

AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE PESTICIDAS N-METILCARBAMATOS E SEUS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO NAS ÁGUAS DA REGIÃO DE PARÁ DE MINAS (MG) BRASIL

FABRÍCIO VILELA PARREIRA *

EUCLER B. PANIAGO **

CIOMARA RABELO DE CARVALHO ***

ROBSON JOSÉ DE CÁSSIA FRANCO AFONSO ****

Os pesticidas N-metilcarbamatos e alguns de seus metabólitos são altamente tóxicos para o homem e o meio ambiente. Por esta razão desenvolveu-se método analítico utilizando extração em fase sólida e cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta (CLAE/UV) para análise destes compostos em amostras de água. O método apresentou índice de recuperação para 10 compostos de 57 a 99%, com desvio padrão relativo (CV) de 5,67 a 7,67% para n=6. A repetitividade do método forneceu CV entre 5,94 a 8,46% para n=6. O limite de detecção do método (MDL) situou-se na faixa de 0,07 a 0,38 µg/L para 10 compostos. Este método foi aplicado na análise de amostras de águas coletadas na cidade de Pará de Minas-MG, Brasil, e também em alguns pontos selecionados nas bacias dos Rios Paciência e Bom Sucesso, situadas no município de Pará de Minas. Os resultados das análises em amostras de água mostraram-se abaixo dos limites estabelecidos pela legislação brasileira.

PALAVRAS-CHAVE: ÁGUA; PESTICIDAS - DEGRADAÇÃO.

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial e da produção de bens de consumo, associado a padrões não-sustentáveis de consumo, exerce

* Mestre em Geoquímica Ambiental pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) e pesquisador da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC), Setor de Medições Ambientais (SAM), Belo Horizonte - MG. (e-mail: fabricio@cetec.br).

** Doutor em Química, Purdue University, e Professor da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Instituto de Ciências Exatas e Biológicas (ICEB), Departamento de Química, Ouro Preto, MG.

*** Mestre em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais e Pesquisadora do CETEC-SAM, Belo Horizonte, MG.

**** Doutor em Química pela University of London, Inglaterra e Pesquisador do CETEC, Belo Horizonte, MG.

pressão cada vez mais intensa sobre as condições deste planeta para sustentar a vida. Esses processos interativos afetam a terra, a água, o ar e outros recursos.

Prevê-se que no ano 2020 a população mundial já tenha ultrapassado os 8 bilhões de habitantes e, enquanto as populações e atividades econômicas crescem, muitos países estão se deparando com problemas de escassez de água e poluição das suas fontes superficiais e subterrâneas. Entre os diversos fatores que afetam a qualidade e quantidade de água no planeta estão: poluição por esgotos domésticos, efluentes industriais, desmatamento e o uso de pesticidas na agricultura.

Pesticidas utilizados na agricultura são detectados em águas superficial e/ou subterrânea próximas às plantações, podendo contaminar populações rurais e/ou urbanas que utilizam tais águas para abastecimento (1-4). Por esta razão, algumas listas de pesticidas controlados, também chamadas de listas pretas e/ou vermelhas, têm sido publicadas pela Environmental Protection Agency dos Estados Unidos, pela Comunidade Econômica Européia e por outros países para proteger a qualidade das águas superficial e potável (4). Entre os pesticidas controlados estão alguns da classe N-metilcarbamatos (NMC). Estes pesticidas têm sido bastante utilizados na agricultura para o controle de pragas devido à sua eficiência e rápida degradação no meio ambiente. No Brasil, o uso na agricultura aumentou após a proibição dos organoclorados em todo território nacional pela Portaria nº 329 do Ministério da Agricultura, em 1985. Os NMC são degradados rapidamente dependendo das condições físicas (5), químicas (6-8) e microbiológicas (9-10) do meio ambiente. Apesar de apresentarem degradação rápida e alta eficiência no controle de pragas, os NMC são tóxicos ao homem e à natureza (11). Após degradação, alguns metabólitos são tão tóxicos quanto os próprios pesticidas. Por exemplo, o Aldicarb sulfóxido que apresenta o valor de DL_{50} (0,9 mg/kg) igual ao do próprio pesticida Aldicarb (12).

A técnica utilizada em normas internacionais para análise de pesticidas NMC é a injeção direta em cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência (13-15). Um método alternativo para análise de NMC é a cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta (CLAE/UV). Este tipo de detector tem sido empregado na análise de Carbofuram (16-18), Propoxur (19-20), Aldicarb (18,21), Carbaril (20) e Metiocarb (18,20).

A presença de traços de pesticidas em amostras de água natural e potável exige procedimento de concentração para se obter maior sensibilidade no método de análise. A técnica de extração em fase sólida (SPE) tem sido empregada para concentrar diferentes pesticidas presentes em amostras de água (20,22-24).

