

**MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE  
ICMBio**



**PARQUE NACIONAL DO ITATIAIA  
PARQUE NACIONAL SERRA DOS ÓRGÃOS**



**BOLETIM  
NUMERO  
27**

**Contaminação Atmosférica Por Pesticidas  
Semivoláteis em Duas Unidades de  
Conservação Montanas no Estado do Rio de  
Janeiro**

**Yago de Souza Guida**



**Julho/2017**

## **EDITORIAL 1**

**O BOLETIM DE PESQUISA DO PNI Nº27 "CONTAMINAÇÃO ATMOSFÉRICA POR PESTICIDAS SEMI VOLÁTEIS EM DUAS UNIDADES DE CONSERVAÇÃO MONTANAS NO ESTADO DO RIO DE JANEIRO"** é a dissertação de mestrado do Biotencologista Yago de Souza Guida apresentada na Pós-Graduação em Ciências Biológicas (Biofísica) do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

O Pesquisador Yago conduziu o seu estudo sobre SUBSTÂNCIAS TÓXICAS PERSISTENTES (STPs) durante 24 meses entre 2013 e 2015, no PARQUE NACIONAL DO ITATIAIA (PNI) E NO PARQUE NACIONAL DA SERRA DOS ÓRGÃOS (PNSO), a cerca de 2.400 metros de altitude.

O estudo objetivou a pesquisar os possíveis subgrupos, ou compostos individuais, de pesticidas semivoláteis de uso restrito e de uso atual, que apresentaram potencial transporte e deposição nas duas UCs citadas.

Os deslocamentos dessas STPs causa um alerta, embora a pesquisa não seja conclusiva, os pesquisadores, principalmente o Prof. Dr. Rodrigo Ornellas Meire Coorientador desta dissertação, continuam aferindo tais substâncias, como as ENDOSSULFANS, CIPERMETRINAS E CLORPIRIFÓS.

O Pesquisador Yago que subiu os Planaltos do Itatiaia e da Serra dos Órgãos para sua pesquisa durante dois anos se apoiou em 148 referências bibliográficas e produziu um trabalho objetivo e competente cujo relato da Coordenadora de Pesquisa do PNSO, Bióloga Cecília Cronemberg de Faria comprova.

Enfim, passo aos leitores deste BOLETIM PNI Nº 27 a formação acadêmica do autor:

YAGO DE SOUZA GUIDA.

**2016**

Doutorado em andamento em Ciências Biológicas (Biofísica) (Conceito CAPES 7).

Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Brasil.

Título: Dinâmica ambiental de contaminantes halogenados.

Orientador: João Paulo Machado Torres.

Coorientador: Rodrigo Ornellas Meire.

Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.

### **2014 – 2016**

Mestrado em Ciências Biológicas (Biofísica) (Conceito CAPES 7).

Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Brasil.

Título: CONTAMINAÇÃO ATMOSFÉRICA POR PESTICIDAS SEMIVOLÁTEIS EM DUAS UNIDADES DE CONSERVAÇÃO MONTANAS NO ESTADO DO RIO DE JANEIRO. Ano de Obtenção: 2016.

Orientador: João Paulo Machado Torres.

Coorientador: Rodrigo Ornellas Meire.

Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.

### **2010 – 2014**

Graduação em Biotecnologia.

Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, UEZO, Brasil.

Título: Determinação de Poluentes Orgânicos Persistentes (HCB, DDTs, PCBs, PBDEs, DPs) em Tartarugas verdes (*Chelonia mydas*) ao longo de áreas costeiras do sul e sudeste do Brasil.

Orientador: João Paulo Machado Torres.

Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.

EM 24 DE JULHO DE 2017

LÉO NASCIMENTO

COORDENADOR DE PESQUISA E EDITOR DO BOLETIM PNI

## EDITORIAL 2

Imaginamos áreas remotas como paraísos intocados, onde a natureza se encontra no seu estado mais selvagem. Os campos de altitude, localizados no topo das montanhas, que só se alcança depois de dez quilômetros de caminhada morro acima, no caso do Parque Nacional da Serra dos Órgãos, certamente são assim... Será?

Esse estudo mostra que não é bem assim. A poluição atmosférica é invisível e está presente em todos os lugares. A poluição se acumula nos locais mais improváveis, por vezes distantes das fontes emissoras. As montanhas podem funcionar como barreira à dispersão de poluentes, que se acumulam ali. Esse trabalho traz um importante alerta sobre efeitos pouco conhecidos de agrotóxicos e outras substâncias tóxicas sobre o meio ambiente, perigos a que estão sujeitas as unidades de conservação, como os Parques Nacionais do Itatiaia e da Serra dos Órgãos.

Com mais esta edição do seu Boletim, o Parque Nacional do Itatiaia amplia sua contribuição para a divulgação dos resultados das pesquisas desenvolvidas ali. Como parques irmãos, próximos na geografia e nos desafios, muitas das questões científicas de interesse para o PNI o são também para o PARNASO, e muitas pesquisas são realizadas em ambas UC. Este número apresenta parte dos resultados de muitos anos de pesquisas nos dois parques, que tem contribuído para tornar mais visível a problemática da poluição atmosférica.

Parabéns aos pesquisadores, autores e editores, e boa leitura!

Cecilia Cronemberger de Faria  
Coordenadora de Manejo da Biodiversidade  
Parque Nacional da Serra dos Órgãos

Ao meu filho, Miguel Guida, combustível que me impulsiona  
rumo a essa e a todas as outras conquistas.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a toda minha família, por ser meu alicerce e pelo suporte de todas as horas para a realização dessa dissertação. Em especial ao meu pai, Mozart, pelos valores herdados. A minha mãe, Jaqueline, pelo amor imensurável e por sempre acreditar. A minha irmã, Aline Aurora, pelo amor e apoio incondicional, pelo exemplo de empenho, dedicação e superação e por ser a pessoa que mais tem fé em mim. E, aos meus irmãos, Guido e Yanka, que muitas vezes me substituem nos compromissos paternos para que eu possa alçar vôo em busca de meus sonhos. Sem vocês, nada seria possível!

Ao Professor João Paulo Machado Torres, pelas oportunidades que me foram oferecidas, pelos ensinamentos do dia a dia e por todo incentivo ao longo dos últimos cinco anos.

Ao Professor Rodrigo Ornellas Meire, pela confiança em mim depositada para a realização desse estudo, pelo trato sempre amigável e solícito, por toda paciência, compreensão e pela naturalidade com a qual ensina sobre ciência e humanidade. Grande exemplo profissional!

Aos Professores Olaf Malm e Paulo Dorneles, pelos exemplos e ensinamentos de profissionalismo.

A todos os profissionais do IBCCF que pelos bastidores fazem possível a realização de tais estudos.

Aos membros do LREPF, pelo convívio e trocas de ensinamentos no dia a dia. Em especial aos amigos Adan Lino e Renan Longo sempre presentes, dispostos e atentos para ajudar. Aos alunos de iniciação científica Éridi da Silva e Thayná Soares, por tudo que pude aprender durante o período em que tive a honra de os coorientar e por acreditarem. E, aos doutores Petrus Magnus, Cláudio Azevedo e Larissa Cunha pelo tratamento igualitário durante as conversas e ensinamentos, com os alunos do laboratório.

Ao aluno de iniciação científica, Felipe Lucena, que foi o montanhista responsável por guiar a maioria das expedições de troca dos amostradores de forma voluntária, pelo cuidado e responsabilidade com que conduziu esta etapa do trabalho. Valeu Forest!

A minha companheira, Larissa Arruda, que esteve presente e me apoiou durante a reta final desse estudo. Muito obrigado pela compreensão e por oferecer seu amor e carinho, principalmente nos momentos em que se viu obrigada a me dividir de forma nada igualitária.

Aos amigos de longa e curta data que apoiaram e compreenderam minhas ausências durante os períodos mais atribulados, mesmo sem entender as explicações que lhes oferecia.

A todos aqueles que torcem por mim e de alguma maneira fazem parte dessa conquista.

## RESUMO

Nas últimas décadas, o número de pesquisas voltadas para o monitoramento e compreensão da dinâmica das Substâncias Tóxicas Persistentes (STPs) e compostos relacionados em regiões remotas vem crescendo consideravelmente, devido principalmente ao seu transporte atmosférico de longo alcance, à persistência ambiental e ao seu potencial toxicológico. Mesmo assim, para uma melhor compreensão do real estado-da-arte da presença de tais contaminantes em regiões remotas, ainda existe uma grande carência de informações a ser preenchida, especialmente sobre variações temporais de médio e longo prazo. Neste contexto, o presente estudo objetiva investigar os possíveis subgrupos, ou compostos individuais, de pesticidas semivoláteis de uso restrito e de uso atual, que apresentam potencial transporte e deposição em duas Unidades de Conservação do estado do Rio de Janeiro. O estudo foi conduzido durante 24 meses entre 2013 e 2015, no Parque Nacional do Itatiaia (PNI) e no Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PNSO), a cerca de 2.400 e 2.200 metros acima do nível do mar, respectivamente, utilizando uma técnica por amostragem atmosférica passiva, (espumas de poliuretano - EPU). A determinação dos contaminantes ocorreu por meio do método instrumental em cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Os resultados demonstram uma diferença significativa sobre a contaminação atmosférica de pesticidas nos dois Parques Nacionais, com valores superiores em até uma ordem de magnitude para o PNSO, quando comparados com os reportados para o PNI. No entanto, em linhas gerais, o perfil de contaminação se repete para ambos os Parques Nacionais, com as maiores concentrações observadas para endossulfans ( $731 \text{ ng.EPU}^{-1}$  – PNI e  $2098 \text{ ng.EPU}^{-1}$  – PNSO) seguidas por cipermetrina ( $69 \text{ ng.EPU}^{-1}$  – PNI e  $449 \text{ ng.EPU}^{-1}$  – PNSO) e clorpirifós ( $39 \text{ ng.EPU}^{-1}$  – PNI e  $146 \text{ ng.EPU}^{-1}$  – PNSO). Assim como em estudos prévios, as concentrações atmosféricas dos demais pesticidas organoclorados, já regulamentados, apresentam concentrações consideradas basais, com algumas exceções (ex. clordanos). Deve ser ressaltada a observação do decréscimo nas concentrações de endossulfam, após seu banimento no Brasil, assim como o acréscimo nas concentrações de compostos de uso corrente como o clorpirifós, durante esse período. Contudo, mais estudos são necessários para compreender a dinâmica e efeitos das elevadas concentrações dos compostos de uso corrente determinados em Unidades de Conservação de regiões remotas. Este pode ser considerado o primeiro monitoramento atmosférico de longo prazo da contaminação por pesticidas semivoláteis e o primeiro a considerar o grupo dos piretróides em território nacional.

## ABSTRACT

In the last decades, the number of researches regarding the monitoring and the knowledge about the dynamics of Persistent Toxic Substances (PTS) and related compounds in remote regions has grown considerably. This is mainly due to their long-range atmospheric transport, its environmental persistence and toxicological potential. Even so, to a better understanding of the real state-of-the-art of the presence of such contaminants in remote regions, there is a lack of information to be filed, especially over medium and long-term variations. In this context, the present study aims to evaluate subgroups, or individual chemicals of legacy and current-use semi volatile pesticides, which could have potentially transport and/or deposition at two Conservation Unit sites from Rio de Janeiro state. The study was carried out along 24 months, from 2013 to 2015, in the National Parks of Itatiaia (NPI) and Serra dos Órgãos (NPSO), approximately 2.400 and 2.200 meters above the sea level, respectively. It was based on an atmospheric passive sampling technique (polyurethane foam - PUF). Target pesticides were detected by means of gas chromatography device coupled with mass spectrometry (GC-MS). The results show a significant difference about the atmospheric contamination by pesticides in the two National Parks. Higher values, up to one order of importance, are measured for NPSO than in the NPI. However, in broad terms, the contamination profile was pointed out for both National Parks: endosulfans ( $731 \text{ ng.PUF}^{-1}$  – PNI and  $2098 \text{ ng.PUF}^{-1}$  – PNSO) followed by cypermethrin ( $69 \text{ ng.PUF}^{-1}$  – PNI and  $449 \text{ ng.PUF}^{-1}$  – PNSO) and chlorpyrifos ( $39 \text{ ng.PUF}^{-1}$  – PNI and  $146 \text{ ng.PUF}^{-1}$  – PNSO). In agreement with previous studies, the atmospheric concentrations of others legacy organochlorine pesticides show background air levels, with some exceptions (ie. clordanes). The decreasing of endosulfan concentrations after its banishment in Brazil, as well as the increasing of current used compounds concentration like chlorpyrifos, during the same period, must be highlighted. Nevertheless, more studies ought to be done for better understanding of the dynamic and effects of high current-use pesticides concentrations measured in protected areas from remote regions. This study can be considered the first long-term atmospheric contamination monitoring by semi volatiles pesticides and the first concerning pyrethroids in national territory.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Imagem de satélite compreendendo parte da Região Sudeste do Brasil, onde estão localizadas as áreas de estudo. Parque Nacional do Itatiaia (PNI) e Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PNSO), ambos indicados em amarelo. Fonte: Google Earth. -----p.26

Figura 2: Mapa de linha ilustrando a delimitação e localização da área do Parque Nacional do Itatiaia. Adaptado de MEIRE *et al.*, 2008. -----p.27

Figura 3: Mapa de linha ilustrando a delimitação e localização da área do Parque Nacional da Serra dos Órgãos. Adaptado de MEIRE *et al.*, 2008. -----p.28

Figura 4: Exemplo de um dos amostradores utilizados para o estudo da contaminação por pesticidas semivoláteis (Ilha Cagarra, Rio de Janeiro, 2016 – Foto: Yago Guida) à esquerda, seguido de seu desenho esquemático a direita. -----p.30

Figura 5: Pontos de amostragem: À esquerda no Parque Nacional da Serra dos órgãos, instalado a ~ 2.200 metros de altitude e a direita no Parque Nacional do Itatiaia, instalado a ~ 2.400 metros de altitude (Fotos: Adan Lino e Rodrigo Meire, respectivamente). -----p.30

Figura 6: Exemplo do material utilizado durante a etapa de extração. A figura da esquerda demonstra o preparo de uma das baterias analíticas contendo três EPU e um branco analítico e a direita o equipamento de Soxhlet automatizado (*Buchi, Extraction system B-811*) em funcionamento (Fotos: Yago Guida). -----p.33

Figura 7: Gráfico de *Box plot* referente à distribuição das concentrações atmosféricas de pesticidas ( $\text{ng.EPU}^{-1}$ ) nos dois Parques Nacionais estudados (PNI - Parque Nacional do Itatiaia, à esquerda; PNSO - Parque Nacional da Serra dos Órgãos, à direita). Os *Box plots* ilustrados em vermelho (S-cipermetrina PNSO e S-endossulfam em ambos os Parques Nacionais) são referentes à escala do segundo eixo Y, à direita. S-HCH (isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  e  $\gamma$ -HCH); S-Heptacloro epóxido (isômeros *Cis* e *Trans*); S-clordano (isômeros *Cis* e *Trans*-clordano); S-DDT (*o,p'* e *p,p'*-DDD, DDE e DDT); S-Drins (aldrin; dieldrin; endrin e isodrin); S-clorpirifós (clorpirifós e clorpirifós metil);  $\beta$ -cipermetrina (a, b, c, d); S-endossulfam (isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ -endossulfam e endossulfam  $\text{SO}_4$ ). S- = somatório de determinado composto. -----p.41

Figura 8: Gráfico de barras, ilustrando a variação das concentrações dos grupos de pesticidas semivoláteis durante os períodos sazonais de amostragem no Parque Nacional do Itatiaia. -----p.43

Figura 9: Gráfico de barras, ilustrando a variação das concentrações dos grupos de pesticidas semivoláteis durante os períodos sazonais de amostragem no Parque Nacional da Serra dos Órgãos. -----p.44

Figura 10: Gráfico ilustrando a variação das concentrações de clordanos ao longo dos períodos amostrados no Parque Nacional do Itatiaia - PNI. -----p.50

Figura 11: Gráfico ilustrando a variação das concentrações de clordanos ao longo dos períodos amostrados no Parque Nacional da Serra dos Órgãos – PNSO. -----p.50

Figura 12: Gráfico ilustrando o decréscimo da contaminação por endossulfam nos Parque Nacionais do Itatiaia (PNI) e da Serra dos Órgãos (PNSO) ao longo dos dois anos de monitoramento. -----p.56

Figura 13: Gráfico ilustrando o percentual de contribuição dos isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ -endossulfam e de seu principal metabólito (endossulfam  $SO_4$ ), no somatório da contaminação atmosférica para cada período monitorado que apresentou valores acima do Limite de Detecção do Método no Parque Nacional do Itatiaia. -----p.58

Figura 14: Gráfico ilustrando o percentual de contribuição dos isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ -endossulfam e de seu principal metabólito (endossulfam  $SO_4$ ), no somatório da contaminação atmosférica para cada período monitorado que apresentou valores acima do Limite de Detecção do Método no Parque Nacional da Serra dos Órgãos. -----p.58

Figura 15: Variação das concentrações de clorpirifós mensurado nos Parques Nacionais do Itatiaia e da Serra dos Órgãos (PNI e PNSO, respectivamente), demonstrando o acréscimo da contaminação no PNSO, ao longo dos períodos (2013-2015). -----p.60

Figura 16: Variação das concentrações de clorpirifós mensurado nos Parques Nacionais do Itatiaia e da Serra dos Órgãos (PNI e PNSO, respectivamente) ao longo dos períodos estudados (2013-2015). -----p.62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Lista de Poluentes Orgânicos Persistentes da Convenção de Estocolmo detalhada de acordo com a data e conferência (*Conference of the Parties COP*) em que foram regulamentados, sua potencial fonte de emissão e o anexo de suas regulamentações. -----p.15

Tabela 2: Detalhamento das informações referentes a cada período de amostragem: Número de amostradores analisados por campanha, tempo de exposição ao longo de cada período sazonal, temperatura média em graus Celsius (quando disponível) e precipitação acumulada do período (soma dos dados disponíveis), por PN. -----p.29

Tabela 3: Detalhes dos métodos utilizados para determinação dos compostos de interesse: Razões m/z dos íons de cada congênera, tempo de retenção dos picos, valor do coeficiente da reta ( $R^2$ ) e fórmula química de cada composto. -----p.36

Tabela 4: Comparação entre os dados mensurados ( $\text{ng.EPU}^{-1}$ ) nos dois Parques Nacionais (Intervalo; Média; Desvio Padrão; Diferença significativa pelo valor de  $P < 0.05$  e teste estatístico utilizado).-----p.40

Tabela 5: Comparação entre as concentrações mensuradas ( $\text{pg/m}^3$ ) nos dois Parques Nacionais (Intervalo; Média; Desvio Padrão; Diferença significativa pelo valor de  $P < 0.05$  e teste estatístico utilizado). -----p.40

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ANVISA — Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- ATSDR — *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*
- COP — *Conference of the Parties*
- CUP — *Current Used Pesticides*
- DDT — Diclorodifeniltricloroetano
- EPU — Espuma de poliuretano
- GAPS — *Global Atmospheric Passive Sampling Network*
- HCB — Hexaclorobenzeno
- HCH — Hexacloro-ciclohexano
- IBCCF — Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho
- IBGE — Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- ICMBio — Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade
- INMET — Instituto Nacional de Meteorologia
- LDM — Limite de detecção do método
- LREPF — Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca
- MDIC — Ministério do Desenvolvimento de Indústria e Comércio
- PN — Parque Nacional
- PNI — Parque Nacional do Itatiaia
- PNSO — Parque Nacional da Serra dos Órgãos
- POPs — Poluentes Orgânicos Persistentes
- RBMA — Reserva da Biosfera da Mata Atlântica
- STPs — Substâncias Tóxicas Persistentes
- TCMX — Tetracloro m-xileno
- UCs — Unidades de conservação
- UFRJ — Universidade Federal do Rio de Janeiro
- UNEP — *United Nations Environmental Programme*
- WHO — *World Health Organization*

## SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO.....	13
<b>1.1 Poluentes Orgânicos Persistentes</b> .....	13
<b>1.2 Pesticidas semivoláteis</b> .....	15
<b>1.3 Pesticidas em regiões remotas</b> .....	18
<b>1.4 Amostradores passivos</b> .....	19
2- JUSTIFICATIVA .....	23
3- OBJETIVOS .....	24
<b>3.1 Objetivo Geral</b> .....	24
<b>3.2 Objetivos específicos</b> .....	24
4- MATERIAIS E MÉTODOS .....	25
<b>4.1 Área de estudo</b> .....	25
<i>4.1.1 Parque Nacional do Itatiaia</i> .....	26
<i>4.1.2 Parque Nacional da Serra dos Órgãos</i> .....	27
<b>4.2 Metodologia</b> .....	28
<i>4.2.1 Amostragem</i> .....	28
<i>4.2.2 Experimental</i> .....	31
<i>4.2.3 Controles de qualidade analítica</i> .....	31
<i>4.2.4 Extração e Purificação</i> .....	33
<i>4.2.5 Procedimentos cromatográficos</i> .....	34
<b>4.3 Análises de dados</b> .....	37
<b>4.4 Volume de ar estimado</b> .....	37
5- RESULTADOS.....	39
6- DISCUSSÃO .....	45
<b>6.1 Pesticidas organoclorados</b> .....	45
<i>6.1.1 Hexaclorobenzeno</i> .....	45
<i>6.1.2 Hexacloro-ciclohexanos</i> .....	46
<i>6.1.3 Heptacloro epóxido</i> .....	48
<i>6.1.4 Clordanos</i> .....	49
<i>6.1.5 DDT</i> .....	51
<i>6.1.6 Drins</i> .....	52
<i>6.1.7 Mirex</i> .....	53
<i>6.1.8 Endossulfam</i> .....	54
<b>6.2 Pesticidas Organofosforados</b> .....	59

6.2.1 Clorpirifós .....	59
<b>6.3 Pesticidas piretróides .....</b>	<b>60</b>
6.3.1 Cipermetrina .....	60
<b>7- CONCLUSÕES.....</b>	<b>63</b>
<b>8- SUGESTÕES .....</b>	<b>64</b>
<b>9- REFERÊNCIAS.....</b>	<b>65</b>
<b>10- APÊNDICES .....</b>	<b>77</b>
Apêndice I.....	77
Apêndice II .....	78
Apêndice III.....	79
Apêndice IV .....	80

## 1- INTRODUÇÃO

Durante o século XX a crescente demanda e oferta de novas substâncias químicas levaram a um grande aumento nas concentrações destes compostos no meio ambiente, principalmente por meio de ações antrópicas potencialmente poluidoras (ALMEIDA *et al.*, 2007). Quando investigamos essas ações, para entender a origem da poluição ambiental, podemos destacar dois fatores básicos: a industrialização, devido à quantidade de resíduos gerados e a produção de *commodities* necessária para suprir a demanda do aumento contínuo da população. Como o crescimento da produção de alimentos deve acompanhar o crescimento da população, o uso de fertilizantes e agrotóxicos para aumentar a produtividade nas áreas disponíveis vem sendo cada vez mais intensificado (FELLENBERG, 1980).

Essas substâncias, quando constituídas primariamente de moléculas orgânicas, podem ser denominadas como micropoluentes orgânicos, independentemente de sua origem. Ademais, devido à elevada persistência destas substâncias no meio ambiente e à sua grande capacidade de dispersão, estas substâncias estão globalmente distribuídas, podendo ser encontradas em todos os compartimentos ambientais (FERNANDEZ, *et al.*, 1999; SANTOS *et al.*, 2006; RIBEIRO *et al.*, 2011; WANIA; MACKAY, 1995).

Sissino e Oliveira-Filho (2013) apontam que somente 283.000 das 54.000.000 substâncias químicas disponíveis comercialmente estão regulamentadas. Ademais, ao serem liberadas no meio ambiente, podem sofrer transformações e interações complexas, contribuindo para o aumento desse número. Entre estes produtos químicos, estão as Substâncias Tóxicas Persistentes (STPs) que têm como principais características: (1) ampla dispersão ambiental; (2) hidrofobicidade relativa; (3) baixa degradabilidade no meio ambiente; (4) tendência bioacumulativa em tecidos biológicos e (5) potencial toxicológico relativo (ALMEIDA *et al.*, 2007).

### 1.1 Poluentes Orgânicos Persistentes

Uma importante subcategoria das STPs são os Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) que apresentam propriedades tóxicas, são resistentes à degradação no meio ambiente e apresentam potencial bioacumulativo e de biomagnificação ao longo da cadeia trófica, conforme a definição proposta pela Convenção de Estocolmo em maio de 2001 (UNEP,

2001).

Os POPs são também caracterizados por serem compostos semivoláteis e de alta capacidade de dispersão por meio de correntes oceânicas, espécies migratórias e do transporte atmosférico (ALMEIDA *et al.*, 2007). Outra característica fundamental dos POPs é a sua lipofilicidade, expressa pelo forte particionamento com a matéria orgânica e lipídios nos organismos (JAPENGA *et al.*, 1988). A persistência nos organismos é ditada pela combinação de fatores como grau de lipofilicidade e resistência a metabolismo e, se dá quando a taxa de metabolização é baixa, tendendo a acumular nos tecidos e conseqüentemente nas cadeias tróficas, expressando o processo de biomagnificação (JONES; VOOGT, 1999). Ainda segundo Jones e Voogt (1999), o transporte de longo alcance é determinado pela capacidade de o composto estar presente no estado gasoso nas condições ambientais e por sua estabilidade, quando a meia vida desses compostos pode atingir décadas no solo ou sedimento e diversos dias na atmosfera.

