* (USEPA, 2009a), porém os documentos *Halosulfuron-methyl: Human health risk assessment for proposed uses on soybean* (USEPA, 2009g) e *Halosulfuron-methyl: Human health risk for proposed uses on alfafa* (USEPA, 2006b) citam uma IDT de 0,1 mg/kg.dia. O critério derivado para o herbicida halossulfurom-metílico na água de consumo humano, com base nessa IDT, é 0,7 mg/L (700 µg/L).

8.7 Hexazinona

O critério derivado para o herbicida hexazinona na água de consumo humano é 0,35 mg/L (350 µg/L), com base na dose de referência de 0,05 mg/kg.dia da USEPA (2009a).

8.8 Imazapir

O herbicida imazapir não consta da relação de substâncias orgânicas do *Drinking Water Standards and Health Advisories Tables* (USEPA, 2009a), porém o documento *RED for imazapyr* (USEPA, 2006c) cita uma IDT de 2,5 mg/kg.dia. O critério derivado para o herbicida imazapir na água de consumo humano, baseado nessa IDT, é 17,5 mg/L (17500 µg/L).

8.9 Imazapique

O herbicida imazapique não consta da relação de substâncias orgânicas do *Drinking Water Standards and Health Advisories Tables* (USEPA, 2009a), porém o documento *Imazapic – Human health and ecological risk assessment: Final report*, da agência americana Forest Service, do Departamento de Agricultura (USDA, 2004), cita uma IDT de 0,5 mg/kg.dia. O critério derivado para o herbicida imazapique na água de consumo humano, baseado nessa IDT, é 3,5 mg/L (3500 µg/L).

8.10 Isoxaflutol

O herbicida isoxaflutol não consta da relação de substâncias orgânicas do *Drinking Water Standards and Health Advisories* (USEPA, 2009a), entretanto os documentos *Rhone-Poulenc Ag Company: pesticide tolerance petition filing* (USEPA, 1997) e *Isoxaflutole: Pesticides tolerances* (USEPA, 2008) citam uma IDT de 0,02 mg/kg.dia. O critério derivado para o herbicida isoxaflutol na água de consumo humano, baseado nessa IDT, é 0,14 mg/L (140 µg/L). Por outro lado, o herbicida é classificado como provável carcinógeno humano pelo Departamento de Recursos Agrícolas do Estado Americano de Massachusetts (MDAR, 2010) e consta como provável carcinógeno da relação *Chemicals evaluated for carcinogenic potencial by the Office of Pesticide Programs* (OPP, 2008). Utilizando a fórmula descrita no item 7 e um fator de incerteza de 10 para substâncias nas quais o *slope factor* não é aplicável, conforme proposta do documento *Basis and Background for Criteria Derivation and Practical Quantitation Levels*, do Departamento de Proteção Ambiental do Estado Americano de New Jersey (DEP, 2004), o critério derivado para efeito carcinogênico do herbicida isoxaflutol na água de consumo humano é 14 µg/L com base na IDT de 0,02 mg/kg.dia.

8.11 MCPA

O critério derivado para o herbicida MCPA na água de consumo humano é 0,028 mg/L (28 µg/L), com base na dose de referência de 0,004 mg/kg.dia da USEPA (2009a).

8.12 Metribuzim

O critério derivado para o herbicida metribuzim na água de consumo humano é 0,07 mg/L (70 µg/L), com base na dose de referência de 0,01 mg/kg.dia da USEPA (2009a).

8.13 MSMA

O herbicida MSMA não consta da relação de substâncias orgânicas do *Drinking Water Standards and Health Advisories Tables* (USEPA, 2009a). A venda e distribuição de estoques de produtos a base de MSMA está proibida para quase todos os usos nos Estados Unidos. O critério derivado para o

herbicida MSMA na água de consumo humano é 0,21 mg/L (210 µg/L) com base na IDT de 0,03 mg/kg.dia, citada no documento *RED for MSMA, DSMA, CAMA and Cacodylic acid* (USEPA, 2006d). Considerando uma possível contaminação da água subterrânea durante a aplicação de herbicidas a base de arsênio orgânico, pode-se aplicar um fator de incerteza de 10, conforme o documento *Basis and Background for Criteria Derivation and Practical Quantitation Levels*, do Departamento de Proteção Ambiental do Estado Americano de New Jersey (DEP, 2004), para proteger a população de possíveis efeitos adversos por exposição ao MSMA. Assim, o critério derivado para o herbicida MSMA na água de consumo humano é 21 µg/L.