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento e a validação de método analítico para determinação simultânea dos pesticidas Aldicarb, Carbaril, Carbofuram, Metiocarb, Metomil, Oxamil e Propoxur, bem como dos metabólitos 3-hidroxicarbofuram, aldicarb sulfóxido e aldicarb sulfona em amostras de águas natural e potável, utilizando-se extração em fase sólida e cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta. O método desenvolvido foi aplicado na avaliação da presença destes pesticidas e metabólitos em amostras de água potável e em alguns pontos selecionados nas bacias dos Rios Paciência e Bom Sucesso.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E REAGENTES

Para o desenvolvimento do método de análise utilizou-se cromatógrafo a líquido marca HP, modelo 1050, equipado com coluna C18 marca Spherisorb ODS-2, tamanho 250 x 4,6 mm, diâmetro das partículas de 5 µm; amostrador automático; detector ultravioleta múltiplo de comprimento de onda variável e software Chemstation HP 3365.

No método de extração foram utilizados Cartucho ENVI-18, 500 mg de fase, volumes 3 e 6 mL, tamanho das partículas 40 µm obtidos da SUPELCO (Bellefonte, USA).

Os reagentes utilizados foram acetonitrila grau CLAE da Carlo Erba (Milan, Italy), água purificada pelo sistema Milli-Q da Millipore e os seguintes padrões analíticos certificados: 3-hidroxicarbofuram, Aldicarb, aldicarb sulfóxido, aldicarb sulfona, Carbaril, Carbofuram, Metiocarb, Metomil, Oxamil e Propoxur, na concentração de 100 µg/mL em metanol, obtidos da Ultra Scientific (North Kingstown, USA).

2.2 METODOLOGIA PARA VALIDAÇÃO

A avaliação de desempenho do método SPE/CLAE/UV foi realizada mediante experimentos para quantificação da seletividade, da linearidade, da faixa de trabalho, da exatidão, da precisão (repetitividade), da sensibilidade e dos limites de detecção e quantificação.

A linearidade do método foi determinada pela análise de misturas padrão aquosas na faixa de 0,50-100,00 µg/L. A precisão e a exatidão do método foram verificadas com mistura padrão de NMC e Produto de Degradação (PD) na concentração de 5,00 µg/L. O limite de detecção do método (MDL) foi calculado utilizando-se cada uma das seguintes misturas aquosas padrão de NMC e metabólitos: 0,07; 0,2 e 0,3 µg/L.

Os cálculos estatísticos para a validação foram realizados utilizando-se o software Microsoft® Excel 97 SR-1.

2.3 ÁREA DE ESTUDO

O município de Pará de Minas (MG) é o segundo e o sexto maior fornecedor de tomates dos tipos maçã e santa cruz, respectivamente, para a Central de Abastecimento do Estado de Minas Gerais, em Belo Horizonte (MG) (25). O fator decisivo para a escolha deste município foi a localização das áreas de cultura de tomate e o tipo de pesticidas usados nestas culturas. Duas das áreas de plantio em Pará de Minas estão localizadas nas regiões das bacias dos Rios Paciência e Bom Sucesso. Estas bacias são fonte de água para abastecimento público da cidade que conta com 61.193 habitantes (26). Estas bacias apresentam área, à montante da captação de água para Pará de Minas, de 60,6 Km² e 38,5 Km², respectivamente (Figura 1).

Os pesticidas NMC pertencem a uma das classes empregadas para o controle das pragas que atacam o tomate, sendo os mais utilizados: Aldicarb, Carbaril, Carbofuram e Metomil (27).