Devido a essas características, diversos casos de contaminação associados à exposição aos POPs ocorreram e ocorrem no mundo, alertando para a necessidade de uma estratégia global de regulamentação desses compostos amplamente utilizados na indústria, agricultura e medicina, como insumos industriais, agrotóxicos, ou no controle de insetos e vetores de doenças endêmicas, além de serem produzidos também de forma não intencional, como em processos químicos e de combustão. Com isto, a comunidade internacional se mobilizou, a partir de 1995, e, após uma série de negociações, foi acordada, em 2001, a Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, que entrou em vigor apenas no ano de 2004, para o estabelecimento de medidas de controle para essas substâncias (Ministério do Meio Ambiente - MMA, 2015).

No ano de 2001, ocorreu um encontro entre representantes de 151 países, na Suécia, onde medidas de controle de produção e comercialização dos POPs foram votadas. Inicialmente, e para a imediata intervenção dos países, ficou decidido pela eliminação de 12 contaminantes - conhecidos como “os doze sujos” (*The Dirty Dozen*) -, dos quais alguns serão banidos até o ano de 2025 e outros tiveram seu uso restrito a casos de doenças de calamidade pública (UNEP, 2002). No ano de 2009 esse número foi ampliado, após decisão da 4ª Conferência das Partes de incluir mais nove substâncias (UNEP, 2010). Em 2011, houve a inclusão do endossulfam, na sexta Conferência das Partes – *Conference of the Parties* (COP 6), em maio de 2013, foi adicionado o Hexabromociclododecano (HBCD) e, por fim, na última COP, ficou decidida a listagem de mais três contaminantes (Hexaclorobutadieno, Pentaclorofenol e derivados e Naftalenos policlorados) (UNEP, 2015). A Tabela 1 mostra

todos os compostos listados na Convenção de Estocolmo, até os dias de hoje, suas respectivas categorias e seu anexo de restrição.

**Tabela 1:** Lista de Poluentes Orgânicos Persistentes da Convenção de Estocolmo detalhada de acordo com a data e conferência (*Conference of the Parties COP*) em que foram regulamentados, sua potencial fonte de emissão e o anexo de suas regulamentações:

Composto	Conferência ano inclusão	Fonte
Aldrin [A]	COP 1 - 2001	Pesticida
Bifenilas policloradas (PCBs) [A]* [C]	COP 1 - 2001	Químico industrial / Produzido não intencionalmente
Clordano [A]	COP 1 - 2001	Pesticida
Diclorodifeniltricloroetano (DDT) [B]	COP 1 - 2001	Pesticida
Dieldrin [A]	COP 1 - 2001	Pesticida
Dioxinas (PCDD) [C]	COP 1 - 2001	Produzidos não intencionalmente
Endrin [A]	COP 1 - 2001	Pesticida
Furanos (PCDF) [C]	COP 1 - 2001	Produzidos não intencionalmente
Heptacloro [A]	COP 1 - 2001	Pesticida
Hexaclorobenzeno (HCB) [A] [C]	COP 1 - 2001	Químico industrial / Produzido não intencionalmente / Pesticida
Mirex [A]	COP 1 - 2001	Pesticida
Toxafeno [A]	COP 1 - 2001	Pesticida
$\alpha$ - HCH [A]	COP 4 - 2009	Pesticida
$\beta$ - HCH [A]	COP 4 - 2009	Pesticida
ÁcidoPerfluoro-octanosulfônico (PFOS) e derivados [B]	COP 4 - 2009	Químico industrial
Clordecona [A]	COP 4 - 2009	Pesticida
Hepta e Hexabromodifenil éter [A]	COP 4 - 2009	Químico industrial
Hexabromobifenil [A]	COP 4 - 2009	Químico industrial
Lindano $\gamma$ -HCH [A]	COP 4 - 2009	Pesticida
Pentaclorobenzeno [A] [C]	COP 4 - 2009	Químico industrial / Produzido não intencionalmente
Tetra e Pentabromodifenil éter [A]	COP 4 - 2009	Químico industrial
Endossulfam técnico e isômeros [A]	COP 5 - 2011	Pesticida
Hexabromociclododecano (HBCD) [A]	COP 6 - 2013	Químico industrial
Hexaclorobutadieno [A]	COP 7 - 2015	Químico industrial
Pentaclorofenol e derivados [A]	COP 7 - 2015	Pesticida
Naftalenos policlorados [C]	COP 7 - 2015	Químico industrial / Produzido não intencionalmente

Anexo [A], em eliminação, com o uso e produção proibidos (\*- com algumas restrições específicas); Anexo [B], com usos restritos (mas com a perspectiva de serem eliminados); Anexo [C], produzidos não intencionalmente.

## 1.2 Pesticidas semivoláteis

Segundo a Organização Mundial da Saúde (*World Health Organization - WHO*), desde

a década de 1970 as principais fontes de POPs no ambiente são rurais, através de agrotóxicos, seguidas de fontes industriais como retardantes de chamas, sistemas de transferência de calor, como lubrificantes, plastificantes em tintas, dentre muitos outros (WHO, 1976).

O uso de pesticidas modernos teve início em 1939, na Suíça, quando Paul Müller descobriu o poder inseticida do diclorodifeniltricloroetano (DDT), embora essa molécula tenha sido sintetizada pela primeira vez em 1874 por Othmar Zeidler, o uso do DDT aplicado no combate ao vetor da malária, deu a Paul Müller o Premio Nobel em Fisiologia ou Medicina (WHO, 1982). Esse pesticida, que consiste em uma mistura composta principalmente de *p,p'*-DDT e porções menores de *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDD e impurezas, foi amplamente utilizado no combate a pragas, na agricultura e agropecuária, na prevenção de tifo e controle de piolhos em soldados durante a Segunda Guerra Mundial (D'AMATO *et al.*, 2002).

A partir de então, diversas novas moléculas de pesticidas organoclorados passaram a ser sintetizadas e utilizadas indiscriminadamente, até que Rachel Carson (1962) alertasse o público em geral sobre os possíveis efeitos negativos desses compostos, quando publicou o livro “Primavera Silenciosa”, onde aponta o diclorodifeniltricloroetano (DDT) como responsável pela diminuição da população de aves norte americanas, em especial para duas espécies de aves de rapina: a águia calva ou careca (*Haliaeetus leucocephalus*), símbolo dos Estados Unidos da América e, o falcão peregrino (*Falco peregrinus*). Seu seminal livro é considerado a primeira manifestação ecológica contra o uso indiscriminado de pesticidas.

No entanto, o banimento ou mesmo a restrição desses compostos, fez com que novos compostos fossem produzidos pela indústria química. Com isto, ainda nos anos 70 surge uma nova categoria de pesticidas derivados das piretrinas, denominados piretróides. As piretrinas tinham seu uso restrito devido ao elevado potencial de degradação no meio ambiente, porém, os piretróides sintéticos aumentaram a resistência, à luz solar e ao ar, dos ésteres tóxicos isolados das flores das espécies de *Chrysanthemum cinerariaefolium* e espécies relacionadas, além de apresentarem alta hidrofobicidade. Tais propriedades conferem a essas moléculas, por exemplo, características apropriadas para o uso agrícola (CHEN; WHANG, 1996). Desde então essas substâncias têm sido utilizadas como alternativa a compostos químicos já restritos ou banidos, tanto no setor agrícola como no uso doméstico e sanitário (VALENTINE, 1990; SANTOS; AREAS; REYES, 2007).

Assim, os piretróides tiveram seu uso difundido, substituindo os pesticidas organoclorados, muito persistentes no ambiente, carbamatos e organofosforados que são, em sua maioria, muito tóxicos, especialmente ao sistema nervoso central. Os piretróides tiveram

seu uso difundido para além da agricultura, tornando-se um dos principais grupos de pesticidas utilizados no mundo (VALENTINE, 1990).

Embora seu uso seja considerado seguro por apresentarem baixa toxicidade em mamíferos, devido a sua metabolização por hidrólise e um tempo consideravelmente menor de meia vida quando comparado aos pesticidas clássicos já listados como POPs (CHAMBERS, 1980; DEMOUTE, 1989; GODIN *et al.*, 2007), alguns estudos recentes sugerem o potencial neurotóxico, carcinogênico e imunossupressor de piretróides em alguns experimentos com mamíferos (JIN *et al.*, 2012; SCHAFER *et al.*, 2008; SCOLLON *et al.*, 2011). Além disso, o uso indiscriminado e massivo dos piretróides acabou se tornando algo equivalente ao potencial de persistência dos POPs, no que diz respeito às concentrações mensuradas em amostras ambientais, presença em leite humano e transferência placentária em mamíferos marinhos (BOUWMAN, 2009; FEO *et al.*, 2012; ALONSO *et al.*, 2012).

Outro grupo de pesticidas utilizados intensamente, em escalas até mesmo globais, são os pesticidas organofosforados. Com características similares aos piretróides, porém com maior potencial toxicológico, esses compostos se tornaram amplamente utilizados na agricultura, indústria e no uso doméstico (WHO, 1990). Embora seu efeito neurotóxico em caso de intoxicação mediante altas doses em curto prazo (aguda) esteja bem descrito, o fato de estudos de intoxicação mediante baixas doses contínuas (crônica) não conseguirem gerar resultados consistentes, fundamenta o uso atual de tais compostos químicos (KAMEL; HOPPIN, 2004; MACKENZIE *et al.*, 2013; TAKAHASHI; HASHIZUME, 2015).

No Brasil, os primeiros registros relativos ao uso de compostos organoclorados são do ano de 1946, devido à presença de pragas como o gafanhoto-migratório, a broca-do-café e as pragas do algodoeiro. Assim surgiram as primeiras campanhas fitossanitárias que incrementaram o consumo de agrotóxicos como lindano, DDT e parationa (OLIVEIRA, 2005), que foram durante muito tempo os principais compostos utilizados no País (ALVES FILHO, 2002). O aumento da produtividade agrícola nacional, também conhecido como “revolução verde”, teve início nos anos 60, mas o uso de agrotóxicos foi consideravelmente alavancado em 1975, com a criação do Programa Nacional de Defensivos Agrícolas (PNDA), que condicionou a concessão do crédito rural à compra de agrotóxicos (PREZA *et al.*, 2012). Este marco regulatório defasado e pouco rigoroso facilitou o rápido registro de substâncias agrotóxicas, estimulando assim sua produção e consumo, mesmo quando muitas já estavam banidas pelas legislações de países desenvolvidos (PELAEZ; TERRA; SILVA, 2010).

Desde então, o Brasil tem constituído um perfil agroexportador, se tornando extremamente dependente do setor agrícola para o equilíbrio da sua balança comercial

(VALENCIA, 2007). Este perfil, fez com que os agrotóxicos se tornassem um fator extremamente importante dentro do modelo de desenvolvimento da agricultura brasileira (MMA, 2015), com o país ocupando o posto de maior mercado mundial de agrotóxicos a partir do ano de 2008 (CARNEIRO *et al.*, 2012). O mercado nacional de venda de agrotóxicos movimentou 936 mil toneladas desses compostos, apenas com a safra entre o 2º semestre de 2010 e o 1º semestre de 2011, sendo 833 mil toneladas produzidas em território nacional e 246 mil toneladas importadas. Ainda segundo Carneiro e colaboradores (2012), no ano de 2010 o Brasil, sozinho, foi responsável por 19% do mercado global de agrotóxicos, movimentando cerca de 7,3 bilhões de dólares americanos.

### **1.3 Pesticidas em regiões remotas**

Devido às características já descritas das STPs, como grande capacidade de dispersão, baixa reatividade no meio ambiente e grande tendência para se bioacumular nos tecidos dos organismos vivos, ao longo das últimas duas décadas, diversos grupos de pesquisa se empenharam em entender porque essas substâncias podem ser encontradas a grandes distâncias de suas fontes, apresentando ainda graus variados de toxicidade (ALMEIDA *et al.*, 2007). Com isto, o número de estudos que apontam o aumento das concentrações de STPs em regiões remotas do globo, como nos círculos polares Ártico e Antártico, e em regiões de elevadas altitudes, vem aumentando consideravelmente (WANIA; MACKAY, 1995; BRINK, 1997; KELLY; GOBAS, 2003; FERNANDEZ, *et al.*, 1999 e 2005; LIVINGSTONE, 2005; MEIRE, 2011).

Esses estudos sugerem que a temperatura direciona as taxas de evaporação e deposição desses compostos, gerando um fenômeno conhecido como “destilação global”. Esse termo é utilizado para descrever o processo por meio do qual os compostos voláteis evaporam em regiões quentes e temperadas e, por meio do transporte atmosférico de longas distâncias, alcançam regiões mais frias onde condensam e se depositam, explicando um comportamento translatitudinal ou altitudinal de dispersão. Sendo assim, baixas latitudes, próximas aos trópicos, ou regiões com baixas altitudes apresentariam uma elevada taxa de emissão, enquanto regiões de elevada latitude, próxima aos polos, ou regiões de altas altitudes manteriam uma elevada taxa de deposição (WANIA; MACKAY, 1993 e 1995; CALAMARI *et al.*, 1991; MEIRE, 2011).

No entanto, segundo Kallenborn (2006), as regiões de montanhas sofrem uma maior

influência dessas substâncias em comparação aos polos, visto que essas regiões, muitas vezes, estão localizadas próximas a diversas fontes de emissão em potencial. Além disso, compostos com curto tempo de vida na atmosfera não atingiriam os polos, mas provavelmente alcançariam essas regiões de altas altitudes próximas a potenciais fontes poluidoras como grandes metrópoles, zonas industriais, agrícolas ou onde haja doenças endêmicas.

No Brasil, há a ocorrência de regiões subalpinas de clima frio e úmido, dominado por uma formação vegetal arbustiva, formando habitats característicos de um passado de oscilações climáticas que são conhecidas como campos de altitude (SAFFORD, 1999). Esse raro ecossistema de mata atlântica está localizado principalmente na região sudeste, de forma espaçada e restrita, formando um “arquipélago” de regiões montanas acima de 2.000 metros, do qual pouco se sabe a respeito de seu desenvolvimento histórico, sua biogeografia e ecologia (MEIRE, 2011). Seu alto nível de isolamento favoreceu o elevado número de espécies endêmicas, das quais muitas já se encontram ameaçadas de extinção e, além da ameaça de deslocamento vertical dos estratos vegetais e das faunas associadas, por conta do aquecimento global, esses campos de altitude vêm sendo expostos a níveis atmosféricos extremos de pesticidas, muitas vezes considerados similares aos níveis globais detectados em regiões agrícolas (MEIRE *et al.*, 2012 a).

Embora o potencial ecotoxicológico dos agrotóxicos ainda seja desconhecido em populações de plantas e animais dessa região, vale ressaltar que o Rio de Janeiro foi o estado responsável pela maior utilização per capita de agrotóxicos no ano de 2009, com consumo de quase 11 kg/ha/ano, enquanto que, a média nacional esteve entorno de 3,5 kg/ha/ano (IBGE, 2012). Adicionalmente, a região serrana do Rio de Janeiro é responsável por aproximadamente 70% da produção interna de verduras, frutas e legumes, sendo a principal abastecedora dos mercados do estado (FERNANDES *et al.*, 2006; VALENCIA, 2007). Além de ser responsável por 59% da produção de flores e plantas ornamentais do estado, segundo Costa e colaboradores (2006).

Estudos prévios demonstraram amplo uso de agrotóxicos na região, tanto na produção de alimentos (QUEIROZ, 2007), quanto na produção de flores (HOSHI, 2009).

#### **1.4 Amostradores passivos**

No que diz respeito ao monitoramento atmosférico de STPs, as técnicas de amostragem mais comuns são baseadas no uso de amostradores ativos e passivos. Os

amostradores ativos os mais tradicionais, sendo capazes de determinar quantitativamente a concentração de compostos semivoláteis através do bombeamento de quantidades mensuráveis de ar por filtros e adsorventes específicos (YUSA *et al.*, 2009). Porém, o suprimento constante de energia elétrica, o alto custo dos equipamentos e a demanda por pessoal capacitado para operação dos mesmos, limitam o uso de amostradores ativos em estudos ambientais, especialmente, no monitoramento de áreas remotas ou em estudos que objetivem um número expressivo de pontos (MEIRE, 2011).

Com isto, o uso de amostradores passivos vem se consolidando como técnica alternativa ao uso tradicional de amostradores ativos para o monitoramento de diversas STPs tanto em escala regional como global (POZO *et al.*, 2004; HARNER *et al.* 2006a; CHAEMFA *et al.*, 2008).

Os amostradores passivos, como o próprio nome sugere, possibilitam técnicas de amostragem que não necessitam de um suprimento energético, baseadas na acumulação/adsorção de determinados compostos mediante a capacidade de retenção do amostrador. Para que ocorra à difusão é necessária a formação de uma camada estática de gás na interface ar – adsorvente. Essa camada é responsável pela difusão molecular entre os dois meios, de acordo com a primeira Lei de Fick (CRUZ; CAMPOS 2002).

A primeira Lei de Fick é representada pela fórmula:

$$F = - DA \, dC / dX (1)$$

Onde,  $D$  é representado pelo coeficiente de difusão;  $A$  é a área de seção transversal percorrida pela difusão; e  $dC / dX$  é o gradiente de concentração perpendicular a área  $A$ . O sinal negativo indica que a concentração do analito decresce na direção da difusão (MEIRE, 2011, pg 17).

No caso de amostradores passivos constituídos por espumas de poliuretano (EPU), a incorporação de moléculas apolares possui fraca relação com a temperatura e forte relação com a velocidade do vento. Portanto, visando reduzir ao máximo a influência por correntes de vento forte, as EPUs são geralmente amostradas dentro de domos de aço inoxidável, com pequenas aberturas, permitindo condições favoráveis a transferência de massa de ar entre os dois meios (ar – EPU) (SHOIEB; HARNER, 2002; POZO *et al.*, 2004). Ainda segundo Pozo e colaboradores (2004), a capacidade de retenção de determinada substância química em uma EPU é definida pelo coeficiente de partição da molécula alvo entre o ar e o meio adsorvente

em questão, denominado como  $K_{EPU-Ar}$ . Esse coeficiente de partição, por sua vez, pode ser comparado ao coeficiente de partição octanol-ar ( $K_{O-Ar}$ ), onde o octanol assume o papel da matéria orgânica, já bem descrito na literatura para muitos compostos organohalogenados, como os pesticidas semivoláteis.

Inicialmente desenvolvidos para avaliar a exposição ocupacional, esses amostradores passivos desempenham hoje um papel fundamental no monitoramento atmosférico do transporte e distribuição de poluentes ao longo de gradientes ambientais, devido ao seu baixo custo de instalação, tamanho reduzido, facilidade de manuseio, dentre outros aspectos vantajosos (HARNER *et al.*, 2006a).

Em contrapartida, algumas desvantagens precisam ser consideradas. A principal delas é a estimativa do volume de ar amostrado durante o período de estudo, o que torna esta técnica um método semiquantitativo, já que baseado neste volume (metros cúbicos) e na concentração mesurada na EPU é que obtemos a concentração atmosférica real da substância química de interesse (YUSA *et al.*, 2009). Ainda assim, os resultados gerados por esta técnica podem ser considerados satisfatórios, especialmente quando calibrados juntos a amostradores ativos. Segundo alguns autores, a diferença entre as técnicas pode apresentar erros de duas a três vezes (HARNER *et al.* 2006a).

Outras desvantagens que podem dificultar a compreensão dos dados amostrados são: a restrição de amostragem dos poluentes sob a forma gasosa, variação de temperatura, velocidade do vento e a presença de aerossóis e material particulado (CHAEMFA *et al.*, 2008). Em relação ao material particulado, alguns autores estimam que sua influência na incorporação quantitativa de moléculas sequestradas sob a forma gasosa é pouco significativa, uma vez que esse montante é calculado em torno de 10% e apresenta, em sua maioria, medidas inferiores a 1  $\mu$ m, assumindo assim um comportamento semelhante de transporte e incorporação ao de substâncias químicas na fase gasosa (KLANOVA *et al.*, 2008; CHAEMFA *et al.*, 2008).

Mesmo sob essas desvantagens, muitos estudos utilizam amostradores passivos no monitoramento atmosférico de STPs, principalmente estudos referentes ao monitoramento de POPs. Nesses estudos, a principal técnica de amostragem está baseada na sorção passiva de POPs na forma gasosa para as EPU. Essa técnica desenvolvida por Shoieb e Harner (2002), ampliou o monitoramento atmosférico, tornando-o capaz de inventariar e mapear a concentração atmosférica dessas substâncias químicas em escala regional, continental ou até mesmo global (JAWARD *et al.*, 2004 e 2005; POZO *et al.*, 2006 e 2009).

Um exemplo bem sucedido sobre o monitoramento de STPs baseado em tal técnica é o

programa *The Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS)*. O *GAPS* teve seu início em 2004 e atualmente opera com mais de 50 pontos de amostragem em todo o mundo, com a proposta de produzir um banco de dados conciso para uma avaliação mais abrangente sobre o transporte de STPs dentro de uma escala global de entendimento (HARNER *et al.*, 2006b; POZO *et al.*, 2006 e 2009).

## 2- JUSTIFICATIVA

O presente estudo é motivado pela necessidade de compreensão do atual cenário relativo ao comportamento e destino final de pesticidas semivoláteis amplamente utilizados no passado e já regulamentados, tidos como clássicos e pesticidas semivoláteis de uso corrente, amplamente utilizados no Brasil e no estado do Rio de Janeiro. Este é o primeiro monitoramento atmosférico de longo prazo da contaminação por pesticidas semivoláteis e o primeiro a considerar o grupo dos piretróides, em território nacional. Essa dissertação é parte do projeto PENSA RIO – 2012, contemplado pelo Edital FAPERJ N°. 19/2011, intitulado: *“Identificação e monitoramento de impactos antrópicos e mudanças climáticas sobre a biodiversidade em gradientes altitudinais de áreas de conservação estratégicas para o Brasil”* (coordenador: Dr. Olaf Malm). O objetivo central dessa dissertação é investigar os possíveis subgrupos, ou compostos individuais, de poluentes que apresentam potencial transporte e deposição em campos de altitudes do estado do Rio de Janeiro, tentando correlacionar com o uso histórico e atual desses compostos e suas interações com o clima em regiões de montanhas tropicais. O trabalho de campo referente a esse estudo foi conduzido nos dois Parques Nacionais mais antigos do estado, o Parque Nacional do Itatiaia (PNI) e o Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PNSO), ambos inseridos no Bioma da Mata Atlântica constituem unidades de conservação responsáveis pela preservação de diversas espécies endêmicas, bem como de florestas tropicais e subtropicais de encosta, florestas montanas, matas nebulares e campos de altitude.

### **3-OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Investigar a ocorrência de poluentes orgânicos semivoláteis em Parques Nacionais, em áreas de montanhas tropicais fluminenses.

#### **3.2 Objetivos específicos**

I) Avaliar a presença de contaminantes de uso histórico e corrente em território nacional, nas duas regiões de altitude.

II) Comparar as concentrações de poluentes orgânicos semivoláteis encontradas entre os dois pontos de amostragem do presente estudo e com aquelas de investigações prévias realizadas no Brasil e no Mundo.

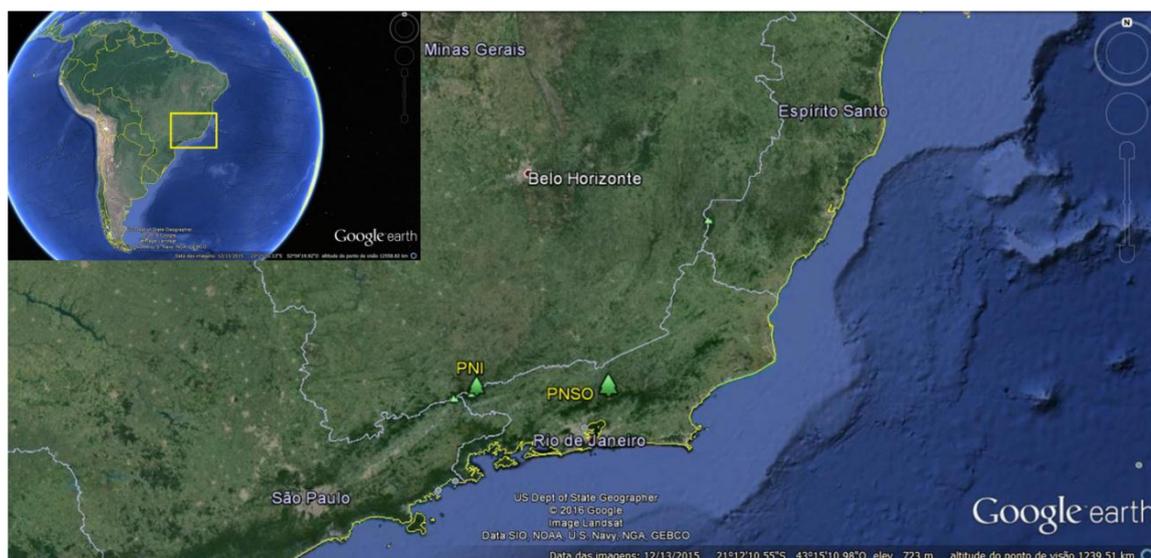
III) Investigar as variações sazonais e anuais nas concentrações atmosféricas de poluentes orgânicos semivoláteis.