8.14 Picloram

O critério derivado para o herbicida picloram na água de consumo humano é 1,4 mg/L (1400 µg/L), com base na dose de referência de 0,2 mg/kg.dia da USEPA (2010).

8.15 Sulfentrazone

O herbicida sulfentrazone não consta da relação de substâncias orgânicas do *Drinking Water Standards and Health Advisories Tables* (USEPA, 2009a), porém o documento *Sulfentrazone: Pesticide tolerances* (USEPA, 2003a) cita uma IDT de 0,14 mg/kg.dia. O critério derivado para o herbicida sulfentrazone na água de consumo humano, baseado nessa IDT, é 0,98 mg/L (980 µg/L).

8.16 Tebutiuram

O critério derivado para o herbicida tebutiuram na água de consumo humano é 0,49 mg/L (490 µg/L), com base na dose de referência de 0,07 mg/kg.dia da USEPA (2009a).

8.17 Trifloxissulfurom-sódico

O herbicida trifloxissulfurom-sódico não consta da relação de substâncias orgânicas do *Drinking Water Standards and Health Advisories Tables* (USEPA, 2009a), porém o documento *Trifloxysulfuron: Pesticide tolerance* (USEPA, 2003b) cita uma IDT de 0,237 mg/kg.dia. O critério derivado

para o herbicida trifloxissulfurom-sódico na água de consumo humano, baseado nessa IDT, é 1,659 mg/L (1659 µg/L).

CONCLUSÕES

O uso de diferentes parâmetros e dados toxicológicos por parte das agências reguladoras para derivação de critérios mostra claramente a dificuldade em se adotar limites de outros países sem a devida avaliação crítica das condições ambiental, socioeconômica, alimentar, industrial e tecnológica do Brasil.

Os Guias de Qualidade da Água para Consumo Humano da OMS enfatizam que os valores orientadores não são limites mandatórios, não sendo apropriado para países em desenvolvimento copiar critérios sem analisar o contexto no qual eles foram selecionados. É essencial para cada país estabelecer prioridades de acordo com suas necessidades atuais e estimar os critérios segundo sua condição.

Nota-se que os critérios derivados para alguns herbicidas, como clomazona e picloram, são elevados e essas concentrações normalmente não são encontradas na água potável. Assim, são necessários estudos de avaliação da concentração desses herbicidas na água de consumo humano para confirmar a necessidade de estabelecimento de critérios para os mesmos.

Os critérios de qualidade para água de consumo humano, nos quais os padrões são baseados, devem na medida do possível ser estabelecidos para cenários específicos dos países. Dessa maneira, o presente estudo teve por objetivo propor uma metodologia para priorizar compostos de importância ambiental e derivar critérios para água de consumo humano. Também, o estabelecimento de padrões legais deve considerar a viabilidade técnica e econômica dos sistemas de tratamento da água para remoção do contaminante.

REFERÊNCIAS

AGROBYTE. Cana-de-açúcar. 2009. Disponível em: <<http://www.agrobyte.com.br/index.php?pag=cana>>. Acesso em: 27 out. 2009.

ANDRADE, J.M.F; DINIZ, K.M. **Impactos ambientais da agroindústria da cana-de-açúcar: subsídios para a gestão**. 2007. 131p. Monografia (Especialização em Gerenciamento Ambiental) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2007.

ANVISA. Monografias de produtos agrotóxicos. 2010. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia>>. Acesso em: 08 mar. 2010.

AREVALO, R.A. Contra as invasoras. 2002. Disponível em: <http://www.grupocultivar.com.br/arquivos/gc37_invasora.pdf>. Acesso em: 14 out. 2009.