2.4 SELEÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM

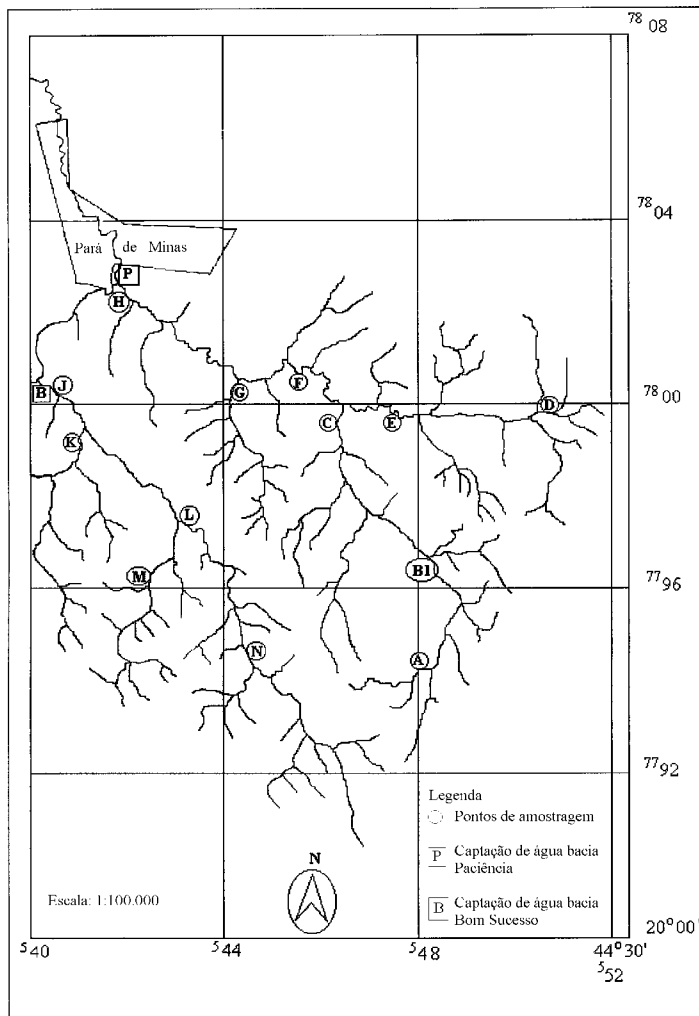
Os quatorze pontos de amostragem (Figura 1) foram selecionados a partir de planejamento utilizando-se mapa hidrográfico, divisão por sub-bacias, norma de Planejamento de Amostragem de Efluentes Líquidos e Corpos Receptores (28), além de visita local.

2.5 COLETA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA

Para a coleta manual das amostras de água foram utilizados frascos de vidro âmbar, com capacidade de 1 L (29), sendo observadas as técnicas estabelecidas na Norma ABNT NBR 9898 (29). As amostras coletadas foram preservadas com ácido cloroacético e refrigeradas a 4 °C até o momento da análise (14). Os NMC e Produtos de Degradação (PD) foram extraídos e analisados dentro de 7 dias para evitar a degradação.

Foram realizadas três campanhas de amostragem, sendo a primeira no mês de julho de 1998 (estação seca), a segunda no mês de agosto de 1998 após a primeira chuva e a última em janeiro de 1999 (estação chuvosa).

FIGURA 1 – MAPA DE LOCALIZAÇÃO DAS BACIAS DOS RIOS PACIÊNCIA E BOM SUCESSO E DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM



3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 MÉTODO DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)

Os melhores índices de recuperação dos pesticidas NMC e metabólitos em amostras de água foram obtidos conforme os seguintes procedimentos: 1) os cartuchos C18 foram condicionados com 10 mL de acetonitrila (ACN), seguido de 5 mL de água ultrapura; 2) mistura padrão de 100 mL de água ultrapura com padrões de NMC e metabólitos foi concentrada no cartucho utilizando-se fluxo de 1 mL/min; 3) antes de eluir os compostos secou-se o cartucho a vácuo por 2 min; 4) os analitos foram dessorvidos com 1 mL de acetonitrila no fluxo de 1 mL/min; 5) a acetonitrila foi evaporada até 100 µL utilizando-se gás nitrogênio 5.0 ECD da White Martins; 6) foram adicionados 200 µL de água ultrapura à solução evaporada. A solução reconstituída com água foi injetada no cromatógrafo.