## 4- MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Área de estudo

Segundo Franco (2000), ainda no século XIX (1872), foi criado o primeiro Parque Nacional (PN) do mundo, o Yellowstone, nos Estados Unidos. Fruto do crescimento e fortalecimento das correntes conservacionistas, em meio à intensa destruição dos recursos naturais, o parque foi criado para preservar ecossistemas naturais de grande relevância ecológica e beleza cênica. Os mesmos princípios nortearam a criação dos primeiros parques nacionais brasileiros, na década de 1930, que são geridos pelo órgão federal Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade – ICMBio (BRITO, 2003). Esse estudo foi realizado em dois dos mais antigos, mais visitados e mais pesquisados parques nacionais do Brasil, o Parque Nacional do Itatiaia (PNI) e o Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PNSO). Essas áreas são protegidas e consideradas estratégicas para a conservação da Mata Atlântica no estado do Rio de Janeiro. Ambos os Parques fazem parte da Reserva da Biosfera da Mata Atlântica (RBMA) por apresentarem relevante biodiversidade, incluindo diversas espécies endêmicas e ameaçadas de extinção (Fundação SOS Mata Atlântica, 2010). No entanto, apesar da alta riqueza de espécies locais, sua área encontra-se altamente fragmentada com apenas 8% de sua área original remanescente, onde boa parte encontra-se preservada em áreas montanhosas, como nas Serras do Mar e da Mantiqueira (MYRES *et al.* 2000).

Essas duas unidades de conservação (UCs), apontadas na Figura 1, estão localizadas próximas aos maiores centros urbanos do país e de áreas de grandes empreendimentos industriais como o Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro, a Companhia Siderúrgica Nacional e outras indústrias de médio porte, além de estradas de alta rodagem (MEIRE, 2011). Além disso, esses parques apresentam grandes áreas de altitude, também conhecidas como Campos de altitude, áreas essas que estão entre as mais ameaçadas pelo aquecimento global, além de serem frequentemente atingidas por incêndios (AXIMOFF, 2011). A soma das áreas acima de 1.500 m de altitude de ambas as unidades de conservação corresponde a aproximadamente 70% das áreas elevadas de todo o Estado do Rio de Janeiro (SAFFORD, 1999).

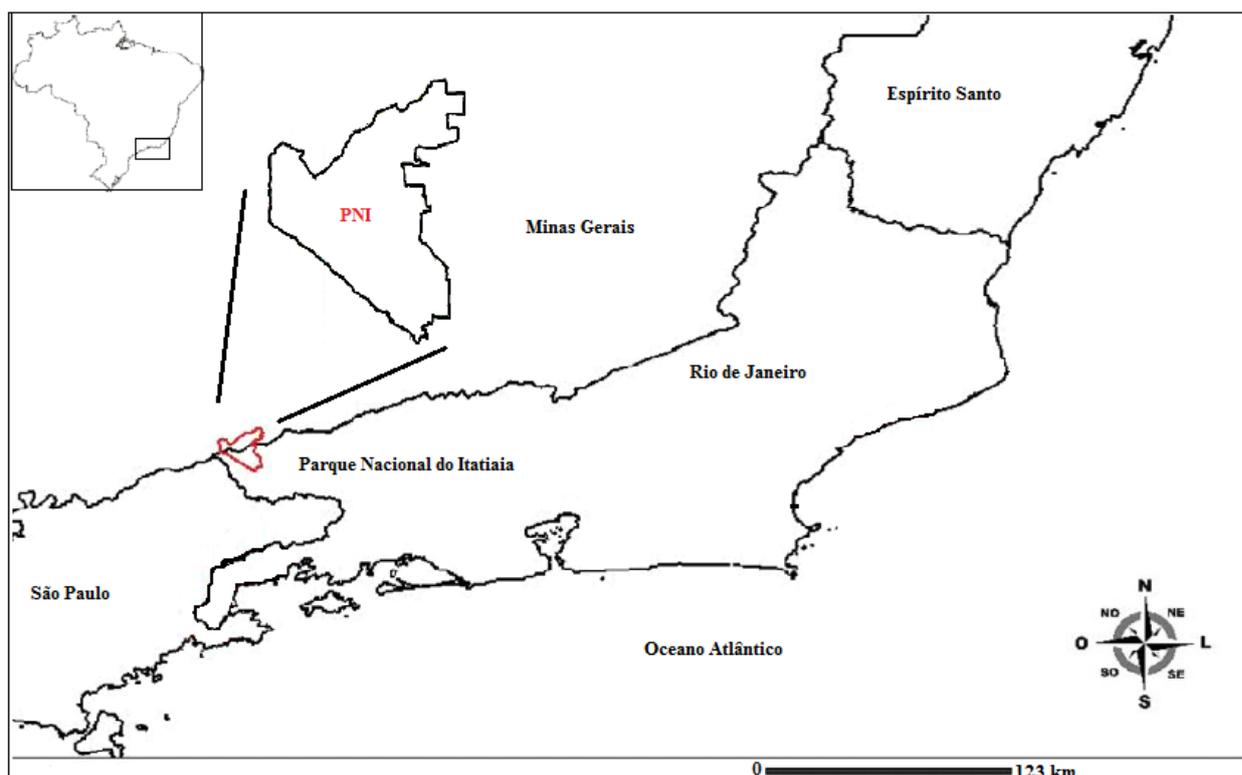


**Figura 1:** Imagem de satélite compreendendo parte da Região Sudeste do Brasil, onde estão localizadas as áreas de estudo. Parque Nacional do Itatiaia (PNI) e Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PNSO), ambos indicados em amarelo. Fonte: Google Earth.

#### 4.1.1 Parque Nacional do Itatiaia

O Parque Nacional do Itatiaia (PNI) é o Parque Nacional mais antigo do Brasil e o sétimo mais visitado, segundo dados de visitação do ICMBio do ano de 2015. Fundado em 14 de junho de 1937 pelo decreto n. 1.713, o PNI localiza-se entre a Região Sul do estado do Rio de Janeiro e o estado de Minas Gerais. Situado na Serra da Mantiqueira, entre os paralelos 22° 19' e 22° 45' latitude sul e entre os meridianos 44° 15' e 44° 50' de longitude oeste, o PNI abrange os municípios de Itatiaia e Resende, no estado do Rio de Janeiro, e Itamonte, Alagoa e Bocaina de Minas, no estado de Minas Gerais, onde ficam aproximadamente 60% de seu território (BRASIL, 1937). A área original do PNI era de 11.943 ha no ato de sua criação e em 20 de setembro de 1982 foi ampliada para aproximadamente 30.000 ha, através do decreto n. 87.586 que permanece vigente até os dias de hoje (BRASIL, 1982). A área do Parque encontra-se ilustrada com mais detalhes na Figura 2.

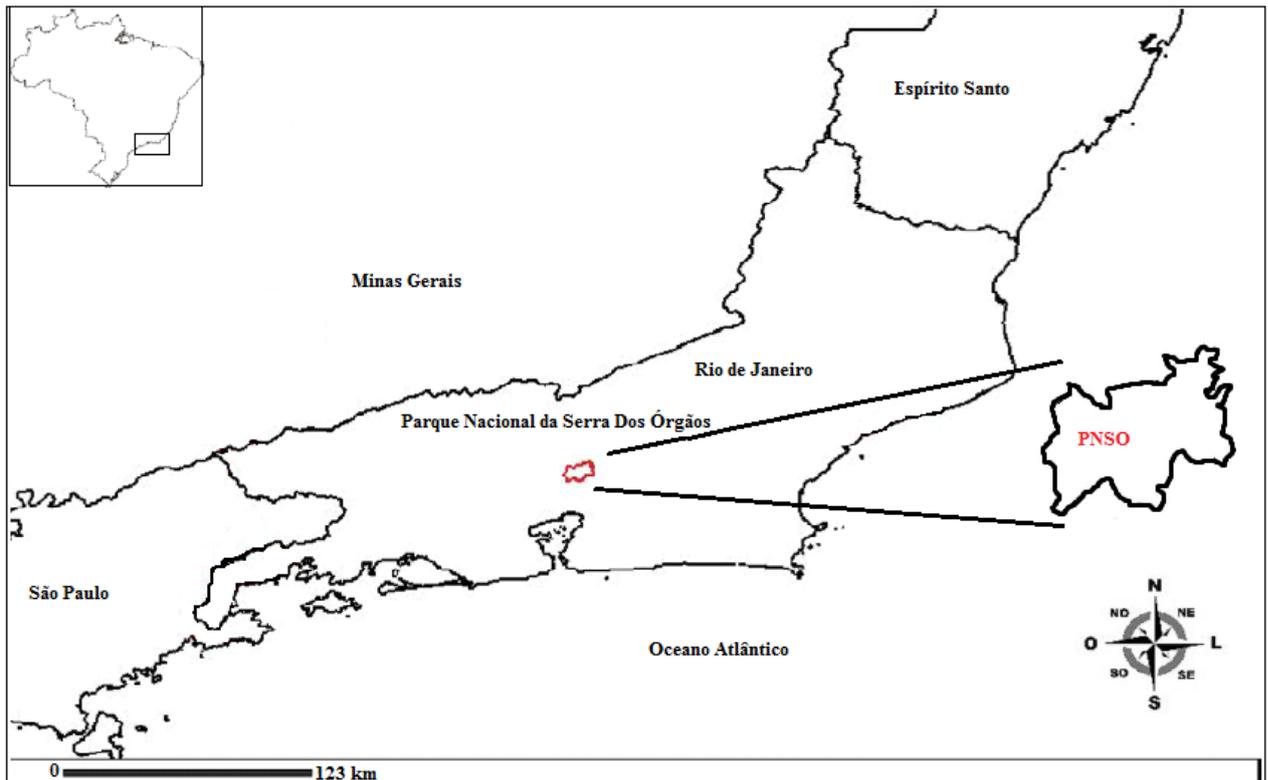
Com sua altitude variando de 600 a 2.791 metros no seu ponto mais alto, o Pico das Agulhas Negras, o PNI apresenta planos conhecidos como Parte alta e Parte baixa que se complementam. A Parte alta, conhecida como Planalto, é composta por montanhas e espécies típicas de ambientes com grandes altitudes e baixas temperaturas. Durante o inverno a temperatura e pluviosidade diminuem consideravelmente, deixando o clima seco e muito frio, podendo ocorrer geadas (frequentemente) e até mesmo precipitações de neve (raramente) nos dias mais rigorosos de inverno (de julho a agosto).



**Figura 2:** Mapa de linha ilustrando a delimitação e localização da área do Parque Nacional do Itatiaia. Adaptado de MEIRE *et al.*, 2008.

#### 4.1.2 Parque Nacional da Serra dos Órgãos

O Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PNSO) é o terceiro parque nacional mais antigo do Brasil e o quinto mais visitado, segundo dados de visitação do ICMBio para o ano de 2015. Fundado em 30 de novembro de 1939 pelo decreto n.1.822, o PNSO localiza-se na parte central do estado do Rio de Janeiro. Situado no trecho mais alto da Serra do Mar, entre os paralelos 22° 41' e 22° 58' latitude sul e os meridianos 43°18' e 42° 98' de longitude oeste, o PNSO abrange os municípios de Guapimirim, Magé, Petrópolis e Teresópolis. Considerada uma das regiões mais preservadas de todo o bioma de Mata Atlântica e do estado do Rio de Janeiro, a área original do PNSO era de aproximadamente 9.000 ha no ato de sua criação e, mais tarde, em um novo decreto (n. 90.023, de 2 de agosto de 1984), teve sua área delimitada em 10.527 ha (BRASIL, 1939, 1984). Atualmente são 20.024 ha protegidos com mais de 2.800 espécies de plantas catalogadas, 462 espécies de aves, 105 de mamíferos, 103 de anfíbios e 83 de répteis, incluindo 130 animais ameaçados de extinção e muitas espécies endêmicas, que só ocorrem neste local (CASTRO 2008). A área do Parque encontra-se ilustrada com mais detalhes na Figura 3.



**Figura 3:** Mapa de linha ilustrando a delimitação e localização da área do Parque Nacional da Serra dos Órgãos. Adaptado de MEIRE *et al.*, 2008.

Sua altitude varia de 80 a 2.263 metros no seu ponto culminante, a Pedra do Sino. O PNSO tem um importante corredor de biodiversidade da Serra do Mar e possui a maior porção remanescente da floresta atlântica, além de monumentos geológicos como o Dedo de Deus. A área é rica em recursos hídricos, nascentes e mananciais de bacias hidrográficas que nascem na área do Parque, como os rios Soberbo, Caxambu, Beija-Flor, Paquequer e Roncador. O clima regional é caracterizado como mesotérmico e tropical de altitude, com verões amenos com alta taxa de precipitação e baixa de temperatura com o aumento da altitude. Já a pluviosidade do PNSO tende a diminuir durante o inverno.

## 4.2 Metodologia

### 4.2.1 Amostragem

Visando um monitoramento contínuo de longa duração e levando-se em conta as possíveis variações de sazonalidade, a amostragem ocorreu durante dois anos (de setembro de 2013 até outubro de 2015), com trocas periódicas das EPU's a cada três meses

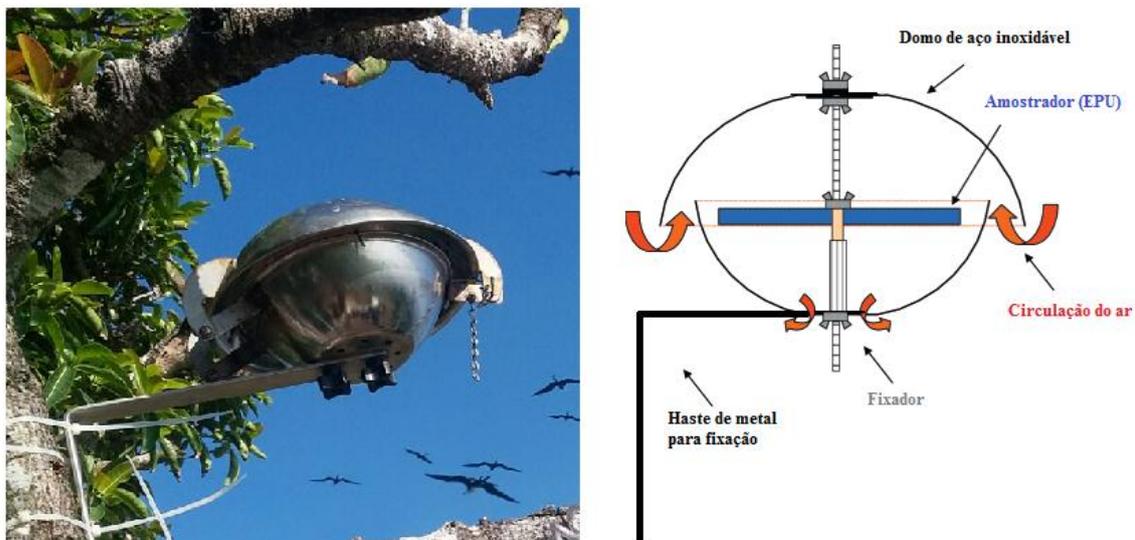
aproximadamente. Para cada Parque foi fixado um ponto, em áreas acima de 2.000 m, próximos a uma de suas estações meteorológicas (PNSO = 2.200 m [22° 27' 24" S / 43° 01' 42" O]; PNI = 2.470 m [22° 25' 33" S / 44° 34' 24" O]). As EPU's foram fixadas de forma suspensa a 1,50 m do chão, entre dois domos de aço inoxidável, em áreas abertas, evitando prováveis obstruções de massa de ar. Os dados meteorológicos de temperatura e precipitação foram compilados do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), por meio de estações próximas aos pontos de amostragem. Para cada ponto de estudo foram instalados dois amostradores passivos (duplicatas), o que contabilizou um total de 32 EPU's a serem analisadas, sendo 16 amostras, oito para cada Parque Nacional, uma vez que foram oito períodos de estudo (Primavera 2013; Verão 2014; Outono 2014; Inverno 2014; Primavera 2014; Verão 2015; Outono 2015; Inverno 2015). A Tabela 2 apresenta as informações de amostragem e dados meteorológicos.

**Tabela 2:** Detalhamento das informações referentes a cada período de amostragem: Número de amostradores analisados por campanha, tempo de exposição ao longo de cada período sazonal, temperatura média em graus Celsius (quando disponível) e precipitação acumulada do período (soma dos dados disponíveis), por PN.

Período de amostragem	Num. amostradores	Período sazonal (ano)	Exposição (dias)	Temperatura média	Precipitação acumulada
<b>Parque Nacional do Itatiaia</b> - Rio de Janeiro - Latitude / Longitude: 22° 25' 33" S / 44° 34' 24" O Altitude: 2.470 m*					
Período I - 2013	2	Primavera	119	10.5	***
Período II - 2014	2	Verão	91	11.9	70.3 mm**
Período III - 2014	2	Outono	91	7.6	59.5 mm**
Período IV - 2014	2	Inverno	67	6.4	***
Período V - 2014	2	Primavera	116	***	***
Período VI - 2015	2	Verão	91	10.3	141.1 mm**
Período VII - 2015	2	Outono	95	7.5	71.6 mm
Período VIII - 2015	2	Inverno	101	9.1	97.6 mm
<b>Parque Nacional da Serra dos Órgãos</b> - Rio de Janeiro - Latitude / Longitude: 22° 27' 24" S / 43° 01' 42" O Altitude 2.200 m*					
Período I - 2013	2	Primavera	93	***	***
Período II - 2014	2	Verão	104	13.9	***
Período III - 2014	2	Outono	93	10.0	652.2 mm
Período IV - 2014	2	Inverno	88	12.6	222.1 mm
Período V - 2014	2	Primavera	93	12.7	1632.2 mm
Período VI - 2015	2	Verão	91	13.2	3039.4 mm
Período VII - 2015	1	Outono	91	***	***
Período VIII - 2015	2	Inverno	86	***	***

**1** – Perda de uma das EPU's durante o período de amostragem; \*Altitude calculada em metros acima do nível do mar; \*\*Dados incompletos; \*\*\*Dados indisponíveis; S – Sul; O – Oeste.

As espumas de poliuretano utilizadas são em forma de disco com as seguintes dimensões: 14 cm de diâmetro; 1,35 cm de espessura; 365 cm<sup>2</sup> de área de superfície; massa de 4,40 g; volume de 207 cm<sup>3</sup>; densidade de 0,0213 g.cm<sup>-3</sup> (TISCH Environmental, Cleves, Ohio, EUA). Os domos de aço inoxidável apresentam diâmetros externos distintos, o superior tem 30 cm e o inferior 20 cm, formando uma abertura de 2,5 cm entre eles para permitir que o fluxo de ar passe através dessa abertura, além de pequenos orifícios que também permitem a passagem de ar, situados no domo inferior. Esses domos têm como objetivo principal proteger as espumas contra a ação direta dos raios UV do sol, da ação do vento, da precipitação e da deposição de material particulado atmosférico. As Figuras 2 e 3 ilustram com mais detalhes o desenho esquemático do amostrador passivo utilizado neste trabalho e os pontos de amostragem em cada Parque Nacional, respectivamente.



**Figura 4:** Exemplo de um dos amostradores utilizados para o estudo da contaminação por pesticidas semivoláteis (Ilha Cagarra, Rio de Janeiro, 2016 – Foto: Yago Guida) à esquerda, seguido de seu desenho esquemático a direita.



**Figura 5:** Pontos de amostragem: À esquerda no Parque Nacional da Serra dos Órgãos, instalado a ~ 2.200 metros de altitude e a direita no Parque Nacional do Itatiaia, instalado a ~ 2.400 metros de altitude (Fotos: Adan Lino e Rodrigo Meire, respectivamente).

#### 4.2.2 Experimental

Toda etapa analítica foi realizada no Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca (LREPF), localizado no Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho (IBCCF) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), com adaptações, a partir da metodologia descrita por Meire (2011), com três etapas principais: 1) extração; 2) purificação; e 3) determinação das concentrações dos poluentes orgânicos e seus respectivos subgrupos, por meio de análise instrumental em cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa.

#### 4.2.3 Controles de qualidade analítica

Tendo em vista a determinação e quantificação dos níveis de contaminantes nas amostras estudadas, que podem estar presentes na ordem de grandeza de partes por trilhão (ppt), a qualidade de todos os reagentes empregados, solventes, fases cromatográficas e padrões utilizados, foram de alto grau de pureza. Além disso, visando minimizar a contaminação e evitar interferências nas etapas de identificação e quantificação dos analitos, toda vidraria e material utilizados foram lavados com detergente Extran® neutro e ácido clorídrico (HCL, 1N). Após secagem dos materiais, todos foram lavados três vezes com acetona, diclorometano e n-hexano, respectivamente.

As amostras foram preparadas e analisadas utilizando apenas material de vidro ou metal para evitar uma possível contaminação por compostos químicos liberados por materiais plásticos. Para remoção de qualquer impureza, lãs de vidro e sílica (500 g), utilizados na montagem da coluna, foram lavadas com 500 mL de metanol, seguido de 500 mL de diclorometano, em banho de ultrassom por 20 minutos e sulfato de sódio (500 g) foi muflado a 400 °C por 12 horas. Após lavagem, as lãs permaneceram *overnight* na capela, secando a temperatura ambiente. No caso da sílica, o excesso de solventes foi retirado e após *overnight* na capela, foi mantida em estufa a 160 °C por 48 horas, antes de ser utilizada.

Para reduzir a contaminação residual das espumas de poliuretano, as EPU's foram primeiramente lavadas em água corrente e depois extraídas em um sistema Soxhlet automatizado (*Buchi, Extraction system B-811*) com 120 mL de acetona P.A., seguido de uma posterior extração com 120 mL de éter de petróleo, seguindo a programação de temperatura indicada no equipamento para cada solvente por 40 minutos na etapa (1) de extração para limpeza, seguido de 20 minutos na etapa (2) de rinsagem (total de 1 hora de extração). Após a

extração, as espumas foram secas em um dessecador e posteriormente armazenadas em recipientes de vidro (previamente lavados com acetona) e vedadas por fim com fita Teflon®. Em campo, algumas precauções foram tomadas com o intuito de evitar possíveis contaminações. Na instalação dos amostradores passivos, as EPU's foram cuidadosamente manipuladas com pinças metálicas (previamente limpas com acetona P.A.), além do uso de luvas novas para instalação dos domos. Por sua vez, os domos foram previamente lavados no laboratório com água corrente e detergente neutro, e rinçados em seguida com acetona P.A. Após esse processo os mesmos foram armazenados e identificados em sacos de polietileno tipo Zip. Posteriormente ao período de amostragem, os amostradores passivos foram manipulados de forma padronizada, como citado no texto acima, armazenados nos mesmos recipientes, identificados e, por fim, conservados em freezer (-20 °C) no LREPF até o momento da extração.

Para toda bateria analítica (no máximo de três amostras), um branco analítico foi incluído, cobrindo todo o procedimento metodológico, totalizando 11 brancos analíticos e 32 amostras analisadas. Brancos de campo também foram testados a fim de se avaliar uma possível contaminação no transporte e armazenamento das amostras. Os brancos de campo são os mesmos amostradores passivos de EPU's, submetidos às mesmas etapas de limpeza e armazenamento das amostras, diferindo apenas no tempo de exposição em campo. Para cada campanha, um branco de campo acompanhou as amostras dos dois parques, totalizando oito brancos de campo para os oito períodos amostrados ao longo dos dois anos de amostragem. Em cada campanha, os recipientes contendo os brancos de campo foram abertos e expostos ao ar livre por aproximadamente 10 minutos e retornaram ao seu recipiente de armazenamento, permanecendo lacrados até o momento de análise.

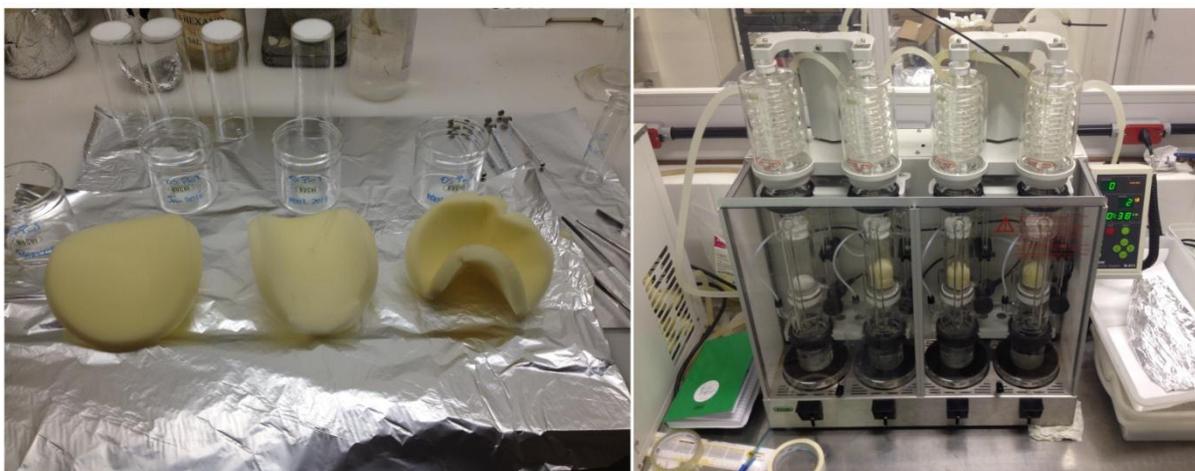
Para testar a capacidade de recuperação e precisão do método analítico, foi adicionada uma mistura contendo padrões marcados em cada amostra analisada. Um volume de 10 µL de solução, contendo os seguintes compostos: D6 - $\alpha$ -HCH (200 ng.mL<sup>-1</sup>) e D8 -*p,p'*-DDT (200 ng. mL<sup>-1</sup>), foi adicionada cerca de 20 minutos antes da etapa de extração, sendo o referido volume adicionado a cada EPU.