ARMAS, E.D. et al. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. **Quím. Nova**, v. 28, n. 6, p. 975-982, 2005.

ARMAS, E.D. et al. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. **Quím. Nova**, v. 30, n. 5, p. 1119-1127, 2007.

NHMRC. **Australian Drinking Water Guidelines (ADWG)**. Australia: National Health and Medical Research Council. 2004. Disponível em: <<http://www.nhmrc.gov.au/guidelines/titles-guidelines.htm>>. Acesso em: 08 dez. 2009.

NHMRC. **Draft Australian Drinking Water Guidelines**. Australia: National Health and Medical Research Council. 2009. Disponível em:

<http://www.nhmrc.gov.au/guidelines/consult/consultations/draft_adwg_guidelines.htm>.

Acesso em: 28 abr. 2010.

BOLDRINI, C.V.; MENON FILHO, A.S.; ISHIHATA, L. **Contaminação por agrotóxicos em bacias hidrográficas do Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 1989. 151p.

BRASIL. Decreto nº 4.074 de 04 de janeiro de 2002.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 518 de 25 de março de 2004.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 396 de 03 de abril de 2008.

HC. **Guidelines for chemical and physical parameters**. Canada: Health Canada. 2008. Disponível em: <http://hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau-seum_guide-res_recom/summary-sommaire-eng.pdf>. Acesso em: 09 dez. 2009.

CANTOS, C. et al. Contribuição para a gestão de embalagens vazias de agrotóxicos. **Interfacehs**, v. 3, n. 2, p. 1-36, 2008.

CARVALHO, G.R.; OLIVEIRA, C. O setor sucroalcooleiro em perspectiva. Jaguariúna: EMBRAPA, 2006. 18p. (Circular Técnica, 10). Disponível em: <http://www.cnpm.embrapa.br/publica/download/cit10_sugaralcool.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2009.

CERDEIRA, L.A. et al. Lixiviação da atrazina em solo em área de recarga do Aquífero Guarani. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 4, n. 2, p. 92-101, 2005.

CHIQUETTI, S.C. **Eficiência da tríplice lavagem em unidades de recebimento de embalagens vazias de agrotóxicos**. 2005. 140p.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Campinas, 2005.

CRISCUOLO, C. et al. **Dinâmica de uso e cobertura das terras na Região Nordeste do Estado de São Paulo**. Campinas: EMBRAPA Monitoramento por Satélite, 2005. 68p. (Documentos, 45).

DEP. Department of Environmental Protection. **Basis and background for criteria derivation and practical quantitation levels**. New Jersey, 2004. Disponível em: <<http://www.state.nj.us/dep/wms/bwqsa/docs/gwqsbb.pdf>>. Acesso em: 27 abr. 2010.

ECOAGRI. **Diagnóstico ambiental da agricultura no Estado de São Paulo: Bases para um desenvolvimento rural sustentável. Resumo do Projeto**. Campinas, 2002. Disponível em: <<http://ecoagri.cnptia.embrapa.br>>. Acesso em: 08 out. 2009.

ECOAGRI. **Diagnóstico ambiental da agricultura no Estado de São Paulo: Bases para um desenvolvimento rural sustentável. II Relatório FAPESP**. Campinas, 2005. 93p. Disponível em: <<http://ecoagri.cnptia.embrapa.br>>. Acesso em: 08 out. 2009.

ECOAGRI. **Diagnóstico ambiental da agricultura no Estado de São Paulo: Bases para um desenvolvimento rural sustentável. III Relatório FAPESP**. Campinas, 2006. 131p. Disponível em: <<http://ecoagri.cnptia.embrapa.br>>. Acesso em: 19 mai. 2009.

EC. EU Pesticides Database. Brussels: European Commission. Disponível em: <http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=activesubstance.selection&a=1>. Acesso em: 10 mar. 2010.

EC. Review report for the active substance clomazone. Brussels: European Commission. 2007. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/clomazone-final-review-report.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2010.