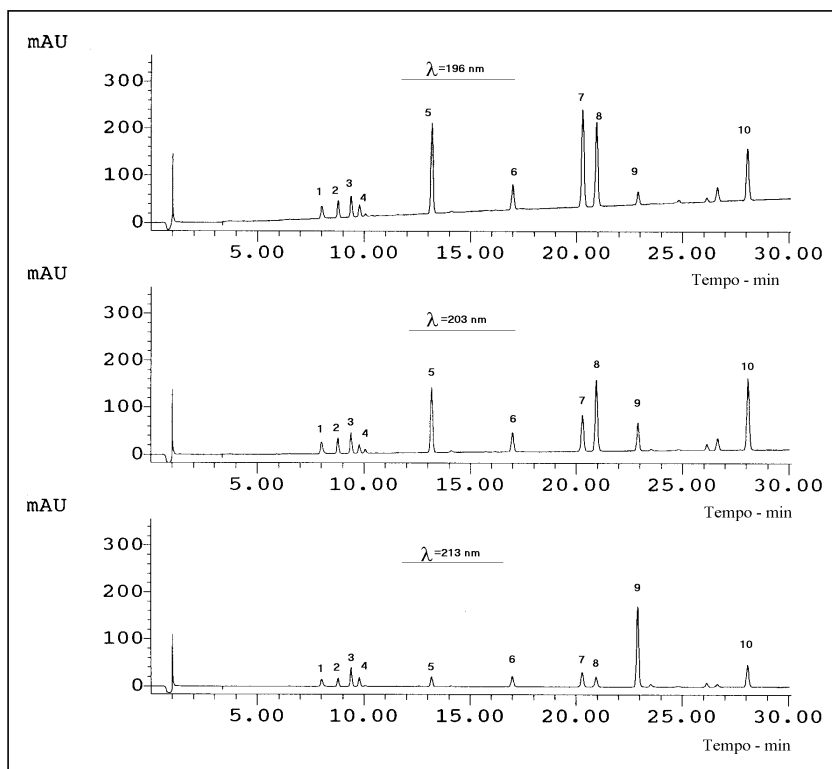
3.2 MÉTODO DE ANÁLISE POR CLAE-UV

As condições ótimas de separação e análise dos NMC e metabólitos foram obtidas utilizando-se fluxo de 1,5 mL/min no modo de eluição gradiente com programação linear, iniciando com 100% de água e 0% de acetonitrila (ACN) até 50% de ACN/H₂O em 30 min; temperatura da coluna selecionada em 30 °C; volume de injeção 100 µL e detector ultravioleta, selecionado para detecção simultânea nos $\lambda = 196, 203$ e 213 nm. O comprimento de onda de absorção para Aldicarb e Propoxur foi 196 nm; para 3-hidroxicarbofuram, aldicarb sulfóxido, aldicarb sulfona, Carbofuram, Metiocarb, Metomil, Oxamil e Propoxur em 203 nm e para Carbaril em 213 nm. Nestas condições, os pesticidas NMC e metabólitos foram analisados em 30 minutos como mostra a Figura 2. Após cada análise a coluna foi limpa com 50% de ACN/H₂O até 100% de ACN em 10 minutos. O retorno às condições iniciais para nova análise foi de 100% de ACN até 100% de água. A coluna foi mantida nas condições iniciais de análise por 15 minutos antes de nova injeção para estabilização.

3.3 VALIDAÇÃO

O método mostrou-se eficiente nos seguintes aspectos: seleção de comprimento de onda de absorção máximo para os compostos em questão, análise simultânea em três comprimentos de onda para confirmar a identificação de um composto e análise de amostras reais para verificar a presença de interferentes nos mesmos tempos de retenção dos NMC e metabólitos (30-34).

FIGURA 2 – CROMATOGRAMA DE AMOSTRA AQUOSA PADRÃO DE 5 µg/L, APÓS CONCENTRAÇÃO POR SPE



1 = Aldicarb sulfóxido; 2 = Aldicarb sulfona; 3 = Oxamil; 4 = Metomil; 5 = 3-hidroxicarbofuram; 6 = Aldicarb; 7 = Propoxur; 8 = Carbofuram; 9 = Carbaril; 10 = Metiocarb.

A validade do modelo linear e a significância estatística da curva foram confirmadas por análise de variância (30-34). Os valores dos coeficientes de correlação, equação da reta e faixa de trabalho para os 10 compostos estão na Tabela 1.

A precisão (repetitividade) do método para os valores de tempo de retenção e área foi determinada percorrendo-se seis vezes consecutivas o método de SPE/CLAE/UV (Tabela 2) (30-34).

TABELA 1 - COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO, EQUAÇÃO DA RETA E FAIXA DE TRABALHO PARA NMC E METABÓLITOS

<i>Composto</i>	<i>Equação da reta</i>	<i>r</i>	<i>Faixa de trabalho-µg/L</i>	
3-hidroxicarbofuram	Y = 12,07 + 401,59X	0,9999	0,50	100,00
Aldicarb	Y = -212,52 + 549,78X	0,9999	0,50	100,00
Aldicarb sulfona	Y = 168,43 + 72,99X	0,9973	0,50	100,00
Aldicarb sulf xido	Y = 103,49 + 30,62X	0,9956	0,50	100,00
Carbaril	Y = - 1722,33 + 1715,47X	0,9999	0,50	100,00
Carbofuram	Y = -1172,77 + 1351,97X	0,9999	0,50	100,00
Metiocarb	Y = - 2330,83 + 2135,85 X	0,9999	0,50	100,00
Metomil	Y = 240,56 + 160,15X	0,9985	0,50	100,00
Oxamil	Y = 187,10 + 132,73X	0,9988	0,50	100,00
Propoxur	Y = -748,97 + 1007,33X	0,9999	0,50	100,00

A exatidão do método foi estimada calculando-se o índice de recuperação dos NMC e PD usando-se seis misturas aquosas (Tabela 2) (30-34).