O limite de detecção do método (LDM) foi definido como o resultado do valor médio de cada composto químico analisado nos brancos analíticos, somado em (três) vezes o valor do seu respectivo desvio padrão (DP). O critério adotado para definição do LDM foi baseado no maior número de brancos analíticos que de brancos de campo e na presença dos maiores valores de contaminação, que estiveram presentes nos brancos analíticos (CHASIN *et al.* 1998). Todos os dados quantificados, que ultrapassaram os valores de LDM, foram corrigidos

pelos valores dos brancos de sua respectiva bateria analítica. Cuidados como utilização de viradria âmbar ou envelopamento dos frascos transparentes com folha de alumínio foram tomados para proteger o processo analítico por inteiro da exposição à luz UV.

#### 4.2.4 Extração e Purificação

As extrações foram realizadas em aparelho de Soxhlet automatizado, (*Buchi, Extraction system B-811*) com 120 mL de éter de petróleo + 1 mL de isooctano, seguindo a programação de temperatura indicada no equipamento para éter de petróleo por 40 minutos na etapa (1) de extração, seguido de 20 minutos na etapa (2) de rinsagem (total de 1 hora de extração). Uma vez extraídos, os extratos foram concentrados no próprio equipamento, com auxílio de um fluxo contínuo de nitrogênio a ele acoplado. Na etapa (3), a temperatura foi reduzida para metade da anterior e mantida por 15 minutos. A Figura 4 mostra as EPU's utilizadas nesse estudo e o aparelho utilizado para a extração dos poluentes orgânicos.



**Figura 6:** Exemplo do material utilizado durante a etapa de extração. A figura da esquerda demonstra o preparo de uma das baterias analíticas contendo três EPU's e um branco analítico e a direita o equipamento de Soxhlet automatizado (*Buchi, Extraction system B-811*) em funcionamento (Fotos: Yago Guida).

Os extratos concentrados foram então purificados em colunas de vidro abertas, empacotadas de baixo para cima, com uma pequena quantidade de sulfato de sódio ativado, 1g de sílica gel ativada e outra pequena quantidade de sulfato de sódio evitando a presença de água eventual na amostra. Após montadas, as colunas foram eluídas com 10 mL de n-hexano para sua limpeza e ativação. Em seguida, os extratos concentrados foram transferidos para o topo da coluna, com auxílio de pipeta *Pasteur* (previamente aquecidas em forno mufla a 400 °C) e em seguida rinsadas com 1 mL de n-hexano (3x), para total remoção dos analitos. As colunas foram então eluídas com 15 mL de uma mistura de n-hexano:diclorometano

(60:40v/v).

Após a purificação, todos os extratos foram concentrados sob um fluxo suave e contínuo de nitrogênio a uma temperatura de 40 °C até secagem e foram então ressuspensos em 100 µL de padrão interno, Tetracloro m-xileno (TCMX) a 100 ng.mL<sup>-1</sup>, em isoctano.

#### 4.2.5 Procedimentos cromatográficos

Cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massas de baixa resolução foi utilizada para identificar e quantificar os compostos estudados. Dentre os compostos já regulamentados pela Convenção de Estocolmo como Poluentes Orgânicos Persistentes, 20 analitos provenientes de uma mistura padrão (*Pesticide Mix 1, AccuStandard, New Haven, E.U.A.*) de pesticidas organoclorados contendo hexaclorobenzeno (HCB); hexaclorociclohexano ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ -HCH); *Cis* e *Trans*-Clordano; oxiclordano; diclorodifeniltricloroetano (*o,p'* e *p,p'*-DDD, DDE e DDT); aldrin; dieldrin; endrin; isodrin;  $\alpha$  e  $\beta$ -endossulfam; heptacloro; *Cis* e *Trans*-heptacloro epóxido; metoxicloro e mirex, foram determinados usando um cromatógrafo gasoso 7890<sup>a</sup> (*Agilent, Palo Alto, CA, E.U.A.*) equipado com uma coluna capilar de sílica fundida, de 60m x 250 µm x 0.25 µm de espessura do filme (*HP-5MS, Quadrex Corporation, Woodbridge, E.U.A.*) e acoplado a um espectrômetro de massa quadrupolo 5975C (*Agilent, Palo Alto, CA, E.U.A.*).

O espectrômetro de massas operou no modo de monitoramento seletivo de íons (SIM mode -*selected ion monitoring*) com ionização química negativa (NCI mode - *negative chemical ionization*), utilizando gás metano (99,999% de pureza) como ionizador. A injeção da amostra (2 µL) foi realizada a 265 °C no modo *splitless*. A temperatura da coluna foi mantida inicialmente a 90 °C por 1 min, depois programada a um aumento de 10 °C/min até 150 °C, seguido de um aumento de 3 °C/min até 240 °C, mantido por 5 minutos e finalmente subindo a 10 °C por minuto até 300 °C e mantido por 8 minutos (total de 56 minutos). A linha de transferência foi fixada a 250 °C, a fonte a 150 °C e o quadrupolo a 150 °C. O gás carreador foi o hélio (99,999% de pureza), usando um fluxo constante de 1.3 mL/min.

Os mesmos parâmetros foram utilizados para a determinação dos compostos rádio-marcados D6 - $\alpha$ -HCH e D8 -*p,p'*-DDT (*Cambridge Isotope Laboratories, Inc, Tewksbury, Massachusetts, EUA*).

Para a determinação de pesticidas de uso recente - *Current Used Pesticides* (CUP) foi utilizada uma mistura de padrões individuais (*Absolute Standards, Inc. E.U.A.*) contendo

organofosforados: clorpirifós; clorpirifós metil; organoclorados: endossulfam sulfato (SO<sub>4</sub>); e piretróides: permetrina (isômero A e B);  $\beta$ -cipermetrina (a, b, c, d). Neste caso, algumas mudanças nas condições cromatográficas foram necessárias para uma melhor determinação desses compostos. O espectrômetro operou nas mesmas condições descritas acima (modo SIM/NCI). As amostras (2  $\mu$ L) foram injetadas a 265 °C pulsadas no modo *splitless*. Os gases hélio e metano foram usados como gás carreador (fluxo constante de 1.3 mL/min) e como gás de reação, respectivamente. A temperatura do forno foi programada para as seguintes etapas: 90 °C por 1 min, aumento de 20 °C/min até 180 °C, seguido de um aumento de 5 °C/min até 280 °C, mantido por 5 minutos e finalmente um aumento de 10 °C por minuto até 300 °C e mantido por 6 minutos (total de 38,5 minutos). As temperaturas da linha de transferência, fonte e quadrupolo foram fixadas em 250 °C, 150 °C e 150 °C, respectivamente.

A identificação dos compostos de interesse teve como base o correspondente tempo de retenção de pelo menos duas razões  $m/z$  dos íons de cada isômero (íons de interesse e quantificação), como apresentado na Tabela 2. A quantificação de cada composto baseou-se na curva de calibração linear (área x concentração em ng.mL<sup>-1</sup>) com pelo menos seis pontos plotados (0,5 ng.mL<sup>-1</sup> até 100 ng.mL<sup>-1</sup>). Tetracloro m-xileno (TCMX) foi usado como padrão interno para quantificação dos compostos nativos e marcados.

**Tabela 3:** Detalhes dos métodos utilizados para determinação dos compostos de interesse: Razões m/z dos íons de cada congênera, tempo de retenção dos picos, valor do coeficiente de regressão da reta ( $R^2$ ) e fórmula química de cada composto.

Composto	Íon alvo m/z	Íons de confirmação m/z	Tempo de retenção (minutos)	$R^2$	Fórmula Química
<i>Método de determinação Padrões marcados</i>					
<b>TCMX</b>	35	71	18,730	-	$C_8H_6Cl_4$
D6 - $\alpha$ -HCH	71	35	20,825	0,992	$C_6H_6Cl_6$
D8 - $p,p'$ -DDT	35	326; 323,9; 288,9	39,908	0,989	$C_{14}H_9Cl_5$
<i>Método de determinação Pest Mix 1</i>					
<b>TCMX</b>	35	71	18,752	-	$C_8H_6Cl_4$
$\alpha$ -HCH	71	255	20,825	0,999	$C_6H_6Cl_6$
HCB	238,9	250	21,426	0,999	$C_6Cl_6$
$\beta$ -HCH	71	255	22,241	0,999	$C_6H_6Cl_6$
$\gamma$ -HCH	71	255	22,713	0,999	$C_6H_6Cl_6$
$\delta$ -HCH	71	255	23,957	0,992	$C_6H_6Cl_6$
heptacloro	266	299,90	27,046	0,999	$C_{10}H_5Cl_7$
aldrin	237	330	29,104	0,999	$C_{12}H_8Cl_6$
isodrin	330	337	30,843	0,999	$C_{12}H_8Cl_6$
hept epóx Cis	236,9	317,9; 387,9	31,462	0,999	$C_{10}H_5Cl_7O$
oxiclordano	349,9	315,9; 421,9	31,548	0,999	$C_{10}H_6Cl_8O$
hept epóx Trans	353,9	387,9; 236,8	31,724	0,999	$C_{10}H_5Cl_7O$
Trans -clordano	409,9	374	32,852	0,999	$C_{10}H_6Cl_8$
$o,p'$ -DDE	246	248	33,148	0,999	$C_{14}H_8Cl_4$
$\alpha$ -endossulfam	406	372	33,613	0,999	$C_9H_6Cl_6O_3S$
Cis -clordano	410	266	33,796	0,999	$C_{10}H_6Cl_8$
$p,p'$ -DDE	318	316	34,994	0,999	$C_{14}H_8Cl_4$
dieldrin	237	237; 380; 346	35,191	0,999	$C_{12}H_8Cl_6O$
$o,p'$ -DDD	248,2	248,2; 246,2	35,485	0,999	$C_{14}H_{10}Cl_4$
endrin	379,9	379,9; 346	36,431	0,999	$C_{12}H_8Cl_6O$
$\beta$ -endossulfam	406	406; 408	36,953	0,999	$C_9H_6Cl_6O_3S$
$p,p'$ -DDD	71	248,2	37,432	0,999	$C_{14}H_{10}Cl_4$
$o,p'$ -DDT	71	248	37,728	0,999	$C_{14}H_9Cl_5$
$p,p'$ -DDT	71	283; 247	39,912	0,999	$C_{14}H_9Cl_5$
metoxicloro	295,9	362	44,802	0,999	$C_{16}H_{15}Cl_3O_2$
mirex	438	403; 368	46,212	0,999	$C_{10}Cl_{12}$
<i>Método de determinação CUP</i>					
<b>TCMX</b>	35	71	11,800	-	$C_8H_6Cl_4$
clorpirifos Metil	214	212	15,525	0,987	$C_7H_7Cl_3NO_3PS$
clorpirifos	313	315	17,021	0,987	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$
endossulfam SO4	386	388	22,973	0,992	$C_9H_6Cl_6O_4S$
permetrina-A	207	209	28,234	0,988	$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$
permetrina-B	207	209	28,529	0,978	$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$
cipermetrina-A	207	209	30,633	0,978	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$
cipermetrina-B	207	209	30,896	0,996	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$
cipermetrina-C	207	209	31,143	0,983	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$
cipermetrina-D	207	209	31,208	0,997	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$

### 4.3 Análises de dados

Os resultados encontram-se expressos pelo valor médio das concentrações mensuradas nas duplicatas de EPU amostradas em cada período, sendo apresentados em  $\text{ng.EPU}^{-1}$ , uma vez que não houve adição de compostos depuráveis (comumente usados neste tipo de estudo) para se estimar quantitativamente o volume de ar ( $\text{m}^3$ ) que transpassou cada amostrador. Estando agrupados para cada Parque Nacional e organizados em médias das duplicatas e intervalos de concentração (min – máx). Para os resultados abaixo de seus respectivos limites de detecção, foi assumido o valor do LDM no tratamento estatístico. A normalidade dos dados foi verificada por meio do teste *Shapiro-Wilk*. Para dados sem distribuição normal, aplicou-se o teste não paramétrico *U* de *Mann Whitney* enquanto que para dados identificados com distribuição normal, aplicou-se o teste paramétrico *T* de *Student* ou *t-test*, para verificar a variância dos dados sobre a concentração atmosférica de pesticidas semivoláteis entre os Parques Nacionais estudados e entre as estações sazonais monitoradas. Para todos os testes estatísticos, a significância considerada foi de 5% ( $p < 0,05$ ). Os gráficos, assim como os testes mencionados, foram adquiridos por meio dos programas estatísticos: *Graphpad Prism 5.0*® e o *Microsoft Office Excel (2010)*®.

### 4.4 Volume de ar estimado

Em geral, a concentração atmosférica de substâncias químicas é dada por metros cúbicos ( $\text{m}^3$ ). Conforme detalhado por Meire (2011), o volume de ar que transpassa pelo amostrador passivo durante o período de amostragem pode ser estimado pela desorção de compostos depuráveis adicionados as EPU previamente a sua exposição em campo. Como já mencionado, não foi possível utilizar tais parâmetros para estimar a taxa de amostragem do presente estudo. Contudo, valores já calculados para a mesma faixa de altitude do PNSO foram previamente reportados por Meire e colaboradores (2012a, 2012b) durante os períodos de inverno (7,0 e 7,8  $\text{m}^3/\text{dia}$ ) e verão (4,8 e 5,7  $\text{m}^3/\text{dia}$ ).

Logo, no intuito de comparar os resultados do presente estudo com outros trabalhos que tenham medido concentrações atmosféricas de pesticidas semivoláteis, os dados serão corrigidos pela média dos valores encontrados na literatura para o PNSO, que é de 6,3  $\text{m}^3$  por dia. Sendo assim, os volumes de ar estimados durante o período de amostragem variaram entre 422 e 750  $\text{m}^3$  para o PNI e 542 e 655  $\text{m}^3$  para o PNSO. Sendo assim, com esses valores,

podemos então estimar as concentrações atmosféricas neste estudo ( $\text{pg.m}^{-3}$ ).

## 5- RESULTADOS

A capacidade de recuperação e precisão do método, testada pela adição de pesticidas organoclorados rádio-marcados, foi satisfatória, com valores médios de 97 e 99% para D6 - $\alpha$ -HCH e D8 - $p,p'$ -DDT, respectivamente, com coeficiente de variação máximo de 30% em ambos os casos. Vale ressaltar que esses valores compreendem tanto as EPU amostradas nos dois PNs quanto os brancos analíticos de cada bateria. Os valores mensurados nos brancos de campo e analíticos, assim como os valores calculados para o LDM, estão expostos detalhadamente nos Apêndices I, II e III, respectivamente.

Todos os dados de média, desvio padrão, intervalo, mediana e somatório da concentração atmosférica sazonal, dos grupos de pesticidas quantificados nos dois Parques Nacionais estudados, encontram-se detalhados no Apêndice IV. Para o somatório dos grupos de pesticidas, seus isômeros e metabólitos foram agrupados da seguinte maneira:  $\Sigma$ -HCH (isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  e  $\gamma$ -HCH);  $\Sigma$ -clordano (isômeros *Cis* e *Trans*-clordano);  $\Sigma$ -DDT (*o,p'* e *p,p'*-DDD, DDE e DDT);  $\Sigma$ -Drins (aldrin; dieldrin; endrin e isodrin);  $\Sigma$ -endossulfam (isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ -endossulfam e endossulfam SO<sub>4</sub>);  $\Sigma$ -heptacloro epóxido (isômeros *Cis* e *Trans*);  $\Sigma$ -clorpirifós (clorpirifós e clorpirifós metil);  $\Sigma$ -permetrina (isômeros A e B);  $\Sigma$ -cipermetrina (a, b, c, d). Os demais compostos são sempre apresentados de forma isolada (HCB; heptacloro; oxiclordano; metoxicloro; mirex).

Embora todos os pesticidas investigados tenham sido detectados em algum momento nos extratos purificados, apenas aqueles presentes em mais de 50% das amostras, com concentrações acima do limite de detecção do método serão discutidos nesse estudo. Portanto, compostos como: heptacloro, metoxicloro e permetrinas, não serão considerados para nenhum tratamento estatístico.

Em linhas gerais, com exceção do oxiclordano, todos os pesticidas foram determinados em concentrações mais elevadas no PNSO que no PNI, quando considerado o nível de significância ( $p < 0.05$ ) para avaliar essa diferença. No entanto, ambos os PNs apresentam o mesmo perfil de contaminação, com proporções semelhantes dos diversos pesticidas. Apenas oxiclordano e clorpirifós apresentaram, em alguns casos, valores de concentração abaixo do LDM no PNSO, enquanto que, somente cipermetrina e HCB foram detectados em todos os períodos de amostragem do PNI. A Tabela 4 detalha os testes usados para verificar a significância da diferença entre os dados do PNI e PNSO, assim como os valores de significância reportados para cada grupo de pesticida.

**Tabela 4:** Comparação entre as concentrações mensuradas (ng.EPU<sup>-1</sup>) nos dois Parques Nacionais (Intervalo; Média; Desvio Padrão; Diferença significativa pelo valor de P < 0.05 e teste estatístico utilizado).

Compostos	Intervalo	Média ± DP	Intervalo	Média ± DP	P	Teste
	<b>PNI</b>		<b>PNSO</b>			
<b>Σ-Clorpirifós</b>	ND - 38,7	18 ± 15	ND - 146	87 ± 46	0,0053	<i>U de Mann Whitney</i>
<b>Σ-Cipermetrina</b>	1,26 - 68,7	18 ± 24	2,1 - 449,1	268 ± 172	0,0051	<i>U de Mann Whitney</i>
<b>HCB</b>	11,1 - 38,6	20 ± 9	25,3 - 49,7	35 ± 10	0,0072	<i>T de Student</i>
<b>Σ-HCH</b>	ND - 9,6	1 ± 3	12,7 - 67,9	35 ± 20	0,0006	<i>U de Mann Whitney</i>
<b>Σ-Hepta epóx</b>	ND - 1	ND	2,1 - 18,8	5 ± 6	0,0007	<i>U de Mann Whitney</i>
<b>Σ-Clordano</b>	ND - 61,7	9 ± 22	2,9 - 188,9	37 ± 64	0,0376	<i>U de Mann Whitney</i>
<b>Oxiclordano</b>	ND - 1,7	ND	ND - 23	3 ± 8	<b>0,0548</b>	<i>U de Mann Whitney</i>
<b>Σ-DDT</b>	ND 11,6	3 ± 4	14,1 - 97,0	53 ± 27	0,0009	<i>U de Mann Whitney</i>
<b>Σ-Endossulfam</b>	ND - 730,7	229 ± 253	208,7 - 2098,1	889 ± 672	0,0211	<i>T de Student</i>
<b>Σ-Drins</b>	ND - 16,4	5 ± 5	13,6 - 45,5	29 ± 10	0,0001	<i>T de Student</i>
<b>Mirex</b>	ND	ND	2,8 - 10,6	7 ± 3	0,0009	<i>U de Mann Whitney</i>

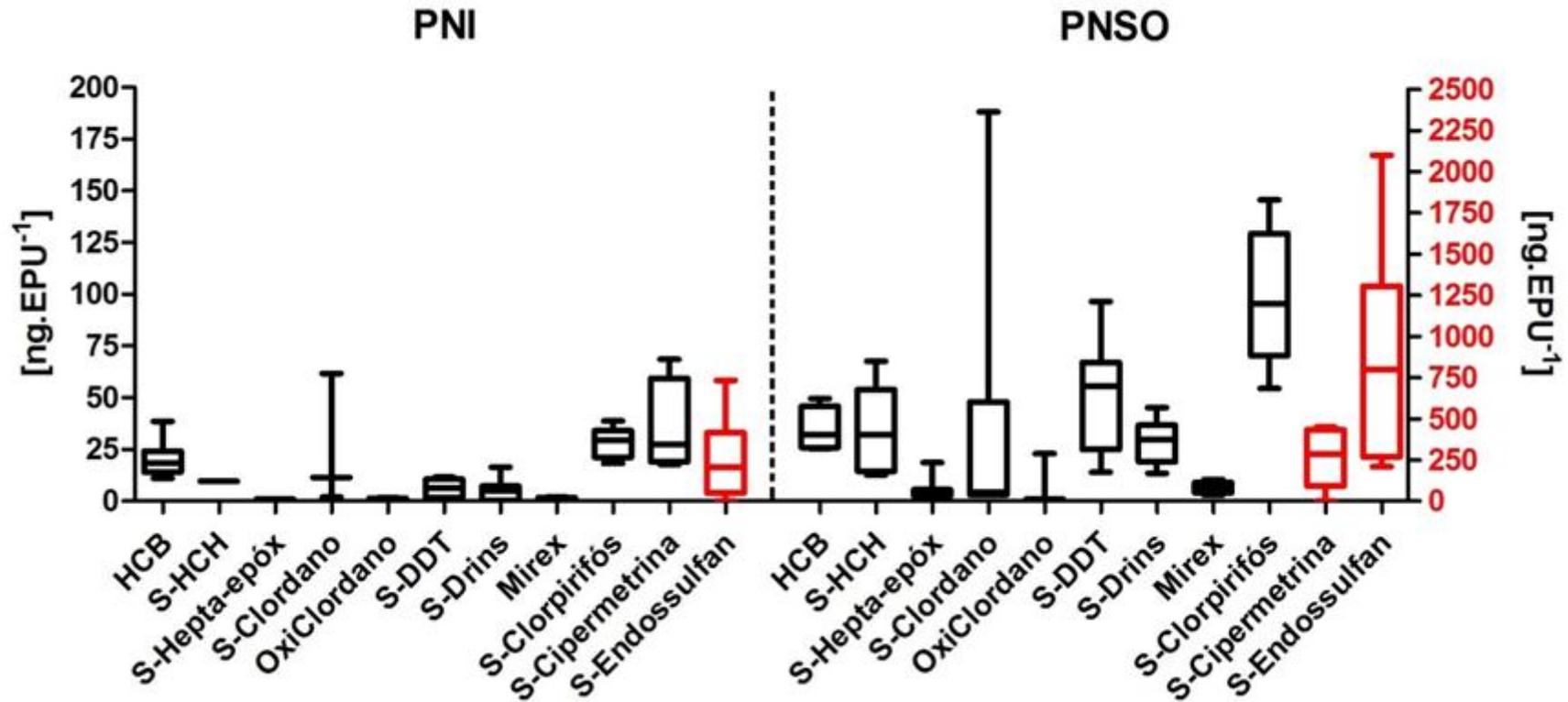
Intervalo (Mín - Máx); DP (Desvio Padrão); PNI (Parque Nacional do Itatiaia); PNSO (Parque Nacional da Serra dos Órgãos). Em vermelho, único valor de P acima de 0.05. Σ-clorpirifós (clorpirifós e clorpirifós metil); Σ-cipermetrina (a, b, c, d); Σ-HCH (isômeros α, β, δ e γ-HCH); Σ-heptacloro epóxido (isômeros *Cis* e *Trans*); Σ-clordano (isômeros *Cis* e *Trans*-clordano); Σ-DDT (*o,p'* e *p,p'*-DDD, DDE e DDT); Σ-endossulfam (isômeros α e β-endossulfam e endossulfam SO<sub>4</sub>); Σ-Drins (aldrin; dieldrin; endrin e isodrin).

Para fins de comparação e discussão dos resultados a Tabela 5 detalha os testes usados para verificar a significância da diferença entre os dados do PNI e PNSO, assim como os valores de significância reportados, considerando as concentrações atmosféricas (pg/m<sup>3</sup>) para cada grupo de pesticida.

**Tabela 5:** Comparação entre as concentrações mensuradas (pg/m<sup>3</sup>) nos dois Parques Nacionais (Intervalo; Média; Desvio Padrão; Diferença significativa pelo valor de P < 0.05 e teste estatístico utilizado).