EOHP. **Maximum Exposure Guidelines (MEGs) for drinking water**. Maine: Center for Disease Control and Prevention, Environmental and Occupational Health Program. 2008. Disponível em: <<http://www.maine.gov/dhhs/eohp/wells/documents/megtable.pdf>>. Acesso em: 25 abr.2010.

FELIPE, F.I. Dinâmica da agricultura no Estado de São Paulo entre 1990 e 2005: Uma análise através do modelo *shift share*. **Rev. de Economia Agrícola**, v. 55, n. 2, p. 61-73, 2008.

FERNANDES NETO, M.L.; SARCINELLI, P.N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. **Eng Sanit Ambient**, v. 14, n.1, p. 69-78, 2009.

FERREIRA, C.R.R.P.; VEGRO, C.L.R.; CAMARGO, M.L.B. Defensivos agrícolas: rumo a uma retomada sustentável. **Análises e Indicadores de Agronegócio**, v. 3, n. 2, 2008.

FILIZOLA, H.F. et al. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesq. agrop. bras.**, v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002.

GARCIA, E.D. **Avaliação das consequências da “Lei dos Agrotóxicos” nas intoxicações e nas classificações toxicológicas e de potencial de periculosidade ambiental no período de 1990 a 2000**. 2001. Dissertação (Doutorado em Saúde Pública) - Faculdade de Saúde Pública, São Paulo, 2001.

GARCIA, E.D; BUSSACOS, M.A.; FISCHER, F.M. Impacto da legislação no registro de agrotóxicos de maior toxicidade no Brasil. **Rev Saúde Pública**, v. 39, n. 5, p. 832-839, 2005.

GLERIANI, J.M. Concordância da aptidão agrícola das terras do Estado de São Paulo elaborada nos anos setenta com os dados do Censo Agropecuário do IBGE Ano 95/96. INPE, 2000. 33p. Disponível em: <<http://www.dpi.inpe.br/cursos/ser300/trabalhos/marinaldo.pdf>>. Acesso em 16 nov. 2009.

GOES, R.; ORLANDI, R.A.; NUNES, J.A. **Diagnóstico do uso de agrotóxicos no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 1984. 147p.

GONÇALVES, J.S. Agricultura paulista e mudanças na estrutura de representação. **Análises e Indicadores de Agronegócio**, v. 1, n. 10, out. 2006.

HAMILTON, D.J. et al. Regulatory limits for pesticide residues in water (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.**, v. 75, n. 8, p. 1123–1155, 2003.

HELLER, L. et al. Terceira edição dos Guias da Organização Mundial da Saúde: que impacto esperar da Portaria 518/2004?. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23. Campo Grande, 18 a 23 de setembro de 2005. Disponível em: <http://engenhariaambiental.unir.br/admin/prof/arg/l-193Portaria_OMS.pdf>. Acesso em: 13 out. 2009.

IEA. Relação de trocas entre defensivos e produtos agrícolas. São Paulo: Instituto de Economia Agrícola. 2009. Disponível em: <http://www.iea.sp.gov.out/banco/menu_php>. Acesso em: 12 nov. 2009.

IGC. Mapas das Regiões Administrativas e Metropolitanas do Estado de São Paulo. São Paulo: Instituto Geográfico e Cartográfico do Estado de São Paulo. 2009. Disponível em: <<http://www.igc.sp.gov.br/mapasRas.htm>>. Acesso em 16 nov. 2009.

KUNO, R. et al. Metodologia para derivação de critérios de qualidade para água de consumo humano. **Revista ABES**, n.º 1, março 2010, p. 51-77. (Subsídios para a legislação nacional de água para consumo humano, v. I).

LAABS, V. et al. Fates of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. **J. Environ. Qual.** , v. 31, p. 256-268, 2002.

LOURENCETTI, C. et al. Avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: comparação entre métodos de previsão de lixiviação. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 15, p. 1-14, 2005.

LUIZ, A.J.B.; NEVES, M.C.; DYNIA, J.F. **Implicações potenciais na qualidade das águas subterrâneas das atividades agrícolas na Região Metropolitana de Campinas**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2004. 33p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 25).

MAPA. AGROFIT. Brasília, 2010a. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 10 mar. 2010.