TABELA 2 - RECUPERAÇÃO E REPETITIVIDADE DO MÉTODO PARA N = 6 UTILIZANDO-SE MISTURA AQUOSA NA CONCENTRAÇÃO 5 µg/L

<i>Composto</i>	<i>Recuperação (*)</i>		<i>Repetitividade (#)</i>			
	<i>%</i>	<i>RSD</i> <i>%</i>	<i>Rea</i>		<i>Tempo (tr)</i>	
			<i>Rea média</i>	<i>RSD</i> <i>%</i>	<i>tr médio</i> <i>min</i>	<i>RSD</i> <i>%</i>
3-hidroxicarbofuram	99	5,67	980,36	5,94	13,20	0,34
Aldicarb	88	7,52	437,04	7,96	17,02	0,23
Aldicarb Sulfona	57	6,89	196,15	6,78	8,81	0,62
Aldicarb Sulf xido	61	7,67	196,15	8,11	8,03	0,60
Carbaril	95	6,20	1277,67	6,25	22,99	0,28
Carbofuram	97	7,11	1220,00	6,62	21,01	0,39
Metiocarb	77	7,48	1176,83	8,46	28,17	0,27
Metomil	75	6,00	121,83	6,64	9,80	0,51
Oxamil	80	6,00	272,89	6,42	9,42	0,58
Propoxur	95	7,26	1651,50	7,03	20,35	0,23

(*) Índice de recuperação médio para n = 6 mistura aquosa na concentração 5 µg/mL, em que RSD é o desvio padrão relativo do índice de recuperação.

(#) Repetitividade para n = 6 utilizando-se mistura aquosa padrão na concentração 5 µg/L.

A sensibilidade do método foi avaliada pelos valores do desvio da curva de linearidade (Tabela 3) (30-34). Para o cálculo do limite de detecção do método (MDL) (35) percorreu-se sete vezes o método analítico completo. O resultado do MDL para os compostos NMC e metabólitos estão na Tabela 3. O limite de quantificação (LQ) foi estimado como sendo, aproximadamente, 2,5 vezes o MDL determinado (15).

TABELA 3 - RESULTADOS DE SENSIBILIDADE, LIMITE DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO SPE/CLAE/UV

Composto	Sensibilidade	MDL - µg/L	LQ - µg/L
3-hidroxicarbofuram	401,59	0,21	0,51
Aldicarb	549,78	0,30	0,75
Aldicarb Sulfona	72,90	0,31	0,78
Aldicarb Sulf xido	30,62	0,32	0,80
Carbaril	1715,47	0,07	0,18
Carbofuram	1351,97	0,07	0,18
Metiocarb	2135,85	0,07	0,19
Metomil	160,15	0,38	0,96
Oxamil	132,73	0,35	0,87
Propoxur	1007,33	0,07	0,18

MDL = Limite de detecção do método.

LQ = Limite de quantificação.

Os valores de repetitividade e recuperação apresentados na Tabela 2 atendem aos limites estabelecidos pela AOAC (36). Os resultados de sensibilidade (Tabela 3) evidenciaram que o método mostrou-se mais sensível para compostos NMC da classe fenil N-metilcarbamatos que os da classe oxima carbamatos. Os valores de limites de detecção alcançados com o método SPE/CLAE/UV resultaram abaixo dos limites de detecção dos métodos 531.1 (13), 8318 (14) e 6610 (15).

Os dados de ensaios de validação, procedimento do método desenvolvido e também as informações de tratamento estatístico dos resultados obtidos foram registrados pelo laboratório, visando permitir a elaboração da norma de análise pela equipe do laboratório, de forma a registrar o conhecimento adquirido e permitir a execução do ensaio nas condições estabelecidas.

3.4 ANÁLISE DE AMOSTRAS

As amostras de água foram filtradas em membranas de 0,45 µm (MILLIPORE) antes de serem analisadas pelo laboratório. O resultado referente às amostras da microbacia do Ribeirão Paciência na estação seca (julho/1998) e após a primeira chuva pós-seca (agosto/1998) encontra-se na Tabela 4. Na estação chuvosa (janeiro/1999) não foi detectado nenhum pesticida NMC ou metabólito. O cromatograma de análise da amostra coletada no ponto B1 no mês de julho de 1998 encontra-se na Figura 3.