Compostos	Intervalo	Média ± DP	Intervalo	Média ± DP	P	Teste
	<b>PNI</b>		<b>PNSO</b>			
<b>Σ-Clorpirifós</b>	ND - 67,5	31 ± 27	ND - 270,1	150 ± 84	0,0054	<i>U de Mann Whitney</i>
<b>Σ-Cipermetrina</b>	1,7 - 119,8	33 ± 42	3,8 - 791,7	457 ± 294	0,0054	<i>U de Mann Whitney</i>
<b>HCB</b>	19,4 - 67,3	35 ± 18	43,3 - 86,7	60 ± 18	0,0146	<i>T de Student</i>
<b>Σ-HCH</b>	ND - 16,7	3 ± 6	21,7 - 118,4	60 ± 35	0,0004	<i>U de Mann Whitney</i>
<b>Σ-Hepta epóx</b>	ND - 1,3	ND	3,7 - 32,0	9 ± 10	0,0007	<i>U de Mann Whitney</i>
<b>Σ-Clordano</b>	ND - 107,7	16 ± 38	4,5 - 329,5	66 ± 112	0,0376	<i>U de Mann Whitney</i>
<b>Oxiclordano</b>	ND - 2,9	ND	ND - 39,3	6 ± 14	<b>0,0613</b>	<i>U de Mann Whitney</i>
<b>Σ-DDT</b>	ND - 20,2	5 ± 8	26,0 - 169,2	90 ± 46	0,0009	<i>U de Mann Whitney</i>
<b>Σ-Endossulfam</b>	ND - 1274,5	373 ± 426	376,5 - 3202,3	1483 ± 1047	0,0148	<i>T de Student</i>
<b>Σ-Drins</b>	ND - 28,5	9 ± 10	25,1 - 79,3	50 ± 17	0,0001	<i>T de Student</i>
<b>Mirex</b>	ND - 2,7	ND	5,1 - 18,0	12 ± 5	0,0009	<i>U de Mann Whitney</i>

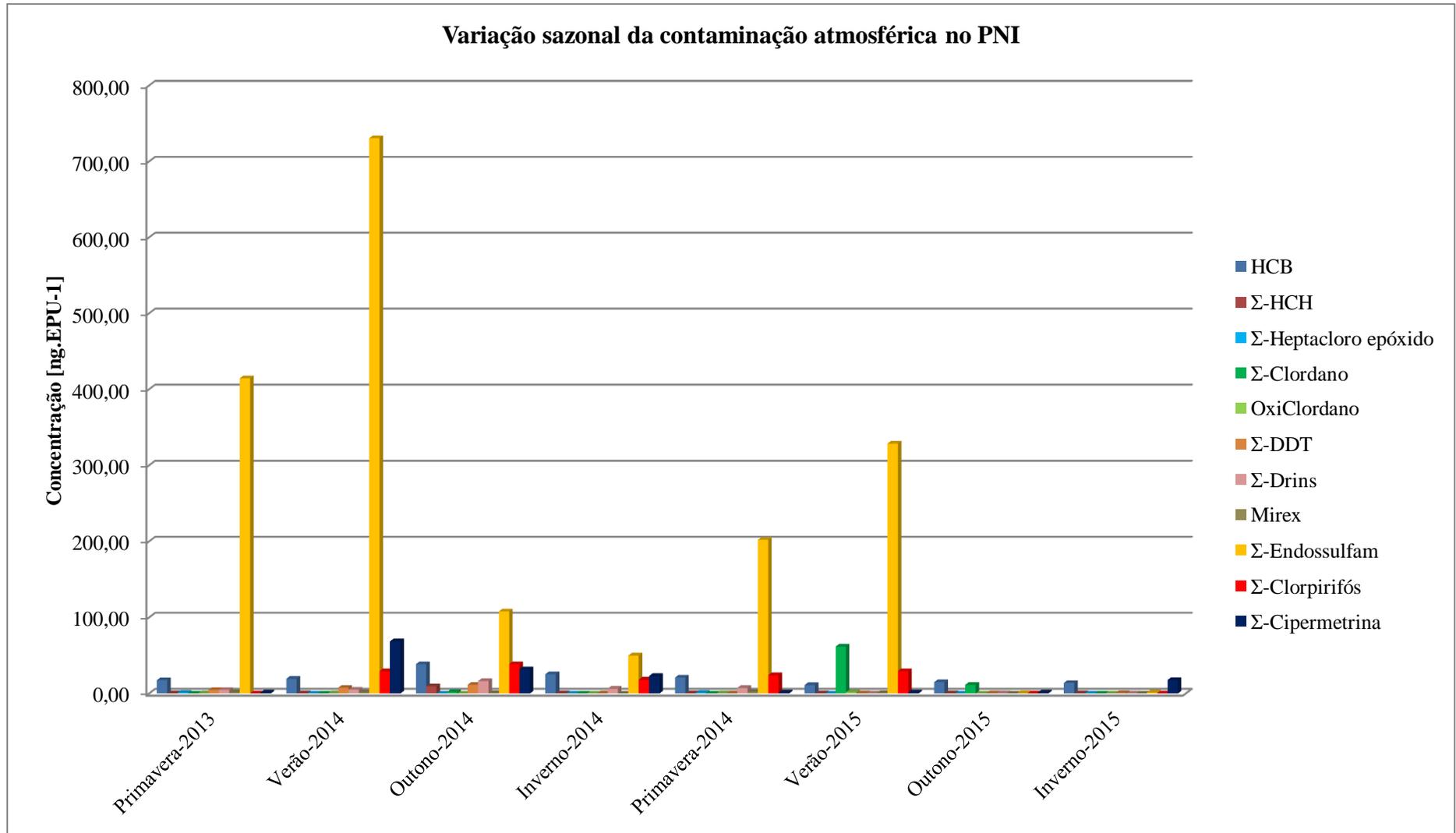
Intervalo (Mín - Máx); DP (Desvio Padrão); PNI (Parque Nacional do Itatiaia); PNSO (Parque Nacional da Serra dos Órgãos). Em vermelho, único valor de P acima de 0.05. Σ-clorpirifós (clorpirifós e clorpirifós metil); Σ-cipermetrina (a, b, c, d); Σ-HCH (isômeros α, β, δ e γ-HCH); Σ-heptacloro epóxido (isômeros *Cis* e *Trans*); Σ-clordano (isômeros *Cis* e *Trans*-clordano); Σ-DDT (*o,p'* e *p,p'*-DDD, DDE e DDT); Σ-endossulfam (isômeros α e β-endossulfam e endossulfam SO<sub>4</sub>); Σ-Drins (aldrin; dieldrin; endrin e isodrin).



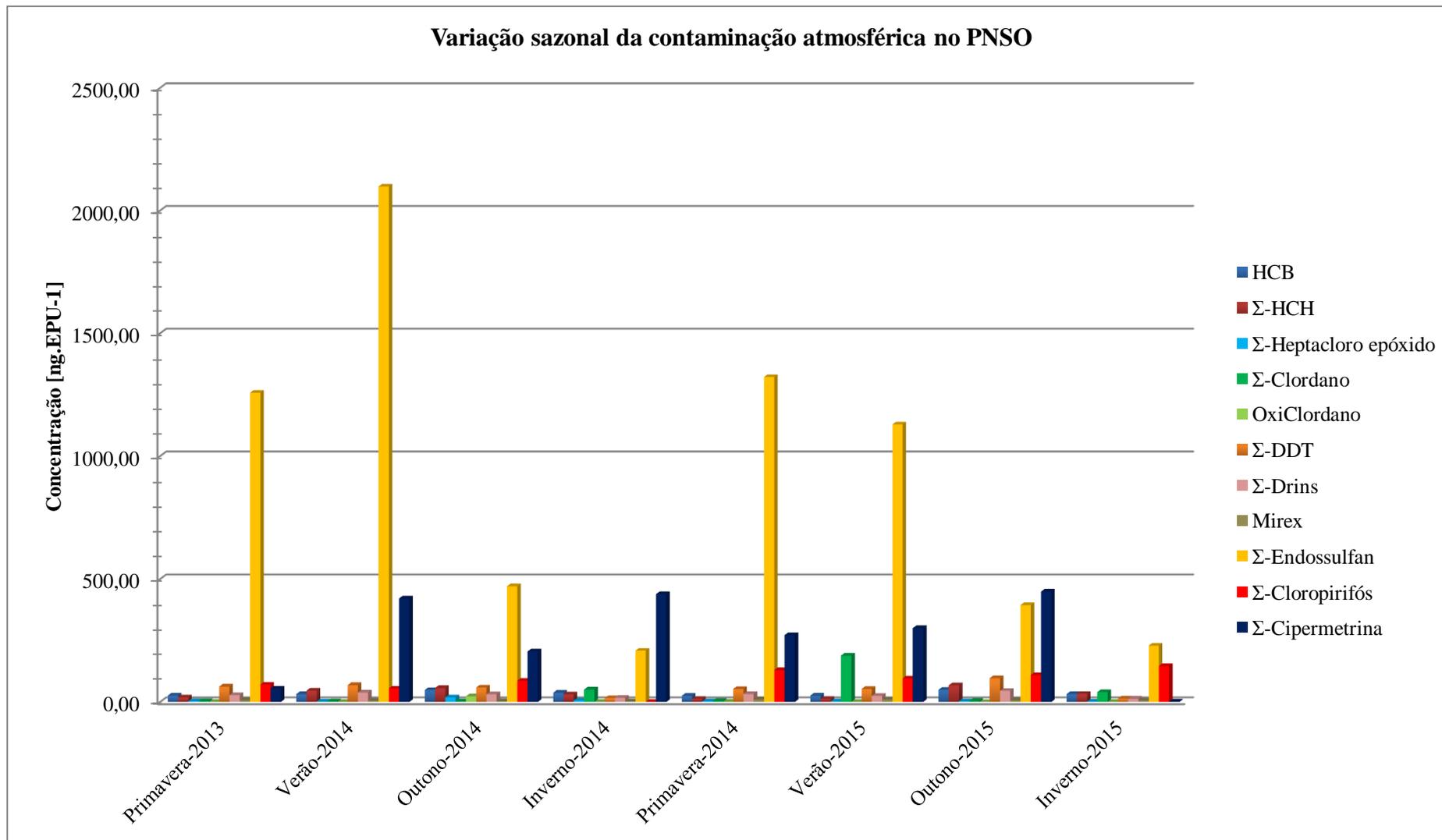
**Figura 7:** Gráfico de *Box plot* referente à distribuição das concentrações atmosféricas de pesticidas (ng.EPU<sup>-1</sup>) nos dois Parques Nacionais estudados (PNI - Parque Nacional do Itatiaia, à esquerda; PNSO - Parque Nacional da Serra dos Órgãos, à direita). Os *Box plots* ilustrados em vermelho (S-cipermetrina PNSO e S-endossulfam em ambos os Parques Nacionais) são referentes à escala do segundo eixo Y, à direita. S-HCH (isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ -HCH); S-Heptacloro epóxido (isômeros *Cis* e *Trans*); S-clordano (isômeros *Cis* e *Trans*-clordano); S-DDT (*o,p'* e *p,p'*-DDD, DDE e DDT); S-Drins (aldrin; dieldrin; endrin e isodrin); S-clorpirifós (clorpirifós e clorpirifós metil);  $\beta$ -cipermetrina (a, b, c, d); S-endossulfam (isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ -endossulfam e endossulfam SO<sub>4</sub>). S- = somatório de determinado composto.

Em suma, as concentrações atmosféricas de pesticidas semivoláteis determinadas nesse estudo foram compostas em sua maior parte pelo somatório de endossulfam ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\text{SO}_4$ ) seus metabólitos, seguido de pesticidas de uso corrente como os piretróides e os organofosforados. As concentrações máximas de endossulfam (isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ + endossulfam  $\text{SO}_4$ ),  $\beta$ -cipermetrina (a, b, c, d) e clorpirifós detectadas nas EPU's atingiram valores de 2.098, 449 e 146  $\text{ng.EPU}^{-1}$ , respectivamente. A Figura 5 ilustra a variação dos dados referentes à concentração atmosférica de pesticidas quantificada para os dois Parques Nacionais estudados.

É preciso ressaltar que não foi possível compilar os dados meteorológicos de forma ininterrupta durante os dois anos de monitoramento, devido a falhas de funcionamento das estações do INMET, detalhes na Tabela 2, e que a ausência desses dados inviabiliza a tentativa de correlação entre os níveis de poluição determinados nas UCs e os dados de temperatura e precipitação, uma vez que os dados meteorológicos apresentados não podem ser tidos como dados precisos. Além disso, apenas o Endossulfam apresentou as menores concentrações nos períodos de inverno e as maiores concentrações nos períodos de verão, considerado como o período de temperaturas mais altas e de maior taxa de precipitação nessa região, como ilustram as Figuras 6 e 7 para o PNI e PNSO, respectivamente.



**Figura 8:** Gráfico de barras, ilustrando a variação das concentrações dos grupos de pesticidas semivoláteis durante os períodos sazonais de amostragem no Parque Nacional do Itatiaia.



**Figura 9:** Gráfico de barras, ilustrando a variação das concentrações dos grupos de pesticidas semivoláteis durante os períodos sazonais de amostragem no Parque Nacional da Serra dos Órgãos.

## 6 – DISCUSSÃO

### 6.1 Pesticidas organoclorados

#### 6.1.1 Hexaclorobenzeno

O hexaclorobenzeno (HCB) é um produto de origem industrial, introduzido no mercado no ano de 1945, que também foi usado na formulação técnica de pesticidas. Esse contaminante foi condenado pela Convenção de Estocolmo, em maio de 2001 e é considerado como possível agente carcinogênico em humanos. O HCB apresenta elevado tempo de meia vida no solo e na atmosfera, podendo ultrapassar um período de cerca de cinco e quatro anos, respectivamente (UNEP, 2002).

Segundo Wania e Mackay (1995), o transporte global de longo alcance do HCB se dá, devido a sua disponibilização no ambiente, em vapor, o que retarda sua degradação. Alguns estudos apontam o potencial de deposição atmosférica do HCB em diferentes regiões montanhosas, como nos Alpes italianos e em montanhas rochosas canadenses, demonstrando um crescimento significativo das concentrações desse poluente com o aumento da altitude (JAWARD *et al.*, 2005; SHEN *et al.*, 2005). A emissão desse contaminante para a atmosfera pode ainda ocorrer como subproduto de solventes clorados ou por meio da incineração de resíduos químicos, bem como, por meio da complexação ou degradação de pesticidas clorados (BAILEY, 2001).

O Brasil chegou a importar cerca de 800 toneladas desse pesticida durante a década de 1960 e apresenta histórico de contaminação e estocagem no estado de São Paulo que podem representar possíveis fontes emissoras de HCB (UNEP, 2002).

Os valores aqui reportados diferem significativamente entre os dois PNs, com as menores concentrações variando de 11,1 a 38,6 (ng.EPU<sup>-1</sup>) no PNI e as maiores de 25,3 a 49,7 (ng.EPU<sup>-1</sup>) no PNSO. No entanto, quando corrigidos pelo volume de ar estimado, esses valores variam de 19,4 a 67,3 pg.m<sup>-3</sup> no PNI e 43,3 a 86,7 pg.m<sup>-3</sup> no PNSO. Valores esses, inferiores aos reportados para regiões de elevadas altitudes, situadas no hemisfério norte como na região central dos Pirineus (36 a 120 pg.m<sup>-3</sup>) (VAN DROOGEAN; GRIMALT, 2004), nos Alpes suíços (102 pg.m<sup>-3</sup>) (SHUNTHIRASINGHAM *et al.*, 2013) e em montanhas canadenses (21 a 149 pg.m<sup>-3</sup>) (DALY *et al.*, 2007a).

O único estudo que reporta concentrações atmosféricas de HCB em regiões de montanha no Brasil foi realizado em uma das UC também abordada nessa dissertação (PNI) e apresenta valores próximos aos reportados, para a mesma faixa de altitude do Parque Nacional do Itatiaia (21 a 29  $\text{pg.m}^{-3}$ ), nessa dissertação (MEIRE *et al.*, 2016). Trata-se de um estudo recente, baseado também na técnica de amostragem passiva que por sua vez utiliza como meio de adsorção uma membrana de polietileno de baixa densidade ao invés de EPU. Em geral, as concentrações de HCB dos estudos realizados no hemisfério sul encontram-se distribuídas de forma homogênea (BIDLEMAN *et al.*, 1993; MONTONE *et al.*, 2005) e apresentam valores inferiores aos reportados para o hemisfério norte, indicando o maior uso desse contaminante no hemisfério norte.

### 6.1.2 Hexacloro-ciclohexanos

Os hexacloro-ciclohexanos (HCH) são substâncias químicas comercializadas sob duas principais formulações de pesticidas, o HCH técnico que contém majoritariamente o isômero  $\alpha$ -HCH (~70%) e outros isômeros ( $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ -HCH) em menores proporções na sua composição e o lindano que é constituído quase que exclusivamente pelo isômero  $\gamma$ -HCH (~99%) (MEIRE, 2011). O consumo global do HCH técnico atingiu o montante de dezenas de milhões de toneladas, até a década de 1990, sendo utilizado principalmente no hemisfério norte (LI, 1999; LI; MACDONALD, 2005). Após o banimento de seu uso, o lindano permaneceu em uso na agricultura e em campanhas sanitárias durante os primeiros anos do século XXI. No entanto, só em 2009 é que ambos os compostos foram listados pela Convenção de Estocolmo, objetivando sua restrição de uso (UNEP, 2010).

No Brasil, o HCH técnico foi amplamente usado durante a década de 1950, com uso voltado, principalmente, para o combate a vetores de diversas doenças endêmicas, como a leishmaniose, tifo e malária (BRAGA *et al.*, 2002). O montante de sua produção e importação ultrapassa a marca de 100 kt, para o período de 1955 a 2003, de acordo com a soma dos dados apresentados pelo Ministério do Desenvolvimento de Indústria e Comércio (MDIC), pela Associação Brasileira da Indústria Química e de Produtos Derivados (ABIQUIM) e do relatório de avaliação regional de STPs da UNEP (ALMEIDA *et al.*, 2007; UNEP, 2002). Já o lindano, entrou em cena no cenário nacional na década de 1960 e os registros de sua importação vão até o ano de 2005 e chegam a somar mais de 1,6 kt (MEIRE, 2011). A última forma de utilização legal do lindano foi como preservante de madeira até o ano de 2006,

quando a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) decretou seu banimento definitivo (ANVISA, 2006).

É preciso destacar que um dos maiores episódios brasileiros de contaminação ambiental com HCHs ocorreu no Rio de Janeiro, na década de 1950. No município de Duque de Caxias, o local conhecido hoje como Cidade dos Meninos abrigava uma fábrica do Ministério da Saúde, que produzia HCHs e DDT e foi desativada, deixando aproximadamente 300 t de resíduos químicos abandonados (OLIVEIRA; BRILHANTE, 1996; BRAGA 2002). Até hoje não se sabe ao certo os impactos gerados sobre a saúde da população local.

No presente estudo, as concentrações de HCHs no PNI só foram mensuradas no período do outono de 2014 (período III) e dizem respeito apenas ao  $\gamma$ -HCH (9.56 ng.EPU<sup>-1</sup>). Já em relação à contaminação por HCHs mensurada no PNSO (12.7 – 67.9 ng.EPU<sup>-1</sup>), houve uma variação na composição de 46,4%  $\alpha$ -HCH, 4,8%  $\beta$ -HCH, 7,1%  $\delta$ -HCH e 41%  $\gamma$ -HCH.

A teoria mais aceita atualmente é de que a razão  $\alpha/\gamma$ -HCH pode ser utilizada para inferir o tipo de uso desse grupo de pesticidas: HCH técnico (razão  $\alpha/\gamma >$  ou igual a 5); ou quanto ao uso do lindano (razão  $\alpha/\gamma <$  5) (SHEN *et al.*, 2005; ESTELLANO *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2010). Portanto, como nesse estudo a razão entre  $\alpha/\gamma$ -HCH mensurada no PNSO variou de 0,01 a 2,4 com média igual a 1,1 e no PNI só houve a presença de  $\gamma$ -HCH, esses resultados apontam para um uso mais recente de lindano, corroborando com os resultados reportados por Meire e colaboradores (2012a) monitorados na mesma localidade (0,4 -1,5, média de 0,7 PNSO) e por diversos outros autores que reportaram valores similares para montanhas chilenas (0,6- 0,9) (POZO *et al.*, 2004), bolivianas (0,06- 1,19), ao longo da costa do Brasil, Uruguai, Argentina (0,3- 3,3) (ESTELLANO *et al.*, 2008), na Antártica (0,4- 0,8) (MONTONE *et al.*, 2005) e em montanhas européias e asiáticas ( $\alpha/\gamma$ -HCH<4) (VAN DROOGE; GRIMALT, 2004; GONG *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2010).

Entretanto, mesmo que os valores da razão  $\alpha/\gamma$ -HCH se mostrem semelhantes na maioria dos estudos atmosféricos, as concentrações do  $\Sigma$ -HCH reportadas por POZO e colaboradores (2009), para países do hemisfério norte como França (~710 pg.m<sup>-3</sup>), China (~460 pg.m<sup>-3</sup>) e Índia (~4.700 pg.m<sup>-3</sup>), são significativamente mais altas que as reportadas para o hemisfério sul, que variaram entre 11 e 112 pg.m<sup>-3</sup>, em estudos contemporâneos (HARNER *et al.*, 2006; POZO *et al.*, 2009; MEIRE *et al.*, 2012a).

Os resultados desse estudo são (21,7- 118,4pg.m<sup>-3</sup>), embora próximos aos máximos reportados para países do hemisfério sul, superiores aos dados encontrados para regiões de montanhas chilenas (12 pg.m<sup>-3</sup>) (POZO *et al.*, 2004), bolivianas (~60 pg.m<sup>-3</sup>) (ESTELLANO *et al.*, 2008) e até mesmo aos reportados por Meire e colaboradores (2012a) na mesma região

do PNSO (8- 36  $\text{pg.m}^{-3}$ ), se assemelhando mais aos valores reportados para regiões de montanhas européias ( $>100\text{pg.m}^{-3}$ ) (VAN DROOGE; GRIMALT, 2004).

A diferença entre a contaminação por HCH no Parque Nacional da Serra dos Órgãos apresentada nesse estudo e a reportada por Meire e colaboradores para o ano de 2012 aponta o possível uso ilegal desse composto na região, mesmo após seu recente banimento.

### 6.1.3 Heptacloro epóxido

O heptacloro epóxido, é um metabólito do heptacloro, formado a partir da saturação da molécula de heptacloro por microorganismos, animais e vegetais, que quebram a sua dupla ligação e incorporam um oxigênio em sua estrutura formando o heptacloro epóxido *Cis* ou *Trans* (BIDLEMAN *et al.*, 1998). Alguns estudos apontam que em apenas algumas horas, aproximadamente 20% do heptacloro lançado no meio ambiente pode ser transformado em Heptacloro epóxido (ATSDR, 2007).

O heptacloro surgiu em 1946, isolado de outro pesticida, o clordano, foi extensamente utilizado entre a década de 1950 e 1970, como inseticida (FELIX *et al.*, 2007). Seu nível de estabilidade tanto na atmosfera como em sistemas biológicos é considerado menor que o de seu metabólito, o heptacloro epóxido, que devido a suas propriedades físico-químicas, tende ao transporte atmosférico de longas distâncias. O heptacloro epóxido, assim como seu composto parental apresenta propriedades carcinogênicas (UNEP, 2002).

Embora exista algumas informações que apontem para a importação de cerca de 7 kt de heptacloro até o ano de 2001, no país, ainda carecem informações mais precisas que possam estimar os reais números de consumo de heptacloro no Brasil (MEIRE *et al.*, 2012a).

A detecção apenas de heptacloro epóxido nesse estudo confirma sua maior persistência ambiental e capacidade de deslocamento atmosférico em relação ao Heptacloro (DALY; WANIA, 2005). Mais uma vez, os valores aqui determinados só expressam a presença de contaminação no PNSO que variou entre 2,1 a 18,8  $\text{ng.EPU}^{-1}$ . Quando dada a concentração atmosférica desse poluente, os valores aqui reportados (3,7- 32  $\text{pg.m}^{-3}$ ) são considerados maiores que os descritos por Meire (2012a), para o mesmo PN ( $<0,01$ - 14  $\text{pg.m}^{-3}$ ), indicando um possível aporte recente de heptacloro epóxido. Essas estimativas são também superiores as reportadas por Pozo e colaboradores (2004) para montanhas chilenas ( $\sim 0,4$   $\text{pg.m}^{-3}$ ) e até mesmo para estudos realizados em montanhas da América do Norte (0,18 a 12  $\text{pg.m}^{-3}$ ) (SHEN *et al.*, 2005). Entretanto, montanhas bolivianas, de maiores altitudes, sofrem uma maior

influência desse contaminante, com concentrações máximas de aproximadamente  $250 \text{ pg.m}^{-3}$  (ESTELLANO *et al.*, 2008). Isso corrobora com outros estudos de monitoramento atmosférico global que apontam maiores concentrações de heptacloro epóxido ( $\sim 50 \text{ pg.m}^{-3}$ ) em regiões remotas e zonas polares (POZO *et al.*, 2006 e 2009).

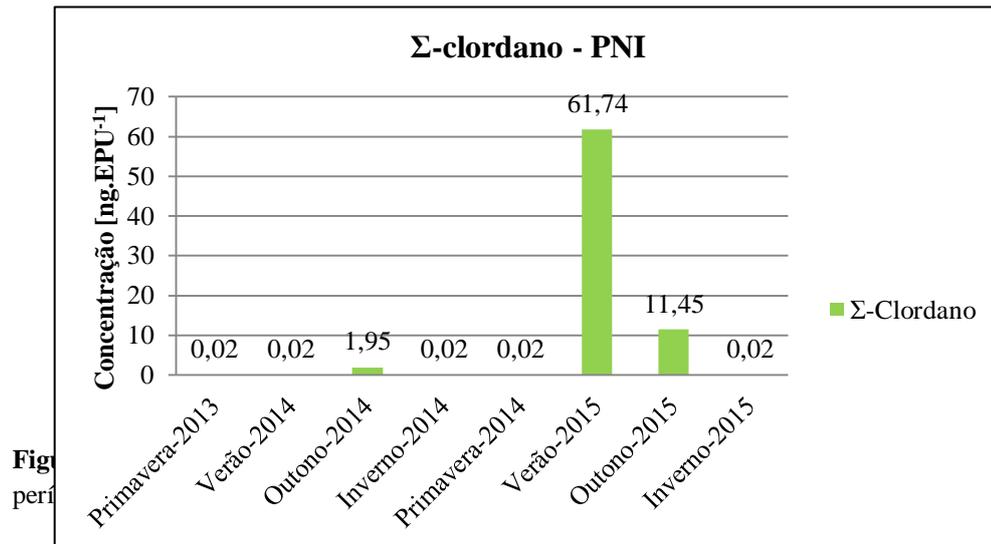
#### 6.1.4 Clordanos

Os clordanos formam outro grupo de pesticidas organoclorados que foram amplamente utilizados no passado e persistem no meio ambiente. O clordano técnico é composto pela mistura de muitas substâncias químicas, a qual contém aproximadamente 13% de *Trans*-clordano, 11% de *Cis*-clordano, 5% de heptacloro e porções menores de nonaclordanos, entre muitos outros (DEARTH; HITES, 1991a). O oxiclordano é o principal metabólito dos clordanos e nonaclordanos na maioria dos animais e é considerado um metabólito persistente ainda mais tóxico que os componentes da mistura técnica de clordanos (DEARTH; HITES, 1991b; BONDY, 2003).