MAPA. Usinas de Álcool e Açúcar/Legislação de Biodiesel. Brasília, 2010b. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 10 mar. 2010.

MARQUES, M.N. **Avaliação do impacto de agrotóxicos em áreas de proteção ambiental, pertencentes à Bacia Hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, São Paulo. Uma contribuição à análise crítica da legislação sobre o padrão de potabilidade**. 2005. 218p. Dissertação (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2005.

MDAR. **Pesticides classified as know, likely, or probable human carcinogens by the U.S. EPA as of september, 2008**. Massachusetts: Massachusetts Department of Agricultural Resources. 2010. Disponível em: <<http://www.massnrc.org/ipm/schools-daycare/ipm-tools-resources/school-property-hemicals.html#care>>. Acesso em 28 abr. 2010.

MILLER, L.C.; RESENDE, L.C.L.; MEDEIROS, A.M.L. Manejo de herbicidas na lavoura de cana-de-açúcar. **STAB**, v. 13, n. 4, p. 9-14, março-abril 1995.

MONTEIRO, R.T.R.; ARMAS, E.D.; QUEIROZ, S.C.N. Lixiviação e contaminação das águas do rio Corumbataí por herbicidas. In: Congresso Brasileiro da Ciência das plantas daninhas, 26. Ouro Preto, 04 a 08 de maio de 2008. Disponível em: <http://www.sbcpd.org/portal/images/stories/downloads/pdf/XXVI%20Congresso%20.pdf>. Acesso em : em 05 out. 2009.

MOURA, M.A.M.; FRANCO, D.A.S.; MATALLO, M.B. Impacto de herbicidas sobre os recursos hídricos. **Revista Tecnologia & Inovação Agropecuária**, v. 1, n. 1, p.142-151, 2008.

NZMH. **New Zealand drinking-water standards**. New Zealand: Ministry of Health, 2008. Disponível em: [http://www.moh.govt.nz/moh.nsf/pagesmh/8534/\\$File/drinking-water-standards-2008.pdf](http://www.moh.govt.nz/moh.nsf/pagesmh/8534/$File/drinking-water-standards-2008.pdf). Acesso em: 09 dez. 2009.

NORONHA, S.; ORTIZ, L. (coord.) **Agronegócio e biocombustíveis: uma mistura explosiva – impactos da expansão das monoculturas para a produção de bioenergia**. Rio de Janeiro: Núcleo Amigos da Terra, 2006, 24p. Disponível em: http://www.natbrasil.org.br/Docs/biocombustivesi/biocomb_port.pdf. Acesso em: 09 out. 2009.

OLIVETTE, M.P.A. et al. Uso do solo agrícola paulista e sua distribuição regional, 1990-2001. **Informações Econômicas**, v. 33, n. 10, p. 41-77, 2003.

OMETTO, A.R.; MIRANDA, E.E.; MANGABEIRA, J.A.C. **Perfil tecnológico e socioeconômico das principais atividades agrossilvopastoris do Nordeste Paulista**. Campinas: EMBRAPA Monitoramento por Satélite, 2005. 64p. (Documentos, 40).

OPP. **Chemicals evaluated for carcinogenic potencial by the Office of Pesticides Programs**. New York: Office of Pesticide Programs. 2008

Disponível em: <<http://envirocancer.cornell.edu/turf/chemseval.pdf>>. Acesso em: 28 abr. 2010.

PESSOA, M.C.P.Y. et al. Identificação de áreas de exposição ao risco de contaminação de águas subterrâneas pelos herbicidas atrazina, diuron e tebutiuron. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 13, p. 111-122, jan/dez 2003.

PESSOA, M.C.P.Y. et al. **Avaliação do potencial de transporte de agrotóxicos usados no Brasil por modelos de screening e planilha eletrônica**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2007. 24p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 44).

PETTI, R.H.V.; COELHO, P.J. Novas configurações da ocupação do solo paulista, 2000 a 2007. **Informações Econômicas**, v. 38, n. 12, 2008.