TABELA 4 - RESULTADOS DO MONITORAMENTO AMBIENTAL DE ÁGUA DA MICROBACIA DO RIBEIRÃO PACIÊNCIA NOS MESES DE JULHO/98 E AGOSTO/98

<i>Ponto</i>	<i>Julho/99</i>		<i>Agosto/98</i>	
	<i>Res duo</i>	<i>Concentra^{ão} (µg/L)</i>	<i>Res duo</i>	<i>Concentra^{ão} (µg/L)</i>
A	ND	-	ND	-
B1	Carbofuram	0,13	3-hidroxicarbofuram	1,48
C	Carbofuram	0,12	ND	-
D	ND	-	ND	-
E	Metomil	1,56	ND	-
F	ND	-	ND	-
G	Metomil	2,55	ND	-
H	ND	-	ND	-

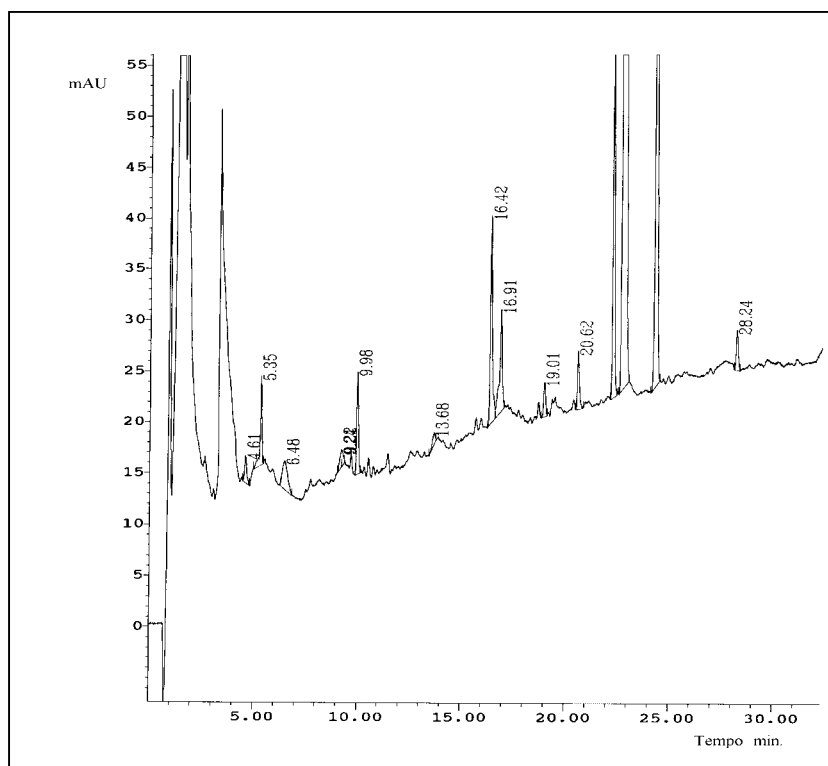
ND = Não-detectado pesticida NMC ou metabólitos com valores acima do limite de detecção apresentado na Tabela 3. Resíduo = pesticida NMC ou metabólito.

O resultado das análises de água da microbacia do Ribeirão Bom Sucesso na estação seca (julho/98) e após as primeiras chuvas pós-seca (agosto/98) encontra-se na Tabela 5. Na estação chuvosa (janeiro/99) não foi detectado nenhum pesticida NMC ou metabólito com valores acima do limite de detecção apresentado na Tabela 3.

As análises da água potável da cidade de Pará de Minas na estação seca (julho/98), após as primeiras chuvas pós-seca (agosto/98) e na estação chuvosa (janeiro/99), não revelaram valores acima do LD

(Tabela 3) para nenhum pesticida NMC ou metabólito. Os resíduos detectados foram confirmados comparando-se os cromatogramas obtidos em comprimentos de onda diferentes e, também, pela fortificação da amostra com padrão.

FIGURA 3 - CROMATOGRAMA DA ANÁLISE DE ÁGUA COLETADA NO PONTO B1 NO MÊS DE JULHO DE 1998



As concentrações dos pesticidas Carbofuram e Metomil quantificadas nas amostras ficaram abaixo dos limites estabelecidos pelas legislações brasileira (37-38) e americana (4). Entretanto, os valores de pesticidas quantificados nos pontos B1, C, E, G do mês de julho, e K e L do mês agosto mostraram-se acima dos limites estabelecidos na

legislação europeia (4). Como não há nas legislações brasileira e americana limite estabelecido para o produto de degradação 3-hidroxicarbofuram utilizou-se o limite de 0,1 µg/mL da legislação europeia para pesticidas e “*related products*”. Esta legislação não é objetiva quanto à definição de “*related products*”, mas estes podem ser produtos de degradação que são tóxicos à saúde humana (4). Sendo o 3-hidroxicarbofuram produto extremamente tóxico considerou-se que o resultado do ponto B1, no mês de agosto, ficou acima do limite permitido pela Comunidade Econômica Europeia.