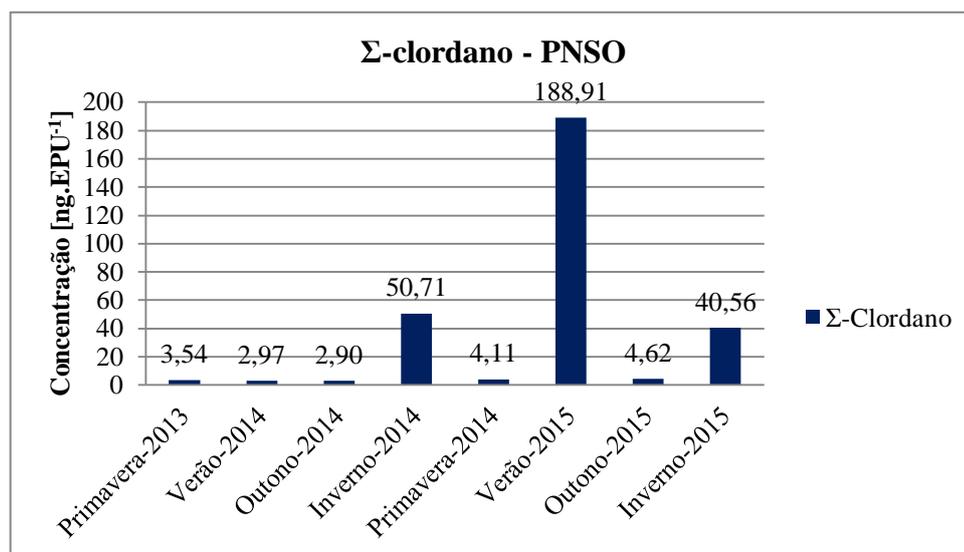
Embora tenha sido muito usado para fins domésticos, principalmente no combate a cupins, em países do hemisfério norte, no Brasil, o uso de clordanos está relacionado apenas para fins agrícolas. E, mesmo sendo um dos primeiros POPs, listado entre os 12 sujos da Convenção de Estocolmo, sua utilização encontra-se proibida desde a década de 1980 por legislações nacionais (MMA, 2015). A emissão desses compostos para a atmosfera está relacionada tanto na volatilização direta, após o uso em culturas agrícolas ou na aplicação doméstica, quanto ao seu transporte a longas distâncias, que se dá por meio de múltiplos saltos de volatilização e condensação (WANIA, 2003 e 2006).

Os resultados de clordanos aqui reportados (*Cis + Trans*), embora com ampla variação, desde valores abaixo do LDM a  $61,7 \text{ ng.EPU}^{-1}$  (PNI) e  $2,9$  a  $188,9 \text{ ng.EPU}^{-1}$  (PNSO), foram mensurados com valores  $<10 \text{ ng.EPU}^{-1}$  na maioria dos períodos de amostragem, ultrapassando esses valores apenas nos períodos do inverno de 2014 ( $50,7 \text{ ng.EPU}^{-1}$  PNSO), verão de 2015 ( $61,7 \text{ ng.EPU}^{-1}$  PNI e  $188,9 \text{ ng.EPU}^{-1}$  PNSO), outono de 2015 ( $11,45 \text{ ng.EPU}^{-1}$  PNI) e inverno de 2015 ( $40,5 \text{ ng.EPU}^{-1}$  PNSO), como podemos observar nas Figuras 8 e 9.

Mesmo quando corrigidas, as concentrações atmosféricas mantêm basicamente o mesmo padrão geral ( $<10 \text{ pg.m}^{-3}$ ) e corroboram com os resultados expressos por diversos autores para regiões tidas como controle (*background*) ao redor do globo (POZO *et al.*, 2004, 2006 e 2011; SHUNTHIRASINGHAM *et al.*, 2011). Entretanto, Meire (2011), não conseguiu



**Figura 10:** Gráfico ilustrando a variação das concentrações de clordanos ao longo dos períodos amostrados no Parque Nacional do Itatiaia - PNI.



detectar concentrações atmosféricas de clordanos no Parque Nacional de São Joaquim (Santa Catarina) e no da Serra dos Órgãos (PNSO), o que indica que mesmo que a maioria dos resultados mantenha um perfil de regiões remotas, tidas como regiões de controle, há um acréscimo nas concentrações de clordanos mensuradas no PNSO.

Os valores máximos das concentrações atmosféricas ( $107,7 \text{ pg.m}^{-3}$  – PNI e  $329,5 \text{ pg.m}^{-3}$  – PNSO) são maiores que aqueles reportados por Shen e colaboradores (2005) para países do continente norte americano como EUA e Canadá ( $\sim 95 \text{ pg.m}^{-3}$ ) e que as concentrações reportadas para regiões agrícolas em Delhi, na Índia ( $80 \text{ pg.m}^{-3}$ ) (POZO *et al.*, 2011). As concentrações mensuradas para o PNSO se assemelham as reportadas por Pozo e colaboradores (2006) em uma região urbana nas Filipinas ( $338 \text{ pg.m}^{-3}$ ), que os autores associam a utilização doméstica.

Devido à maior reatividade do isômero *Trans*, a razão *Trans/Cis*-clordano pode ser utilizada para avaliar a contaminação devido ao uso recente desse pesticida (razão *Trans/Cis* > 1) em regiões próximas aos PNs ou se é oriunda de fontes secundárias, relacionadas ao uso antigo (razão *Trans/Cis* < 1) (BIDLEMAN *et al.*, 2002). Surpreendentemente, a razão *Trans/Cis*-clordano só se mostrou inferior a 1 (um) para os períodos que apresentaram as maiores concentrações como o inverno-2014 (PNSO), verão-2015 (PNI e PNSO), outono-2015 (PNI) e inverno-2015 (PNSO), com todos os valores da razão *Trans/Cis* < 0,08. Além disso, as concentrações do metabólito oxiclordano estiveram a abaixo do LDM na maioria dos períodos, variando até  $1,69 \text{ pg.m}^{-3}$  (PNI) e  $1,05 \text{ pg.m}^{-3}$  (PNSO), com exceção do terceiro período de amostragem (outono 2014) que apresentou um valor extremo de  $23,02 \text{ pg.m}^{-3}$ .

### 6.1.5 DDT

Como já mencionado, o Diclorodifeniltricloroetano foi o primeiro pesticida moderno, sintetizado em larga escala e utilizado com diversas finalidades ao redor do mundo. Seu consumo global é relatado em cerca de cinco milhões de toneladas (Li; MACDONALD 2005). O DDT técnico é composto primordialmente pelo *p,p'*-DDT ( $\sim 77\%$ ), com proporções menores de *o,p'*-DDT ( $\sim 15\%$ ), *p,p'* e *o,p'*-DDD e impurezas (D'AMATO *et al.*, 2002).

No Brasil, esse composto foi amplamente utilizado na agricultura, pecuária e campanhas sanitárias desde a década de 1940 (TORRES *et al.*, 2009). Após evidências dos efeitos negativos do DDT, seu uso começou a ser restrito na década de 1980, com o seu banimento no setor agrícola em meados da década de 1980 e nas campanhas sanitárias, de combate as vetores (ex. malária) em meados dos anos 1990. Porém seu banimento definitivo só ocorreu em 2009 (FERREIRA *et al.*, 2011).

Neste estudo, as concentrações de DDT e seus metabólitos raramente foram detectadas no PNI, com valor máximo de  $11,6 \text{ ng.EPU}^{-1}$ , enquanto que no PNSO as concentrações variam

entre 14 e 97 ng.EPU<sup>-1</sup>. O perfil de DDTs mensurado para o PNSO apresentou proporções semelhantes para os metabólitos *p,p'*-DDE (~30%), *p,p'*-DDD (~30%) e *p,p'*-DDT (~25%). Proporções menores foram observadas para o isômero *o,p'*-DDT (< 15%).

A razão entre o metabólito *p,p'*-DDE e o  $\Sigma$  *p,p'*-DDT é utilizada em diversos estudos para indicar a presença ou não de fontes recentes de DDT no ambiente (BRITO-Jr, 2007; CUNHA *et al.*, 2009). Quanto mais próximo a 1, mais antigo é o lançamento do DDT no ambiente. Não sendo esse o caso do presente estudo, que apresenta um valor médio de 0,4 para tal razão, indicando assim o possível uso de DDT na região do PNSO, após seu banimento.

Outra informação que corrobora para essa suposição é o aumento das concentrações atmosféricas reportadas para a mesma UC no ano de 2012. Segundo Meire e colaboradores (2012a), o valor máximo de DDT mensurado no PNSO foi de 57 pg.m<sup>-3</sup>, enquanto que os valores determinados nesse estudo atingiram concentrações entre 26 e 169,2 pg.m<sup>-3</sup> e não apresentaram um perfil de decréscimo das concentrações ao longo dos dois últimos anos. Além disso, os autores apontam uma contribuição de 60% de *p,p'*-DDE na contaminação total e sugerem a maior contribuição proveniente de fontes antigas.

Quando comparados com outras regiões de montanha, esses resultados são superiores aos valores reportados para montanhas chilenas, bolivianas, norte americanas, européias e até mesmo asiáticas (POZO *et al.*, 2004 e 2009; ESTELLANO *et al.*, 2008 VANDROOGE *et al.*, 2004; HARNER *et al.*, 2006; DALY *et al.*, 2007b; GONG *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2010). Estando próximos apenas aos resultados expressos por Montone e colaboradores (2005), para o litoral sudeste brasileiro (25- 102 pg.m<sup>-3</sup>), próximo aos Estados do Rio de Janeiro e de São Paulo.

#### 6.1.6 Drins

De acordo com um levantamento feito pelo banco de dados PubChem (consultado em junho de 2016), os Drins (aldrin, endrin, dieldrin e isodrin) são um grupo de pesticida organoclorado muito utilizado no passado como alternativa ao uso do DDT no combate a pragas em diversos tipos de plantações. Os Drins estão extremamente relacionados entre eles e apresentam níveis diferenciados de toxicidade. O aldrin foi o composto mais utilizado dentre eles e é menos tóxico que todos, até mesmo que seu isômero isodrin. Porém uma vez lançado no meio ambiente o aldrin pode se converter em dieldrin que por sua vez também

apresenta relativo efeito inseticida e elevada persistência ambiental, embora também seja menos tóxico que seu isômero endrin, tido como o mais tóxico dos quatro.

Pouco se sabe sobre o consumo desses pesticidas no Brasil e alguns estudos apontam que apenas o aldrin e endrin tiveram utilização reportada na agropecuária para o país, com consumo de aproximadamente 30 kt, entre importação e fabricação (MMA, 2015). O  $\Sigma$ -Drins aqui reportado é constituído basicamente por dieldrin (70- 97%) e pode ser explicado pela rápida conversão de aldrin em dieldrin, que por sua vez pode permanecer por longos períodos em solos superficiais (meia-vida de 3 a 7 anos em solos temperados). A persistência desses compostos semivoláteis no ambiente aumenta a possibilidade sobre a revolatilização dos mesmos para a atmosfera (MACKAY *et al.*, 2006; YAO *et al.*, 2006).

As concentrações do  $\Sigma$ -Drins variam entre 0,17- 16,4 ng.EPU<sup>-1</sup> para o PNI e entre 13,6- 45,5 ng.EPU<sup>-1</sup> para o PNSO. Quando corrigidos (0,1- 28,5 pg.m<sup>-3</sup>– PNI e 25- 79,3pg.m<sup>-3</sup>– PNSO), esses valores ultrapassam em até quatro vezes os dados reportados para o PNSO (~20 pg.m<sup>-3</sup>) em estudo anterior (MEIRE *et al.*, 2012a). A contaminação relatada nesse estudo é também consideravelmente superior a regiões de montanhas chilenas (3,8- 5 pg.m<sup>-3</sup>) (POZO *et al.*, 2004 e 2009) e canadenses (~4 pg.m<sup>-3</sup>) (HARNER *et al.*, 2006b).

#### 6.1.7 Mirex

Mirex é um inseticida organoclorado, sintético, altamente estável, devido a sua molécula saturada, e com grande potencial lipofílico (Log  $k_{ow}$  7.13), o que lhe concede um grande potencial bioacumulativo e biomagnificativo (KAISER, 1978; BRAUNE; MALONE, 2005). Inicialmente utilizado no combate a formigas, o mirex passou depois a ser utilizado como retardantes de chamas (WHO, 1984). A maior preocupação quanto a este composto é relacionada à sua afinidade lipídica que direciona o acúmulo para órgãos como o cérebro e o fígado, onde ele apresenta um alto potencial de toxicidade crônica (TODOROFF *et al.*, 1998).

No Brasil o mirex foi amplamente utilizado também no combate a formigas e na agropecuária, até o ano de 1985. Embora existam poucas informações a respeito da quantidade total desse pesticida utilizada em território nacional, mesmo com o banimento também ao seu uso voltado para combate às formigas em 1992, sabe-se que aproximadamente 314 t de mirex foram importados entre 1989 e 1998. Além disso, as concentrações desse pesticida estão entre os maiores níveis de contaminação no leite materno de mulheres brasileiras, juntamente com o DDT (MMA, 2015).

Uma vez que a presença de mirex na atmosfera está fortemente relacionada ao material particulado, devido a sua grande afinidade pela matéria orgânica e pressão de vapor próxima a 0,0001 Pa, este composto geralmente não é encontrado no ar (ATSDR, 1995). Portanto, alguns estudos utilizam mirex como padrão interno para correção de volume e quantificação, o que torna difícil a comparação dos resultados (POZO *et al.*, 2004, 2006, 2009 e 2011; ESTELLANO, 2008 e 2015; MEIRE 2012a).

No entanto, quando mensuradas as concentrações de mirex para ambos os PNs estudados, o padrão de valores mais baixos no PNI que no PNSO, observado para a maioria dos compostos, se manteve. No PNI os valores variaram entre < LDM a 2,01 ng.EPU<sup>-3</sup> enquanto que no PNSO todos os valores prevaleceram acima do LDM (2,8 a 10,6 ng.EPU<sup>-3</sup>). Esses valores compõem o perfil basal da contaminação em ambos os Parques Nacionais, juntos a todos os demais pesticidas organoclorados, discutidos até aqui. Quando corrigidas, as concentrações atmosféricas de mirex (< LDM- 2,7 pg.m<sup>-3</sup> – PNI e 5,1- 18 pg.m<sup>-3</sup>– PNSO) são semelhantes a concentrações atmosféricas reportadas por Hoff e colaboradores (1992) para uma região de Ontário, Canadá que os autores consideram contaminada (0.1- 22 pg.m<sup>-3</sup>), embora as concentrações atmosféricas de mirex só tenham sido detectadas em 5 das 143 mostras analisadas. Os resultados também não apresentam nenhum padrão sazonal em relação aos períodos de amostragem.

### 6.1.8 Endossulfam

Endossulfam foi um dos pesticidas organoclorados mais utilizados ao redor do mundo, devido a suas aplicações no combate a diversos tipos de praga. Esse inseticida organoclorado é o POP mais recentemente (desde 2011) listado pela Convenção de Estocolmo (UNEP, 2015). Sua formulação técnica é composta quase que absolutamente (>95%) por seus dois estereoisômeros ( $\alpha$  e  $\beta$ ) na proporção de 2:1 a 7:3, dependendo da formulação comercializada (WEBER *et al.*, 2010).

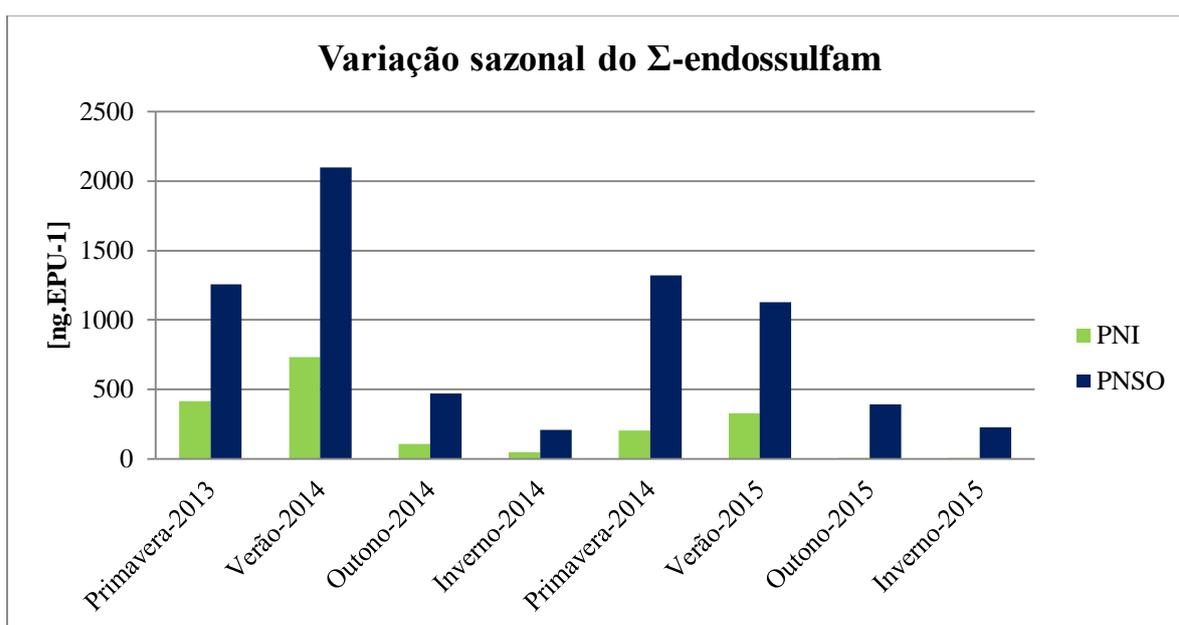
O consumo global desse pesticida na agricultura é estimado em cerca 338 kt (MEIRE, 2011) e devido a sua característica físico-química semivolátil e seu uso massivo em diversos países, endossulfam é o único pesticida detectado em todos os locais de amostragem do programa de monitoramento global por amostragem passiva (GAPS) (POZO *et al.*, 2009). E, apesar desse poluente apresentar elevadas concentrações atmosféricas em regiões agrícolas de diversos países, como por exemplo, Argentina (~16 000 pg.m<sup>-3</sup>) (TOMBESI; POZO; HARNER, 2014), México (~27 000 pg.m<sup>-3</sup>) (WONG *et al.*, 2009) e Índia (~26 000 pg.m<sup>-3</sup>)

(POZO *et al.*, 2011). Alguns estudos vêm observando um declínio nas concentrações atmosféricas de endossulfam em países da América do Norte e Europa (TURUDI *et al.*, 2006; HAYWARD *et al.*, 2010) como resultado de ações governamentais que restringiram e/ou eliminaram o uso desse pesticida em seu território. No entanto, esse é um dos poucos estudos que aponta um declínio nas concentrações atmosféricas de endossulfam em um país do hemisfério sul.

Segundo um levantamento feito por Meire (2011), O Brasil é um dos países que mais utilizou endossulfam durante as últimas décadas. O país produziu cerca de 140 kt e importou aproximadamente mais 14 kt até o ano de 2010. Após a listagem desse pesticida na Convenção de Estocolmo, o Brasil realizou sua retirada comercial de forma programada, onde se determinou a proibição da importação em julho de 2011, proibição da produção e fabricação em 2012 e proibição da comercialização em 2013, concluindo finalmente seu banimento em julho de 2014 (MMA, 2015). Mesmo assim, os valores de importação de endossulfam são considerados subestimados por alguns autores, devido a possíveis divergências nos códigos de importação para diferentes registros desse agrotóxico enquanto seu uso legal (ALMEIDA *et al.*, 2007).

Endossulfam foi o pesticida que apresentou as maiores concentrações atmosféricas nesse estudo para ambos os PNs, com variações entre <LDM- 731 ng.EPU<sup>-1</sup> no PNI e 209 2099 ng.EPU<sup>-1</sup> no PNSO. Mais uma vez a contaminação determinada no PNSO foi significativamente superior quando comparada ao PNI. Considerando a correção das concentrações observadas (ng.EPU<sup>-1</sup>) sobre as estimativas de volume de ar (m<sup>3</sup>), (<LDM- 1274,5 pg.m<sup>-3</sup> e 376,5- 3202,3 pg.m<sup>-3</sup> no PNI e PNSO, respectivamente), as concentrações atmosféricas de endossulfam (pg.m<sup>-3</sup>) apresentaram valores menores que os reportados por Meire e colaboradores (2012a) para o Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PNSO) (50- 5.592 pg.m<sup>-3</sup>). Mesmo assim os resultados obtidos são ainda superiores em até duas ordens de magnitude quando comparados a regiões montanhosas de diversos continentes, como, por exemplo, montanhas norte americanas (11- 321 pg.m<sup>-3</sup>), européias (0,4- 42 pg.m<sup>-3</sup>) e asiáticas (4- 28 pg.m<sup>-3</sup>) (VAN DROOGE *et al.*, 2004; GONG *et al.*, 2010; DALY *et al.*, 2007b; HARNER *et al.*, 2006; BRANDFORD *et al.*, 2010; CHOI *et al.*, 2008; WEBER *et al.*, 2010). Os resultados apresentados nessa dissertação se assemelham mais as concentrações atmosféricas mensuradas em Parques Nacionais situados em montanhas costarriquenhas (~1.000 pg.m<sup>-3</sup>) (DALY *et al.* 2007a), em montanhas bolivianas (28- 1.751 pg.m<sup>-3</sup>) (ESTELLANO *et al.*, 2008) e regiões agrícolas do estado de São Paulo (~2.800 pg.m<sup>-3</sup>) (POZO *et al.*, 2009), durante a época em que o uso de Endossulfam ainda era permitido.

Mais do que valores comparativos com outros países, é importante destacar o declínio nas concentrações atmosféricas de endossulfam nos últimos anos, em especial quando comparadas as mesmas localidades (ex. PNSO) (Meire *et al.*, 2012a), o próprio monitoramento ao longo dos dois últimos anos (2013-2015), realizado nessa dissertação, também demonstra um decréscimo temporal sobre a contaminação atmosférica de endossulfam, para ambas as unidades de conservação estudadas. Essa tendência pode ser explicada pela provável redução de fontes primárias de endossulfam, por meio do cumprimento de medidas regulatórias voltadas para o seu banimento, em especial junto ao mercado brasileiro, como pode ser visto na Figura 10. Vale ressaltar também que o endossulfam foi o único composto estudado que apresentou as maiores concentrações nos períodos mais quentes e chuvosos (primavera e verão).



**Figura 12:** Gráfico ilustrando o decréscimo da contaminação por endossulfam nos Parque Nacionais do Itatiaia (PNI) e da Serra dos Órgãos (PNSO) ao longo dos dois anos de monitoramento.

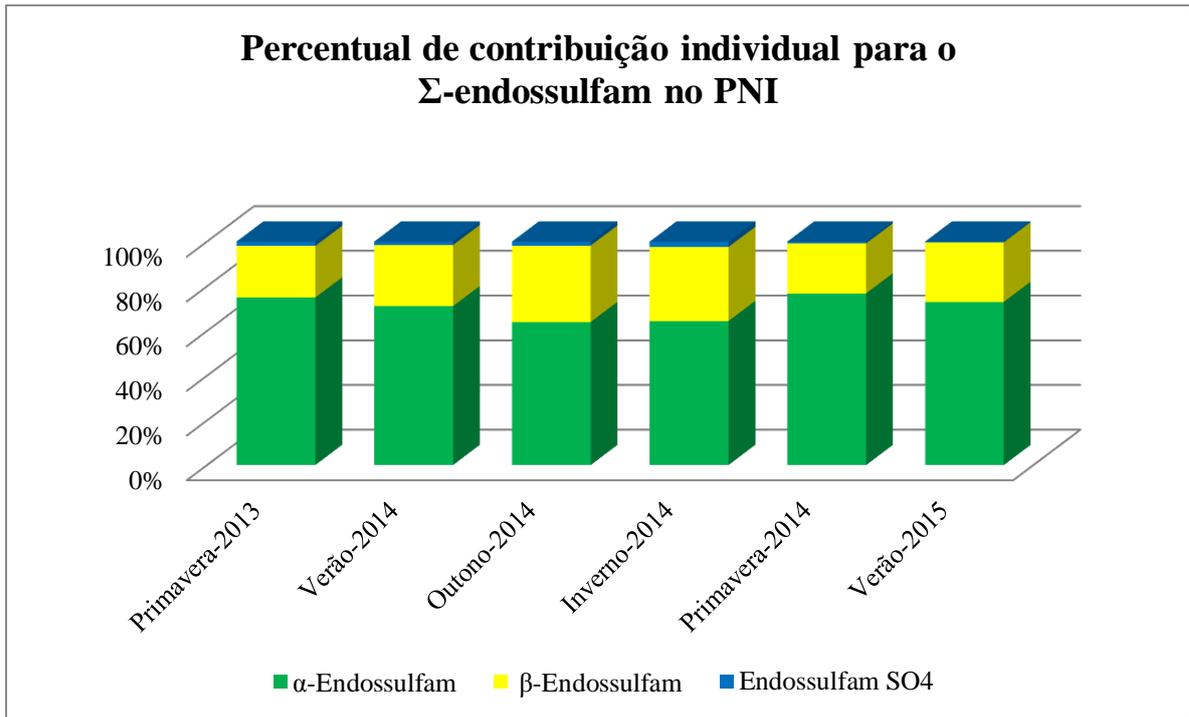
Com relação à contribuição de seus isômeros ( $\alpha$  e  $\beta$ -edossulfam), ambos os PNs apresentaram proporções semelhantes ( $\alpha$  60-80% e  $\beta$  20-34%) às reportadas para outras regiões remotas (WEBER *et al.*, 2006, 2010; HUNG *et al.*, 2010; MEIRE *et al.*, 2012a). O valor da razão  $\alpha / \beta$ -endossulfam que na formulação técnica está entre 2,0 e 2,3, é utilizado por alguns autores para diferir entre o uso recente ou tardio de endossulfam, uma vez que o isômero  $\beta$  (beta) apresenta baixa estabilidade na atmosfera quando comparado ao isômero

$\alpha$ (alfa). Além disso, esses compostos podem sofrer processos de isomerização, favorecendo a sua conversão em  $\alpha$ -endossulfam (WALSE *et al.*, 2002; YAO *et al.*, 2006).