RIBEIRO, M.L. et al. Contaminação das águas por pesticidas: avaliação preliminar. **Quím. Nova**, v. 30, n. 3, p.688-694, 2007.

SEADE. Anuário Estatístico do Estado de São Paulo. São Paulo: Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados. 2009. Disponível em: <<http://www.seade.gov.br/produtos/anuario/>>. Acesso em: 09 nov. 2009.

SILVA, C.L. **Análise da vulnerabilidade ambiental dos principais pesticidas recomendados para os sistemas de produção de algodão, arroz, café, cana-de-açúcar, citros, milho e soja**. 2004. 135p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, 2004.

SPADOTTO, C.A. et al. **Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004. 29p. (Documentos 42).

SPADOTTO, C.A. Abordagem interdisciplinar na avaliação ambiental de agrotóxicos. **Revista Núcleo de Pesquisa Interdisciplinar FMR**, 2006, 9p. Disponível em: <<http://www.fmr.edu.br/npi/003.pdf>>. Acesso em: 16 Nov. 2009.

TORQUATO, S.A.; MARTINS, R.; RAMOS, S.F. Cana-de-açúcar no Estado de São Paulo: eficiência econômicas das regionais novas e tradicionais de produção. **Informações Econômicas**, v. 39, n. 5, 2009.

UMBUZEIRO, G.A. et al. **Aldrin, dieldrin e endrin**. São Paulo: CETESB, 2008, 98p. (Valores de Referência de Toxicidade para a Saúde Humana, 1).

UMBUZEIRO, G.A. et al. Subsídios para o padrão químico. **Revista ABES**, n.º 1, março 2010, p. 20-43 (Subsídios para a legislação nacional de água para consumo humano, v. I).

UETA, J.; SHUHAMA, N.L.; CERDEIRA, A.L. Biodegradação de herbicidas e biorremediação: microrganismos degradadores de atrazina provenientes de solos da Região do Aquífero Guarani. **Plantio Direto**, v. 4, p. 25-30, 2001. Disponível em: <<http://www.plantiodireto.com.br/?body=cont+int&id=81>>. Acesso em: 10 dez. 2009.

UNICA. Sustentabilidade – Meio ambiente. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>>. Acesso em: 08 mar. 2010.

USDA. **Imazapic – Human health and ecological risk assessment: Final report**. New York: US Service Forest. 2004. Disponível em: <http://www.fs.fed.us/foresthealth/pesticide/pdfs/122304_Imazapic.pdf>. Acesso em: 17 mar. 2010.

USEPA. **Rhone-Poulenc Ag Company: Pesticide tolerance petition filing**. Washington, 1997. Disponível em: <<http://epa.gov./EPA-PEST/1997/February/Day-26/p4628.htm>>. Acesso em: 17 mar. 2010.

USEPA. **Clomazone – Acute and chronic dietary exposure** analyses. Washington, 2000. Disponível em: <<http://www.regulations.gov>>. Acesso em: 20 abr. 2010.

USEPA. **Sulfentrazone: Pesticide tolerances**. Washington: Federal Register, vol. 68, n.º 185, p. 55269-55280, 2003a. Disponível em: <<http://www.regulation.gov>>. Acesso em: 17 mar. 2010.

USEPA. **Trifloxysulfuron: Pesticide tolerance**. Washington: Federal Register, vol. 68, n.º 180, p. 54377-54386, 2003b. Disponível em: <<http://www.regulations.gov>>. Acesso em 17 mar. 2010.

USEPA. **Report of the Food Quality Protection Act (FQPA) tolerance reassessment progress and risk management decision (TRED) for acetochlor**. Washington, 2006a. Disponível em: <http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/acetochlor_tred.pdf>. Acesso em: 11 dez. 2009.

USEPA. **Halosulfuron-methyl: Human health risk assessment for proposed uses on alfalfa**. Washington, 2006b. Disponível em: <<http://www.regulations.gov>>. Acesso em: 29 mar. 2010.

USEPA. **Reregistration Eligibility Decision for imazapyr**. Washington, 2006c. Disponível em: <http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/imazapyr_red.pdf>. Acesso em: 26 mar. 2010.