TABELA 5 - RESULTADO DA ANÁLISE DE ÁGUA DA MICROBACIA DO RIBEIRÃO BOM SUCESSO

<i>Pontos</i>	<i>Julho/98</i>		<i>Agosto/98</i>	
	<i>Res duo</i>	<i>Concentra^a o (µg/L)</i>	<i>Res duo</i>	<i>Concentra^a o (µg/L)</i>
J	Carbofuram	0,07	ND	-
K	ND	-	Metomil	1,38
L	ND	-	Metomil	1,00
M	ND	-	ND	-
N	ND	-	ND	-

ND = Não-detectado pesticidas NMC ou metabólitos com valores acima do limite de detecção apresentado na Tabela 3. Resíduo = pesticida NMC ou metabólito.

4 CONCLUSÃO

O método de SPE/CLAE/UV desenvolvido e validado apresenta limite de detecção e de quantificação adequados para analisar pesticidas N-metilcarbamatos (NMC) e metabólitos em amostras de água, visando atender aos limites estabelecidos pelas legislações americana, brasileira e da Comunidade Econômica Europeia.

O estudo de validação realizado neste método constitui-se em etapa inicial, visto que a validação completa exige ensaios de reprodutibilidade que envolvem, entre outros requisitos, avaliação interlaboratorial do método desenvolvido e implantado no laboratório.

Do total de 42 amostras de água analisadas em diferentes estações do ano, apenas 8 acusaram presença de resíduos, fato que pode ser devido à degradação física, química e/ou microbiológica.

Abstract

EVALUATION OF THE PRESENCE OF N-METHYLCARBAMATE PESTICIDES AND DEGRADATION PRODUCTS IN WATERS OF PARÁ DE MINAS (MG) REGION IN BRAZIL

The N-methylcarbamate pesticides and some of the their metabolites are highly toxic for men and environment. Then, an analytical method utilizing solid phase extraction and high performance liquid chromatography with ultraviolet detector (SPE/CLAE/UV) to analyze these compounds in water was developed. The accuracy of the method for 10 compounds varied from 57 to 99%, presenting relative standard deviation (RSD) from 5,67 to 7,67% for n=6. The repeatability supplied RSD among 5,94 to 8,46% for n=6. The method detection limit (MDL) is in the ranging of 0,07 to 0,38 µg/L for 10 compounds. This method was utilized in water samples collected in the city of Pará de Minas (MG) and in several points of the rivers Paciência e Bom Sucesso, situated in Pará de Minas (MG), Brazil. The results of the analysis of water samples are bellow of the limits permitted by Brazilian legislation.

KEY-WORDS: WATER; PESTICIDES - DEGRADATION.

REFERÊNCIAS

- 1 OUBIÑA, A. et al. Monitoring of insecticides in water and sediment samples in the brazilian environment. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, v.70, n.1-4, p.75-91, 1998.
- 2 JIMÉNEZ, J.J. et al. Seasonal changes in the contents of widely used pesticides in waters and sediments from small lakes in the Province of Leon (Spain). **Toxicological and Environmental Chemistry**, v.70, n.1, p.57-66, 1998.
- 3 BIZIUK, M. et al. Occurrence and determination of pesticides in natural and treated waters. **Journal of Chromatography A**, v.754, n.1-2, p.103-123, 1996.
- 4 BARCELÓ, D. Environmental Protection Agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water. **Journal of Chromatography**, v.643, n.1, p.117-143, 1993.
- 5 BERTRAND, N.; BARCELÓ, D. Photodegradation of the Carbamate pesticides Aldicarb, Carbaryl and Carbofuran in water. **Analytica Chimica Acta**, v.254, n.2, p.235-244, 1991.
- 6 HOWARD, P. H. **Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals: pesticides.** Chelsea: Lewis Publishers, 1991.

- 7 OREGON STATE UNIVERSITY. EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK. EXTOXNET. **Pesticide information profiles:** Oxamyl. Corvallis. Disponível em: <<http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/oxamyl.htm>>. Acesso em: 03 de junho de 1998.
- 8 OREGON STATE UNIVERSITY. EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK - EXTOXNET. **Pesticide information profiles:** Propoxur. Corvallis. Disponível em: <http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/Propoxur.htm>. Acesso em: 03 de junho de 1998.
- 9 SOCCOL, C.R.; PINHEIRO, L.I.; KREFTA, A.A.W. Degradação microbiológica de pesticidas no solo: revisão bibliográfica. **Pesticidas:** R. Técnico-científica, v.5, n.5, p.1-18, 1995.
- 10 MEL'NIKOV, N.N. Pesticides in the environment. **Russian Chemical Reviews**, v. 61, n.10, p.1932-1966, 1992.
- 11 WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Carbamate pesticide:** a general introduction. Gêneva, 1986. 137 p. (Environmental Health Criteria 64).
- 12 WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Aldicarb.** Gêneva, 1991. p. 52-74. (Environmental Health Criteria 121).
- 13 ENVIRONMENTAL PROTECT AGENCY. **Methods for the determination of organic compounds in drinking water.** Cincinnati, 1991.
- 14 ENVIRONMENTAL PROTECT AGENCY. **Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods (SW-846):** methods integrated manual. Updates I, II, and IIA. 3. ed. Springfield: NTIS, 1994.
- 15 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 20th ed. Washington: APHA, 1998.
- 16 BEAUCHAMP, K.W.; LIU JR., D.D.W.; KIKITA JR., E.J. Determination of Carbofuran and its metabolites in rice paddy water by using solid phase extraction and liquid chromatography. **J. Assoc. Anal. Chem.**, v.72, n.5, p.845-847, 1989.
- 17 BUSHWAY, R.J. et al. Atrazine, Alachlor, and Carbofuran contamination of well water in central Maine. **Bulletin Environmental Contamination and Toxicology**, v. 49, n.1, p.1-9, 1992.
- 18 PARRILA, P. et al. Simple and rapid screening procedure for pesticides in water using SPE and CLAE/DAD detection. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v.350, p.633-637, 1994.