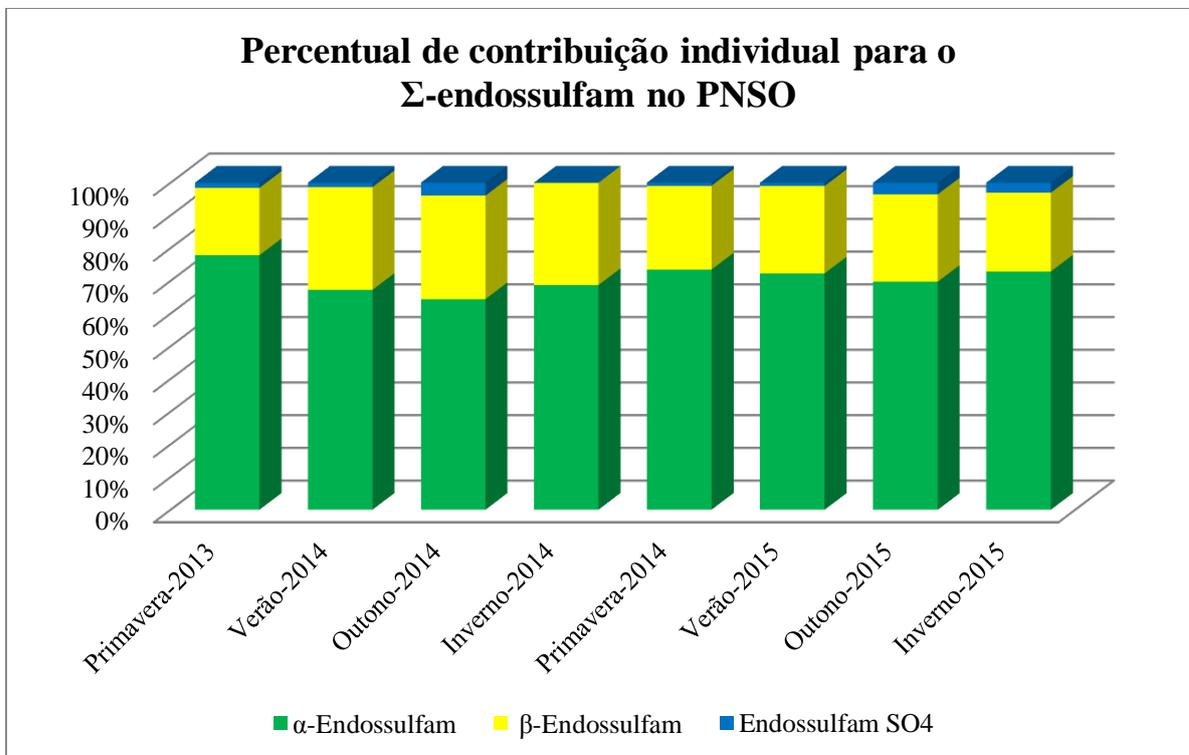
Portanto, como as variações (2,0-3,4) da razão  $\alpha / \beta$ -Endossulfam apresentaram um valor médio (2,6) acima da razão técnica, esse resultado pode ser explicado em parte pelo possível transporte de longas distâncias de endossulfam. Em contrapartida esse valor não chega à metade da média reportada por Meire e colaboradores (2012a) para a mesma região (~6), sugerindo que a proporção da contaminação atmosférica atual se encontra mais próxima a formulação técnica de endossulfam.

O endossulfam sulfato (SO<sub>4</sub>), principal metabólito da degradação dos dois isômeros,  $\alpha$  e  $\beta$ -endossulfam, no meio ambiente (LENOIR *et al.*, 1999; LABBS *et al.*, 2002; HAGEMAN *et al.*, 2006) também foi observado nesse estudo. Sua emissão para a atmosfera está principalmente relacionada à volatilização proveniente de atividade biológica em solos superficiais. Os baixos níveis atmosféricos desse metabólito, no presente estudo, podem ser explicados, por exemplo, por sua menor pressão de vapor (0,0013 Pa) (cerca de quatro vezes inferior) quando comparado a de seus compostos parentais ( $\alpha$ -endossulfam = 0,0040 Pa e  $\beta$ -endossulfam = 0,0044 Pa) (WEBER *et al.*, 2010). Nesse estudo, a contribuição de endossulfam SO<sub>4</sub> não atingiu 5% das concentrações do somatório de endossulfam e são similares as reportadas por Meire e colaboradores (2012a), que variam entre 2-16%. Os autores relacionam ainda as maiores contribuições de Endossulfam SO<sub>4</sub>, observadas em cotas altitudinais menos elevadas (<1000 m), relacionadas possivelmente a atividades agrícolas próximas ao entorno dos PNs.

Portanto, a menor contribuição de endossulfam SO<sub>4</sub> observada nessa dissertação reforça a hipótese de que esta contaminação não está relacionada ao uso recente ou pontual de endossulfam nas proximidades dos Parques Nacionais estudados e sim ao retrato de seu uso massivo em território nacional até o ano de 2014. Os gráficos das Figuras 11 e 12 demonstram o percentual de cada composto no total de contaminação atmosférica por endossulfans nos períodos de monitoramento do Parque Nacional do Itatiaia e da Serra dos Órgãos, respectivamente.



**Figura 13:** Gráfico ilustrando o percentual de contribuição dos isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ -endossulfam e de seu principal metabólito (endossulfam SO<sub>4</sub>), no somatório da contaminação atmosférica para cada período monitorado que apresentou valores acima do Limite de Detecção do Método no Parque Nacional do Itatiaia.



**Figura 14:** Gráfico ilustrando o percentual de contribuição dos isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ -endossulfam e de seu principal metabólito (endossulfam SO<sub>4</sub>), no somatório da contaminação atmosférica para cada período monitorado que apresentou valores acima do Limite de Detecção do Método no Parque Nacional da Serra dos Órgãos.

## 6.2 Pesticidas Organofosforados

### 6.2.1 Clorpirifós

Os pesticidas organofosforados surgiram como substitutos aos organoclorados, devido à resistência adquirida por algumas pragas, sendo assim amplamente utilizados nos dias de hoje para fins domésticos, sanitários e agropecuários (ASTDR, 1997). Os clorpirifós e clorpirifós metil fazem parte do grupo de pesticidas organofosforados, porém também possuem cloro em sua composição, o que os torna ainda mais eficazes, pois combinam a ação de “choque”, provocada pela inibição das enzimas colinesterases, com a ação residual lenta dos componentes clorados (ASTDR, 1997; LARINI, 1999). O aporte de clorpirifós para a atmosfera está relacionado principalmente à volatilização após o uso, devido a sua pressão de vapor próxima a 0,4 Pa, o que também sugere seu aporte atmosférico sob a forma gasosa (ASTDR 1997; MACKAY *et al.*, 2006).

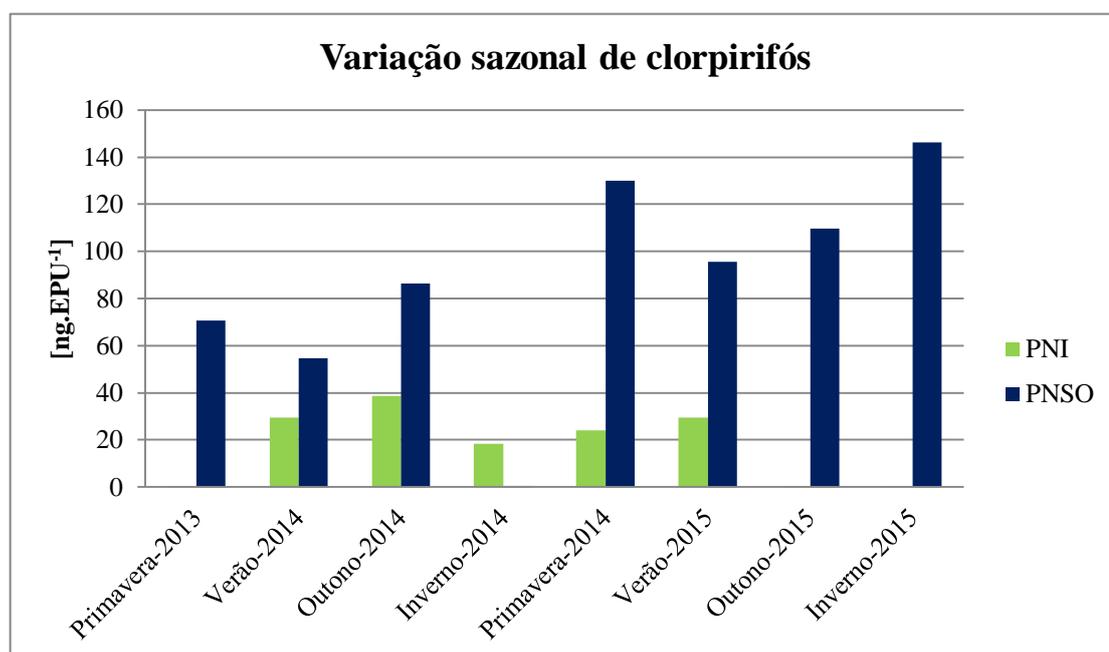
Devido a sua forte associação a fase gasosa, alguns autores sugerem que mesmo com curta meia vida na atmosfera (<1 dia) (MUIR *et al.*, 2004) esses compostos podem ser transportado a longas distâncias ao redor do mundo (CHERNYAK *et al.*, 1996; SADIKI; POISSANT, 2008; Li *et al.*, 2014a). Uma vez no ar, esses compostos, em especial o clorpirifós, tendem a depositar sobre solos e sistemas aquáticos, esse último tendo os sedimentos como seu destino final (Li *et al.*, 2014b).

Embora não se tenha acesso a informações precisas da quantidade dessa substância lançadas no meio ambiente, um levantamento realizado por Meire (2011) indica que o Brasil importou entre os anos de 1992 e 2010 o equivalente a 32 kt de clorpirifós. Com esses valores, segundo o mesmo autor o clorpirifós pode ser considerado um dos inseticidas mais consumidos no País atualmente. Além disso, devido ao banimento do endossulfam, acredita-se que o consumo de clorpirifós (assim como para outros compostos orgânicos) deva aumentar substancialmente nos próximos anos, enquanto a legislação vigente ainda permitir o uso dos mesmos.

As concentrações de clorpirifós metil estiveram sempre abaixo do limite de detecção do método e, portanto, esse estudo expressa apenas a contaminação atmosférica por pesticidas organofosforados compostas exclusivamente por clorpirifós. Essas concentrações variam entre valores abaixo do LDM e 38,6 ng.EPU<sup>-1</sup> no PNI e valores abaixo do LDM e 146,3 ng.EPU<sup>-1</sup> no PNSO. Os valores máximos das concentrações atmosféricas (pg.m<sup>-3</sup>), corrigidas

pelas estimativas de volume de ar ( $\text{m}^3$ ) já mencionadas nessa dissertação (67,5 – PNI e 221,8 – PNSO) são superiores aos reportados previamente para os Parques Nacionais de São Joaquim ( $133 \text{ pg.m}^{-3}$ ) e o da Serra dos Órgãos ( $35 \text{ pg.m}^{-3}$ ) (MEIRE *et al.*, 2012a). Quando comparadas com outras regiões do mundo, as concentrações mensuradas nesse estudo são semelhantes às reportadas para regiões remotas europeias - República Tcheca ( $360 \text{ pg m}^{-3}$ ) e Irlanda ( $150 \text{ pg m}^{-3}$ ) e consideradas intermediárias quando comparadas com montanhas Norte Americanas - Rochosas canadenses ( $0,4- 4,6 \text{ pg.m}^{-3}$ ) e *Sierra Nevada*, Califórnia – EUA ( $1.710 \text{ pg.m}^{-3}$ ) (KOBILIZKOVA *et al.*, 2012; DALY *et al.*, 2007a; LENOIR *et al.*, 1999).

O perfil de acréscimo nas concentrações determinadas ao longo dos últimos dois anos pode ser observado na Figura 13. O que pode sugerir o real aumento das concentrações atmosféricas por esse tipo de pesticida, após o banimento definitivo de endossulfam do mercado nacional. Além disso, a contaminação atmosférica monitorada no PNSO cresceu em mais de seis vezes, quando comparada aos valores reportados previamente para a mesma localidade, o que reforça tal premissa (MEIRE *et al.*, 2012a).



**Figura 15:** Variação das concentrações de clorpirifós mensurado nos Parques Nacionais do Itatiaia e da Serra dos Órgãos (PNI e PNSO, respectivamente), demonstrando o acréscimo da contaminação no PNSO, ao longo dos períodos (2013-2015).

## 6.3 Pesticidas piretróides

### 6.3.1 Cipermetrina

Os piretróides observados nesse estudo foram permetrina (isômeros A e B) e  $\beta$ -cipermetrina (a, b, c, d) e embora a permetrina tenha sido reportada com as maiores concentrações de piretróides em mamíferos marinhos do litoral sudeste brasileiro (ALONSO *et al.*, 2012), nesse estudo, a permetrina permaneceu sempre abaixo de LDM. Portanto as concentrações de piretróides na atmosfera, discutidas nessa dissertação, são referentes apenas a  $\beta$ -cipermetrina.

Esse grupo de pesticida não só é amplamente utilizado na agricultura e em campanhas de saúde pública, como é considerada a principal classe de agrotóxicos para esses tipos de aplicações desde a década de 1970 (SODERLUND *et al.*, 2002, RAY; FRY, 2006). Mesmo apresentando características semivoláteis, alguns estudos apontam um menor alcance dos piretróides pelo transporte atmosférico, uma vez que eles tendem a se ligar ao material particulado rapidamente (FEO *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2014a).

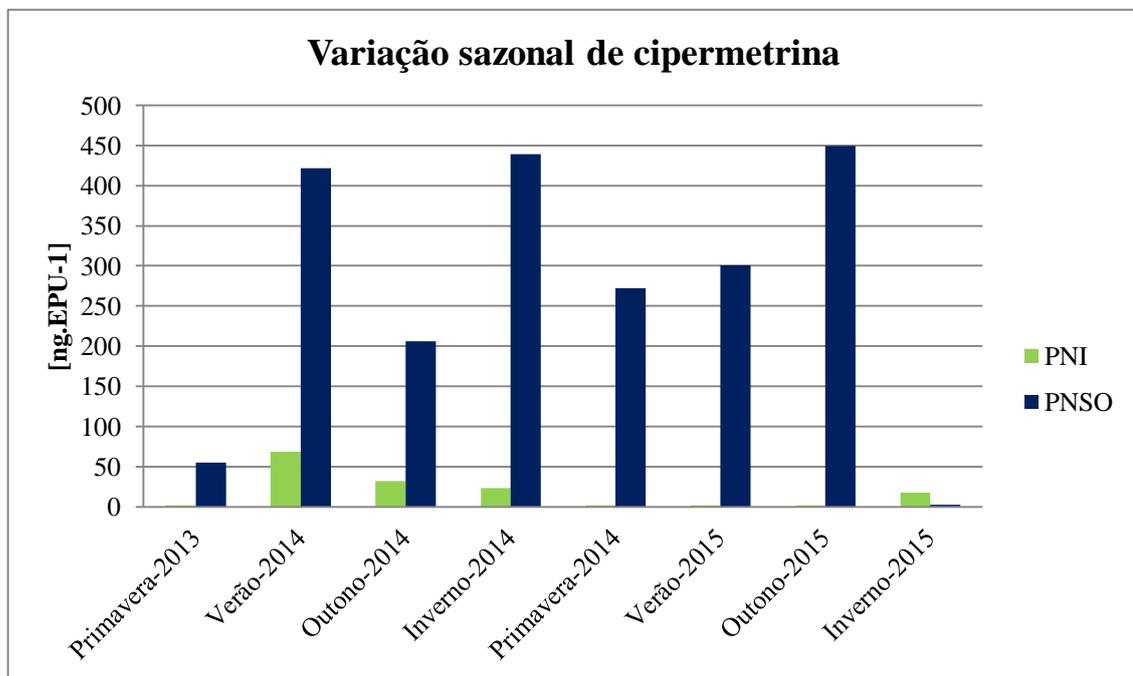
Assim como o pesticida organofosforado clorpirifós, existe um direcionamento na migração de piretróides, principalmente de cipermetrina, do ar para a água e da água para o sedimento, apontando uma tendência de acumulação desse pesticida no sedimento, quando depositado sobre sistemas aquáticos (LI *et al.*, 2014b).

Embora comercializados sob o argumento de serem seguros, devido a sua metabolização em compostos não tóxicos, baixo potencial de dispersão e persistência ambiental (CHAMBERS, 1980; DEMOUTE, 1989; GODIN *et al.*, 2007), diversos estudos apontam informações contrárias quanto a seu potencial toxicológico e de mobilidade ambiental (JIN *et al.*, 2012; SCHAFFER *et al.*, 2008; SCOLLON *et al.*, 2011). Estudos recentes destacam, por exemplo, evidências quanto a transferência placentária de piretróides em mamíferos marinhos e seus elevados níveis no leite materno de populações humanas (ALONSO *et al.*, 2012; BOUWMAN, 2009; FEO *et al.*, 2012), principalmente para os piretróides denominados de segunda geração como no caso da permetrina e cipermetrina, considerados substancialmente mais resistentes a degradação ambiental (VIJVERBERG; VANDEN-BERCKEN, 1990).

Os resultados observados nas regiões de elevada altitude (>2200 m) desse estudo (1.26- 68.67 ng.EPU<sup>-1</sup> e 2.1- 171.8 ng.EPU<sup>-1</sup> para o PNI e PNSO, respectivamente) são os primeiros dados de contaminação por piretróides em regiões montanas do Brasil e provavelmente do continente sul americano. A concentração atmosférica de Cipermetrina desse estudo mensuradas no PNI (1,7- 119,8 pg.m<sup>-3</sup>) e no PNSO (3,8- 791,7 pg.m<sup>-3</sup>) estão próximas as concentrações reportadas para uma região urbana chinesa, com ampla vegetação e jardins onde os autores afirmam haver o uso de pesticidas (15.3- 1388 pg m<sup>-3</sup> e média igual a

225  $\text{pg m}^{-3}$ ) (LI *et al.*, 2014a) e podem ser consideradas inferiores aos reportados em uma região de floricultura na Malásia (142- 3740  $\text{pg m}^{-3}$ ) (SULAIMAN *et al.*, 2007).

Com isto, pode-se sugerir que a utilização em larga escala desses pesticidas no entorno dos PNs pode aumentar os riscos de exposição para espécies endêmicas de Unidades de Conservação, em especial para regiões de maior altitude, como no caso dos campos de altitude do Estado Fluminense. É importante também ressaltar que a contaminação por piretróides, em ambos os PNs observadas nesse estudo, não apresentou nenhum padrão de correlação com a variação temporal ou sazonal, como pode ser observado na Figura 14.



**Figura 16:** Variação das concentrações de clorpirifós mensurado nos Parques Nacionais do Itatiaia e da Serra dos Órgãos (PNI e PNSO, respectivamente) ao longo dos períodos estudados (2013-2015).

## 7- CONCLUSÕES

- 1) Embora dentre os contaminantes observados nesse estudo, apenas os organofosforados e piretróides tenham o uso permitido atualmente, o endossulfam foi o único pesticida organoclorado que apresentou um decréscimo das concentrações ao longo do período de monitoramento e quando comparado com estudos anteriores. Mesmo assim, as maiores concentrações observadas continuam sendo as de Endossulfam, refletindo seu vasto uso no passado, seguidas dos pesticidas de uso corrente.
- 2) O Parque Nacional da Serra dos Órgãos aparenta sofrer uma maior influência desses contaminantes e isso pode ser explicado em parte por sua proximidade com zonas agrícolas situadas na região central do Estado (cinturão verde) que reflete o uso massivo de agrotóxicos na região. O acréscimo nas concentrações de clorpirifós ao longo do período monitoramento e os níveis de piretróides alarmam para o risco da exposição de espécies endêmicas dessas Unidades de Conservação aos efeitos tóxicos desses pesticidas.
- 3) Não foi possível inferir qualquer tipo de correlação entre a maioria dos pesticidas semivoláteis e a variação sazonal ao longo dos períodos de amostragem. Com exceção para o endossulfam que apresentou as maiores concentrações nos períodos mais quentes dos dois anos de monitoramento (primavera e verão).

## **8- SUGESTÕES**

- 1) São necessários mais estudos que possam abranger uma maior variedade de pesticidas de uso corrente e a utilização de ferramentas como a modelagem da trajetória de ventos para um melhor entendimento do aporte de contaminantes para as regiões montanas do Estado do Rio de Janeiro.
  
- 2) Assim como o melhor entendimento do aporte de pesticidas semivoláteis para as regiões montanas legalmente protegidas, o estudo da contaminação em outras matrizes também ajudaria na melhor compreensão da real dinâmica de tais contaminantes nessas regiões.

## 9- REFERÊNCIAS

ALMEIDA, F.V.; BISINOTI, M.C.; JARDIM, W.F. Substâncias tóxicas persistentes (STPs) no Brasil. **Química Nova**, v.30(8): 1976-1985. 2007.

ALONSO M. B.; FEO M. L.; CORCELLAS C.; VIDAL L. G.; BERTOZZI C. P.; *et al.* Pyrethroids: A new threat to marine mammals? **Environment International** v. 47, 99–106. 2012.

ALVES FILHO, J. P. Uso de agrotóxicos no Brasil: controle social e interesses corporativos. **São Paulo: Annablume**, 2002.

ANVISA - **Agencia Nacional de Vigilância Sanitária**. Nota técnica sobre a reavaliação toxicológica do ingrediente ativo Lindano. Gerencia Geral de Toxicologia. 7 pp. 2006.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Department of Health and Humam Service. **Mirex and Chlordecone**. 1995

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Department of Health and Humam Service. **Heptachlor and Heptachlor Epoxid**. 2007

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for chlordane**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.1994.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for chlorpyrifos**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.1997.

AXIMOFF, I. O que perdemos com a passagem do fogo pelos campos de altitude do Estado do Rio de Janeiro? **Revista Biodiversidade Brasileira, Número Temático: Ecologia e Manejo do Fogo em Áreas Protegidas**. 180-200. 2011.

BAILEY, R. E. Global hexachlorobenzene emissions. **Chemosphere**. v.43, 167–182. 2001.

BIDLEMAN, T. F.; JANTUNEN, L. M. M.; WIBERG, K.; HARNER, T.; BRICE, K. A.; SU, K.; FALCONER, R. L.; LEONE, A. D.; AIGNER, E. J.; PARKHURST, W. J. Soil as a source of atmospheric heptachlor epoxide. **Environ. Sci. Technol.**, v.32: 1546-1548. 1998.

BIDLEMAN, T.; JANTUNEN, L.; HELM, P.; BRORSTROM-LUNDEN, E.; JUNTTO, S. Chlordane enantiomers and temporal trends of Chlordane isomers in Arctic air. **Environ. Sci. Technol.** v. 36, 539-544.2002.

BIDLEMAN, T.F.; WALLA M. D.; ROURA R.; CARR E.; SCHIMIDT S. Organochlorine pesticides in the atmosphere of southern ocean and Atarctica, Janury-March 1990. **Marine Pollution Bulletin.**, v.26, 258-262. 1993.

BONDY G.; ARMSTRONG C.; COADY L.; DOUCET J.; ROBERTSON P.; FEELEY M.; BARKER M. Toxicity of the chlordane metabolite oxychlordane in female rats: clinical and histopathological changes. **Food and Chemical Toxicology**, v.41, 291–301. 2003.

BOUWMAN H. H. K. Malaria control insecticides residues in breast milk: the need to consider infant health risks. **Environ Health Perspect** v.117, 1477–80. 2009.

BRAGA, A. M. C. B.; KRAUSS, T.; SANTOS, C. R. R.; SOUZA, P. M.; PCDD/F-contamination in a hexachlorocyclohexane waste site in Rio de Janeiro, Brazil. **Chemosphere**, v.46, 1329-1333. 2002.

BRANDFORD, D. F.; STANLEY, K.; MCCONNELL, L. L.; TALLENT-HALSELL, N. G.; NASH, M. S.; SIMONICH, S. M. Spatial patterns of atmospherically deposited organic contaminants at high elevation in the southern Sierra Nevada mountains, California, USA. **Environ Toxicol Chem**, v.29(5), 1056- 1066. 2010.

BRASIL. **DECRETO N. 1.713 – DE 14 DE JUNHO DE 1937** (PDF). Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. 14 de junho de 1937. (<http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/imgs-unidades-coservacao/itatiaia.pdf>) Consultado em 01 de junho de 2016.

BRASIL. **DECRETO Nº 87.586, DE 20 DE SETEMBRO 1982** (PDF). Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. 20 de setembro de 1982. ([http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/imgs-unidades-coservacao/Itatiaia\\_1.pdf](http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/imgs-unidades-coservacao/Itatiaia_1.pdf)) Consultado em 01 de junho de 2016.