USEPA. **Reregistration Eligibility Decision for MSMA, DSMA, CAMA and cacodylic acid**. Washington, 2006d. Disponível em: <<http://www.regulations.gov>>. Acesso em: 26 mar. 2010.

USEPA. **Clomazone Summary Document: Registration review**. Washington, 2007a. Disponível em: <http://www.epa.gov/oppsrrd1/registration_review/clomazone/clomazone_summary.pdf> Acesso em: 20 abr. 2010.

USEPA. **Diuron: Pesticide tolerance**. Washington: Federal Register, vol. 72, n.º 113, p.32533-32540, 2007b. Disponível em: <<http://www.regulations.gov>>. Acesso em: 26 mar. 2010.

USEPA. **Isoxaflutole: Pesticides tolerances**. Washington: Federal Register, vol. 73, n.º 240, p. 75605-75609, 2008. Disponível em: <<http://www.regulations.gov>>. Acesso em: 26 mar. 2010.

USEPA. **Drinking Water Standards and Health Advisory Tables**. Washington, 2009a. Disponível em: <<http://www.epa.gov/waterscience/criteria/drinking/#dw-standards>>. Acesso em: 09 dez. 2009.

USEPA. **Organic arsenicals**: Notice of receipt of requests to voluntarily cancel or to amend to terminate uses of certain pesticide registrations. Washington, 2009b. Disponível em: <<http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-PEST/2009/September/Day-30/p23319.pdf>>. Acesso em: 15 mar. 2010.

USEPA. **Fact Sheet: Final Third Drinking Water Contaminant Candidate List (CCL 3)**. Washington, 2009c. Disponível em: <http://water.epa.gov/scitech/drinkingwater/dws/ccl/upload/fs_cc3_final.pdf>. Acesso em: 17 mai. 2010.

USEPA. **Acetochlor: Pesticide tolerance**. Washington: Federal Register, vol. 74, n.º 178, p. 47445-47451, 2009d. Disponível em: <<http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-PEST/2009/September/Day-16/p21845.pdf>>. Acesso em: 15 mai. 2010.

USEPA. **Acetochlor: Human health risk assessment for proposed new use of acetochlor on cotton and soybeans**. Washington, 2009e. Disponível em: <<http://www.regulations.gov>>. Acesso em: 15 mai. 2010.

USEPA. **Acetochlor: Acute and chronic dietary and drinking water exposure and risk assessments**. Washington, 2009f. Disponível em: <<http://www.regulations.gov>>. Acesso em: 15 mai. 2010.

USEPA. **Halosulfuron-methyl: Human health risk assessment for proposed uses on soybean**. Washington, 2009g. Disponível em: <<http://www.regulations.gov>>. Acesso em: 17 mar. 2010.

USEPA. **National Primary Drinking Water Regulations; Announcement of the results of EPA's Review of existing drinking water Standards and request for public comment and/or information on related issues; Notice**. Washington: Federal Register, v. 75, n.º 59, p. 15503-15572, 2010. Disponível em: <http://www.epa.gov/safewater/review/second_review.html>. Acesso em: 17 mai. 2010.

VALENTE-CAMPOS, S.; UMBUZEIRO, G.A.; NASCIMENTO, E.S. Subsídios e desafios para a definição de critérios de qualidade de água referente às substâncias químicas para água de irrigação. **J. Braz. Soc. Ecotoxicol.**, v. 3, n. 1, p. 71-75, 2008.

VICENTE, M.C.M. et al. O uso de agrotóxicos em culturas selecionadas da agricultura paulista. **Informações Econômicas**, v. 32, n. 5, maio 2002.

WHO. **Guidelines for drinking-water quality: incorporating 1st and 2nd addenda: v. 1 Recommendations**. Geneva, 3 edth, 2008. 668p. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf>. Acesso em: 11 dez. 2009.

ZAGATTO, P.A. Avaliação de risco e do potencial de periculosidade ambiental de agentes químicos para o ambiente aquático. In: ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. (eds). **Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações**. São Carlos: RiMa Editora, 2ª edição, 2008. 472p.