- 19 KUMAR, Y. Reverse phase high performance liquid chromatographic determination of baygon in water. **Journal Environmental Science Health**, v.B18, n.6, p.757-765, 1983.
- 20 MORENO-TOVAR, J.; SANTOS-DELGADO, M. J. Solid phase extraction and determination of carbamate pesticide in water samples by reverse-phase CLAE. **Anales de Química**, v.91, n.5, p.365-373, 1995.
- 21 MCGARVEY, B. D. High-performance liquid chromatographic methods for the determination of N-methylcarbamate pesticides in water, soil, plants and air. **Journal of Chromatography**, v.642, p. 89-105, 1993.
- 22 FONT, G. et al. Solid-phase extraction in multi-residue pesticide analysis of water. **Journal of Chromatography**, v.642, n.1, p.135-161, 1993.
- 23 CHIRON, S.; BARCELÓ, D. Determination of pesticides in water by on-line solid-phase disk extraction followed by various liquid chromatographic systems. **Journal of Chromatography**, v.645, n.1, p. 125-134, 1993.
- 24 LISKA, I.; KRUPCIK, J.; LECLERCQ, P.A. The use of solid sorbents for direct accumulation of organic compounds from water matrices: a review of solid-phase extraction techniques. **Journal of High Resolution Chromatography**, v.12, september, p.577-590, 1989.
- 25 MINAS GERAIS. Central de Abastecimento SA. (CEASA). **Acompanhamento dos produtos comercializados: tomate**. Belo Horizonte, 1997.
- 26 INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA e INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA E APLICADA. **Dimensões das carências sociais: informações municipais**. Rio de Janeiro: IBGE, 1996. v. 27.
- 27 MINAMI, K.; HAAG, P. H. **O tomateiro**. 2. ed. Campinas: Fundação Cargil, 1989. 149 p.
- 28 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9897: planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores**. Rio de Janeiro, 1987. 23 p.
- 29 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9898: preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores**. Rio de Janeiro, 1987. 34 p.

- 30 GREEN, J. M. A practical guide to analytical method validation. **Analytical Chemistry**, v. 68, n.9, p.305A-309A, 1996.
- 31 EURACHEM. **The fitness for purpose of analytical methods**: a laboratory guide to method validation and related topics. Teddington: LGC, 1998.
- 32 NATA. National Association of Testing Authorities. **Format and content of test methods and procedures for validation and verification of chemical test methods**. Austrália: NATA, 1997. (Technical Note 17).
- 33 BRUCE, P.; MINKKEN, P.; RIEKKOLA, M. L. Practical method validation: validation sufficient for analysis method. **Mikrochimica Acta**, v.128, n.1-2, p.93-106, 1998.
- 34 HUBER, L. Validation of analytical methods: review and strategy. **LC/GC International**, Feb. 1998. p. 96-105. Disponível em: <<http://www.labcompliance.com/index.htm>>. Acesso em 20 de julho de 1999.
- 35 GLASER, J.A. et al. Trace analyses for wastewaters. **Environmental Science & Technology**, v.15, n.12, p.1426-1435, 1981.
- 36 AOAC. **Peer verified methods program**: manual on policies and procedures. Arlington, 1993.
- 37 BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 20 de 18 de junho de 1986. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 30 de julho de 1986. p.11.356.
- 38 MINAS GERAIS. Comissão de Política Ambiental (COPAM). Deliberação Normativa n.10 de 16 de dezembro de 1986. **Diário do Executivo**, Minas Gerais, 10 de Janeiro de 1987. p.13-15.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado através do convênio entre UFOP e CETEC com financiamento da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais - FAPEMIG.