BRASIL. **DECRETO Nº 90.023, DE 02 DE AGOSTO 1984** (PDF). Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. 02 de AGOSTO de 1984. ([http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/imgs-unidades-coservacao/serra%20dos%20orgaos\\_1.pdf](http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/imgs-unidades-coservacao/serra%20dos%20orgaos_1.pdf)) Consultado em 01 de junho de 2016.

BRASIL. **Ranking Visitação** (PDF). Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. 2015.

BRASIL. **DECRETO Nº 1.822, DE 30 DE NOVEMBRO 1939** (PDF). Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. 30 de novembro de 1939. (<http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/imgs-unidades-coservacao/serra%20do%20orgaos.pdf>) Consultado em 01 de junho de 2016.

BRAUNE, M.B.; J.B. MALONE, 2005. Organochlorines and trace elements in upland game birds harvested in Canada. **Science of the Total Environment**. 2005.

BRINK, N.W.V. Directed transport of volatile organochlorine pollutants to polar regions: the effect on the contamination pattern of Antarctic seabirds. **The Science of the Total Environment**, v.198, 43-50. 1997.

BRITO, M. Ce.; WEY D. *Unidades de conservação – intenções e resultados*. 2<sup>a</sup> ed. São Paulo: Annablume: Fapesp, 2003.

BRITO-JR, J.L. **Bioacumulação de mercúrio, selênio e organoclorados (DDT, PCB e HCB) em cetáceos (*Mammalia, Cetacea*) da costa Sudeste e Sul do Brasil**. Tese de D. Sc., IBCCF/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.2007.

CALAMARI, D.; BACCI, E.; FOCARDI, S.; GAGGI, C.; MOROSINI, M.; VIGHI, M. Role of plant biomass in the global environmental partitioning of chlorinated hydrocarbons. **Environ Sci Technol**, v.25, 1489-1495. 1991.

CARNEIRO, F. F.; PIGNATI, W.; RIGOTTO, R. M.; AUGUSTO, L. G. S.; RIZOLLO, A.; MULLER, N. M.; ALEXANDRE, V. P.; FRIEDRICH, K.; MELLO, M. S. C. Dossiê ABRASCO – **Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. ABRASCO, Rio de Janeiro. 98p. 2012.

CASTRO, E.V. Plano de manejo do Parque Nacional da Serra dos Órgãos. Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade –**ICMBio (MMA)**. Teresopolis, Rio de Janeiro. 2008.

CHAEMFA, C.; BARBER, J. L.; GOCHT, T.; HARNER T.; HOLOUBEK, I.; KLANOVA, J.; JONES, C. K. Field calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for PCBs and OC pesticides. **Environmental Pollution**, v.156, 1290-1297. 2008.

CHAMBERS J. An introduction to the metabolism of pyrethroids. **Residue Rev.** V.73, 101–24. 1980.

CHASIN, A. A. M.; NASCIMENTO, E. S.; RIBEIRO-NETO, L. M.; SIQUEIRA, M. E. P. B.; *et al.* Validacao de metodos em analises toxicologicas: uma abordagem geral. **Revista Brasileira de toxicologia**. 11(1), 1-6. 1998.

CHEN, Z.; WANG. Y. Chromatographic methods for the determination of pyrethrin and pyrethroid pesticide residues in crops, foods and environmental samples. **J. Chromatogr. A.**, v.754, p.367-395, 1996.

CHERNYAK, S. M., RICE, C. P., MCCONNELL, L. L. Evidence of currently-used pesticides in air, ice, fog, seawater and surface microlayer in the Bering and Chukchi seas. **Mar. Pollut. Bull.** 32, 410–419. 1996.

CHOI, S.; BAEK, S.; CHANG, Y.; WANIA, F.; IKONOMOU, M.G.; YOON, Y.; PARK, B.; HONG, S. Passive air sampling of polychlorinated biphenyls and pesticides at the Korean Arctic and Antarctic research stations: Implications for long-range transport and local pollution. **Environ Sci Technol.**, v.42, 7125-7131. 2008.

COSTA, R. A.; SILVA, J. A. C.; CUNHA, H.; RENNÔ, M. C. Viabilidade Econômica da Floricultura. **Niterói: PESAGRO-RIO**. 44p. 2006.

CRUZ, L.P.S.; CAMPOS, V.P. Amostragem passiva de poluentes atmosféricos: aplicação ao SO<sub>2</sub>. **Química Nova**, 25(3), 406-411. 2002.

CUNHA, L.S.T.; TORRES, J.P.T.; JIMENEZ, B.; MUNOZ-ARMANZ, J.; MALM, O. Persistent organicpollutants in eggs of brown booby (*Sula leucogaster*, Aves: SULIDAE) from three reproductivecolonies along the Brazilian coast. **Organohalogen compounds**, v71, 1634-1639. 2009.

D'AMATO, C.; TORRES, J.P.M.; MALM, O. DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano): Toxicidade e contaminação ambiental - uma revisão. **Química Nova**, 995–1002. 2002.

DALY, G.; LEI, D. Y.; TEIXEIRA, C.; MUIR, D. G.; CASTILLO, L. E.; WANIA, F. Accumulation of current-use pesticides in neotropical montane forests. **Environ. Sci. Technol.**, v.41: 118-1123. 2007a.

DALY, G.; LEI, D. Y.; TEIXEIRA, C.; MUIR, D. G.; WANIA, F. Pesticides in western Canadian mountain air and soil. **Environ. Sci. Technol.**, v.41: 6020-6025. 2007b.

DALY, G.L.; WANIA, F. Organic Contaminants in Mountains. **Environ. Sci. Technol.**, v.39 (2):385-398. 2005.

DEARTH, M. A., HITES, R. A., Complete analysis of technical-chlordane using negative ionization mass spectrometry. **Environ. Sci. Technol.** v 25, 245–254. 1991a.

DEARTH, M.A., HITES, R.A., Chlordane accumulation in people. **Environ. Sci. Technol.** v 25, 1279–1285. 1991b.

DEMOUTE J. A brief review of the environmental fate and metabolism of pyrethroids. **Pest Sci.** v.27, 375–85. 1989.

ESTELLANO, V. R. H.; POZO, K.; HARNER, T.; FRANKEN, M.; ZABALLA, M. Altitudinal and seasonal variations of Persistent Organic Pollutants in the Bolivian Andes mountains. **Environ. Sci. Technol.**, v.42, 2528-2534. 2008.

ESTELLANO, V.H., POZO, K., EFSTATHIOU, C., POZO, K., CORSOLINI, S., FOCARDI, S., Assessing levels and seasonal variations of current-use pesticides (CUPS) in the Tuscan atmosphere, Italy, using polyurethane foam disks (PUF) passive air samplers. **Environ. Pollut.** v205, 52-59. 2015.

FELIX F. F.; NACKIENE S.; DÓREA H. S. Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) como indicadores da qualidade do solo. **Fapese**, v.3, p. 39-62, 2007.

FELLENBERG, G. Introdução aos problemas da poluição ambiental. **Springer: Ed. da Universidade de São Paulo**. 195p. 1980.

FEO ML, ELJARRAT E, MANACA MN, DOBAÑO C, BARCELO D, SUNYER J, *et al.* Pyrethroid use-malaria control and individual applications by households for other pests and home garden use. **Environ Int** v.38, 67–72. 2012.

FERNANDES, M. C. A.; LEITE, E. C. B.; MOREIRA, V. E. Defensivos alternativos: ferramenta para uma agricultura ecológica, não poluente, produtora de alimentos saudáveis. **Niterói: PESAGRO-RIO**, (PESAGRO-RIO. Informe Técnico, 34). 22p. 2006.

FERNANDEZ, P.; VILANOVA, R.M.; GRIMALT, J.O. Sediment fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in European high altitude mountain lakes. **Environ. Sci. Technol.**, v.33: 3716- 3722. 1999.

FERREIRA C. P.; DE-OLIVEIRA A. C. A. X.; PAUMGARTTEN F. JR. Serum concentrations of DDT and DDE among malaria control workers in the amazon region. **J Occup Health**. v53, 115–122. 2011.

FRANCO, J. L. A. Natureza no Brasil: idéias, política e fronteiras (1930- 1992). In: SILVA, Luiz Sergio Duarte da (org). *Relações cidade-campo: fronteiras*. **Goiânia: UFG**, p. 71-111. 2000.

FUNDAÇÃO SOS MATA ATLÂNTICA. 2010. <http://www.sosmatatlantica.org.br>. Acessado em 11/03/2012.

GODIN S.; CROW J.; SCOLLON E.; HUGHES M.; DEVITO M.; ROSS M. Identification of rat and human cytochrome P450 isoforms and a rat serum esterase that metabolize the pyrethroid insecticides deltamethrin and esfevalerate. **Drug Metab Dispos** v.35, 1664–71. 2007.

GONG, P.; WANG, X.; SHENG, J.; YAO, T. Variations of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in atmosphere of the Tibetan Plateau: Role of the monsoon system. **Atmospheric Environment**, v.44, 2518-2523. 2010.

HAGEMAN, K.; SIMONICH, S. L.; CAMPBELL, D. H.; WILSON, G. R.; LANDERS, D. H. Atmospheric deposition of current-use and historic-use pesticides in snow at National Park in the western United States. **Environ. Sci. Technol.**, v.40, 3174-3180. 2006.

HARNER, T.; BARTKOW, M.; HOLOUBEK, I.; KLANOVA, J.; WANIA, F.; GIOIA, R.; MOECKLE, C.; Sweetman, A.J.; Jones, K.C. Passive air sampling of persistent organic pollutants: Introductory remarks to the special issue. **Environmental Pollution**, v.14, 361-364. 2006(a).

HARNER, T.; POZO, K.; GOUIN, T.; MACDONALD, A.M.; HUNG, H.; CAINEY, J.; PETERS, A. Global pilot study for persistent organic pollutants (POPs) using PUF disk passive air samplers. **Environmental Pollution**, v.144(2), 445-452. 2006(b).

HAYWARD, S. J.; GOUIN, T.; WANIA, F. Levels and seasonal variability of pesticides in the rural atmosphere of southern Ontario. **J. Agric. Food Chem.**, v.58, 1077-1084. 2010.

HOFF R. M.; MUIR D. C. G.; GRIFT N. P. Annual cycle of polychlorinated biphenyls and organohalogen pesticides in air in southern Ontario. 1. Air concentration data. **Environmental Science and Technology**, v.26, 266–275. 1992.

HOSHI L. **Genotoxicidade em floricultores da região serrana do Rio de Janeiro: Uso do teste de micronúcleo na mucosa oral**. Dissertação de Mestrado, Escola Nacional de Saúde Pública/ Fundação Oswaldo Cruz, 51pp. 2009.

HUNG, H.; KALLENBORN, R.; BREIVIK, K.; SU, Y.; BRORSTROM-LUNDEN, E.; OLAFSDOTTIR, K.; THORLACIUS, J. M.; LEPPANEN, S.; BOSSI, R.; SKOV, H.; MANO, S.; PATTON, G. W.; STERN, G.; SVERKO, E.; FELLIN, P. Atmospheric monitoring of organic pollutants in the Arctic under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP): 1993–2006. **Environ. Sci. Technol.**, v.408(15): 2854-2873. 2010.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Indicadores de Desenvolvimento Sustentável. **Estudos e Pesquisas Informação Geográfica - número 9, Brasil**. 350p.

JAPENGA, J.; WAGENAAR, W.J.; SALOMONS, W.; LACERDA, L.D.; PATCHINEELAM, S.R.; LEITAO-FILHO, C.M. Organic micropollutants in the Rio de Janeiro coastal region, Brazil. **The Science of the Total Environment**. 75: 249-259. 1988.

JAWARD, F.M.; FARRAR, N.J.; HARNER, T.; SWEETMAN, A.J.; JONES, K.C. Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and Organochlorine Pesticides across Europe. **Environ. Sci. Technol.**, v.38, 34- 41. 2004.

JAWARD, F.M.; ZHANG, G.; NAM, J. J.; SWEETMAN, A. J.; OBBARD, J. P.; KOBARA, Y.; JONES, K.C. Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia. **Environ. Sci. Technol.**, v.39, 8638- 645. 2005.

JIN Y.; LIU J.; WANG L.; CHEN R.; ZHOU C.; YANG Y *et al.* Permethrin exposure during puberty has the potential to enantioselectively induce reproductive toxicity in mice. **Environ Int** v.42, 144–51. 2012

JONES, K.C.; VOOGT, P. Persistent Organic Pollutants (POPs): state of the science. **Environmental Pollution**, 209-221. 1999.

KAISER, K.. The rise and fall of mirex. **Environmental Science and Technology**. 12(5):520-528.1978.

KALLENBORN, R. Persistent organic pollutants (POPs) as environmental risk factors in remote highaltitude ecosystems. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.63, 100-107. 2006.

KAMEL, F.; HOPPIN, J. A. Association of pesticide exposure with neurologic dysfunction and disease. **Environ. Health Perspect.** v.112 (9), 950–958. 2004.

KELLY, B.C.; GOBAS F.A.P.C. An Arctic terrestrial food-chain bioaccumulation model persistent organic pollutants. **Environ. Sci. Technol.**, v.37, 2966-2974. 2003.

KLANOVA, J.; EUPR, P.; KOHOUTEK, J.; HARNER, T. Assessing the influence of meteorological parameters on the performance of polyurethane foam-based passive air samplers. **Environ. Sci. Technol.**, v.42(2), 550–555. 2008.

KOBLIZKOVA, M., GENUALDI, S., LEE, S.C., HARNER, T. Application of sorbent impregnated polyurethane foam (SIP) disk passive air samplers for investigating organochlorine pesticides and polybrominated diphenyl ethers at the global scale. **Environ. Sci. Technol.** v.46, 391-396. 2012

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A. A.; WANTZEN, M.; SILVA, C. J.; ZECH, W. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of northeastern Pantanal Basin, Brazil. **J. Environ. Qual.**, v.31, 1636-1648. 2002.

LARINI, L. **Toxicologia dos praguicidas**. Ed.Manole LTDA.1º edição São Paulo. 230p. 1999.

LENOIR, J. S.; LAURA L. MCCONNELL, L. L.; FELLERS, G. M.; THOMAS M. CAHILL, T. M.; SEIBER, J. N. Summertime transport of current-use pesticides from California's Central Valley to the Sierra Nevada mountain range, USA. **Environ. Toxicol. Chem.**, v.18(12), 2715-2722. 1999.

LI, H.; MA, H.; LYDY, M. J.; YOU, J. Occurrence, seasonal variation and inhalation exposure of atmospheric organophosphate and pyrethroid pesticides in an urban community in South China. **Chemosphere**. v.95, 363–369. 2014a.

LI, H.; WEI, Y.; LYDY, M. J.; YOU, J. Inter-compartmental transport of organophosphate and pyrethroid pesticides in South China: Implications for a regional risk assessment. **Environmental Pollution**. v.190, 19-26. 2014b.

LI, Y. F. Global technical hexachlorocyclohexane usage and its contamination consequences in environment: from 1948 to 1997. **The Science of the Total Environment**, v.232 (3), 121-158. 1999.

LI, Y. F.; MACDONALD, R.W. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review. **The Science of the Total Environment**, v.342, 87-106. 2005.

LIU, W.; DAZHOU, C.; LIU, X.; ZHENG, X.; YANG, W.; WESTGATE, J. N.; WANIA, F. Transport of semivolatile organic compounds to the Tibetan Plateau: Spatial and temporal variation in air concentrations in mountainous western Sichuan, China. **Environ. Sci. Technol.**, v.44, 1559- 1565. 2010.

LIVINGSTONE, D.M. Anthropogenic influences on the environmental status of remote mountain lakes. **Aquat. Sci.**, v.67, 221-223. 2005.

MACKAY, D.; YING, W.; MA, K.; LEE, S. C. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemical (segunda edição). **Taylor & Francis Group, Florida, USA**. 2006.

MACKENZIE ROSS, S. J.; MCMANUS, I. C.; HARRISON, V.; MASON, O. Neurobehavioural problems following low level exposure to organophosphate pesticides: a systematic & meta-analytic review. **Crit. Rev. Toxicol.** v. 443 (1), 21–44 2013.

MEIRE R.O., AZEREDO A., PEREIRA M.S., TORRES J.P.M., MALM O. Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in sediment of national parks in southeast Brazil. **Chemosphere**, v.73, 180-185. 2008.

MEIRE R.O., LEE, S.C.; TARGINO, A.C; TORRES, J.P.M.; HARNER, T. Seasonal and altitudinal variations of legacy and current use pesticides in the Brazilian tropical and subtropical mountains. **Atmospheric Environment**, v.59, 108-116. 2012(a).

MEIRE, R.O.; LEE, S.C.; TARGINO, A.C; TORRES, J.P.M.; HARNER, T. Air concentrations and transport of persistent organic pollutants (POPs) in mountains of southeast and southern Brazil. **Atmospheric Pollution Research**, v.3(4), 417-425.2012(b).

MEIRE, R. O. **Variação sazonal e altitudinal de substâncias tóxicas persistentes (STPs) em montanhas tropicais e subtropicais brasileiras.** 2011. 182 p. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas – Biofísica Ambiental) – Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

MEIRE, R. O.; MOHAMMED, K.; TARGINO, A. C.; GALVÃO, P. M. A.; TORRES, J. P. M.; MALM, O.; LOHMANN, R. Use of passive samplers to detect organochlorine pesticides in air and water at wetland mountain region sites (S-SE Brazil). **Chemosphere.** v.144, 2175-2182, 2016.

MMA - Ministério do Meio Ambiente. **Plano Nacional de Implementação Brasil: Convenção de Estocolmo.** Brasília: 192 p. 2015.

MMA - Ministério do Meio Ambiente. **Segurança Química – Agrotóxicos** (<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>), acessado em 10 de Junho de 2016.  
MONTONE, R.C.; TANIGUCHI, S.; BOIAN, C.; WEBER, R.R. PCBs and chlorinated pesticides (DDTs, HCHs and HCB) in the atmosphere of southwest Atlantic and Antarctic oceans. **Marine Pollution Bulletin.**, v.50, 778-786. 2005.

MUIR, D. C. G., TEIXEIRA, C., WANIA, F. Empirical and modelling evidence of regional atmospheric transport of current-use pesticides. **Environ. Toxicol. Chem.** 23, 2421-2432. 2004.

MYERS N.; MITTERMEIER R.A. *et al.* Biodiversity hotspots for conservation priorities. **Nature**, 403: 853-858. 2000.

OLIVEIRA, R. M.; BRILHANTE, O. M. Hexachlorocyclohexane contamination in an urban area of Rio de Janeiro, Brazil. **Environment International.**, v.22(3), 289-294. 1996.

OLIVEIRA, S. S. **O papel da avaliação de riscos no gerenciamento de produtos agrotóxicos: diretrizes para formulação de políticas públicas.** São Paulo, 2005. Tese (Doutorado em Saúde Pública) – Faculdade de Saúde Pública da USP. São Paulo, 2005.

PELAEZ, V.; TERRA, F. H. B.; SILVA, L. R. A regulamentação dos agrotóxicos no Brasil: entre o poder mercado e a defesa da saúde e do meio ambiente. **Revista de Economia, Curitiba**, v. 36, n. 1, 2010.

POZO, K.; HARNER, T.; LEE, S. C.; SINHA, R. K.; SENGUPTA, S.; LOEWEN, M.; GEETHALAKSHMI, V.; KANNAN, K.; VOLPI, V. Assessing seasonal and spatial trends of persistent organic pollutants (POPs) in Indian agricultural regions using PUF disk passive air samplers. **Environmental Pollution.**, V.159, 646-653. 2011.

POZO, K.; HARNER, T.; LEE, S.C.; WANIA, F.; MUIR, D.C.G.; JONES, K.C. Seasonally resolved concentrations of Persistent Organic Pollutants in the global atmosphere from the first year of the GAPS study. **Environ. Sci. Technol.**, v.43, 796-803. 2009.

POZO, K.; HARNER, T.; SHOEIB, M.; URRUTIA, R.; BARRA, R.; PARRA, O.; FOCARDI, S. Passive-sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a north-south transect in Chile. **Environ. Sci. Technol.**, v.38, 6529-6537. 2004.

POZO, K.; HARNER, T.; WANIA, F.; MUIR, D.C.G.; JONES, K.C.; BARRIER, L.A. Toward a global network for persistent organic pollutants in air: Results from GAPS study. **Environ. Sci. Technol.**, v.40, 4867-4873. 2006.

PREZA, D. L. C.; AUGUSTO, L. G. S. Vulnerabilidades de trabalhadores rurais frente ao uso de agrotóxicos na produção de hortaliças em região do Nordeste do Brasil. **Rev. bras. Saúde ocup., São Paulo**, v. 37 (125): 89-98, 2012.

PubChem 2016- Levantamento de dados. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/compound/aldrin>; <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/compound/isodrin>; <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/compound/dieldrin>; <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/compound/endrin> - consultado em 20 de junho de 2016.

QUEIROZ, J. P. C. **Estudo sobre a distribuição do herbicida 2,4 -D nos solos da região de São Pedro da Serra -RJ e sua importância ambiental.** Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia)– Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 160ff. 2007.

RAY, D. E.; FRY, J. R. A. Reassessment of the neurotoxicity of pyrethroid insecticides. **Pharmacology & Therapeutics.**, v.111, 174 – 193. 2006.

RIBEIRO, A. P.; FIGUEIRA, R. C. L.; MARTINS, C. C.; SILVA, C. R. A.; FRANÇA, E. J.; BÍCEGO, M. C.; MAHIQUES, M. M.; MONTONE, R. C. Arsenic and trace metals contents in sediment profiles from the Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Mar Pollut Bull**, 62:192–196. 2011.

SADIKI, M., POISSANT, L. Atmospheric concentrations and gas–particle partitions of pesticides: comparisons between measured and gas–particle partitioning models from source and receptor sites. **Atmos. Environ.** 42, 8288– 8299. 2008.

SAFFORD H.D. Brazilian Paramos I. An introduction to the physical environment and vegetation of the campos de altitude. **Journal of Biogeography**, v.26(4), 693-712. 1999.

SANTOS M. A. T.; AREAS M. A.; REYES F. G. R.; Piretróides – uma visão geral. **Alimentos e Nutrição Araraquara**. v.18, n.3, p. 339-349, jul./set. 2007.

SANTOS, I. R.; SILVA-FILHO, E. V.; SCHAEFER, C.; SELLA, S. M.; SILVA, C. A.; GOMES, V.; PASSOS, M. J. A. C. R.; PHAN, V. N. Baseline mercury and zinc concentrations in terrestrial and coastal organisms of Admiralty Bay, Antarctica. **Environ Pollut**, 140:304-311. 2006.

SCHAEFER T.; RIJAL, .; GROSS G. Complete inhibition of spontaneous activity in neuronal networks in vitro by deltamethrin and permethrin. **Neurotoxicology** v.29, 203–12. 2008.

SCOLLON E. J.; STARR J. M.; CROFTON K. M.; WOLANSKY M. J.; DEVITO M. J.; HUGHES M. F. Correlation of tissue concentrations of the pyrethroid bifenthrin with neurotoxicity in the rat. **Toxicology** v. 290:1–6. 2011.

SHEN, L.; WANIA, F.; LEI, Y.D.; TEIXEIRA, C.; MUIR, D.C.G.; BIDLEMAN, T.F.

Atmospheric distribution and long-range transport behaviour of organochlorine pesticides in North America. **Environ. Sci. Technol.**, v.39, 409-420. 2005.

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

SHOEIB, M.; HARNER, T. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. **Environ. Sci. Technol.**, v.36, 4142-4151. 2002.

SHUNTHIRASINGHAM, C., WANIA, F., MACLEOD, M., *et al.* Mountain cold-trapping increases transfer of persistent organic pollutants from atmosphere to cows' milk. **Environ. Sci. Technol.** v.47 (16), 9175–9181. 2013.

SHUNTHIRASINGHAM, C.; BARRA, R.; GONZALO MENDOZA, G.; MONTORY, M.; OYILIAGU, C. E.; LEI Y. D.; WANIA, F. Spatial variability of atmospheric semivolatile organic compounds in Chile. **Atmospheric Environment**, v.45, 303-309. 2011.

SISSINO, C. L. S; OLIVEIRA-FILHO, E. C. Princípios de toxicologia ambiental. **Interciência.**, 2013.

SODERLUND, D. M. *et al.*, Mechanisms of pyrethroid neurotoxicity: implications for cumulative risk assessment. **Toxicology**, 3 – 59. 2002.

SULAIMAN, N., FONG, T. L., SAMAT, H. A., SAHID, I., OTHMAN, R., ABDULLAH, M. Concentration of insecticides cypermethrin isomer in total suspended particulate in air of Cameron Highlands, Pahang, Malaysia. **Sains Malays.** 36, 97–103. 2007.

TAKAHASHI, N.; HASHIZUME, M. A systematic review of the influence of occupational organophosphate pesticide exposure on neurological impairment. **Br. Med. J.** <http://dx.doi.org/10.1136/bmjopen-2014-004798>. 2015.

TANABE, S.; KANNAN, N.; SUBRAMANIAN, A.; WATANABE, S.; ONO, M.; TATSUKAWA, R. Occurrence and distribution of toxic coplanar PCBs in the biota. **Chemosphere.**, 1965-1970. 1987.

TODOROFF, E. C., M., SEVCIK, D. C., VILLENEUVE, W. G., FOSTER, J. F., JARRELL. The effect of photomirex on the in vitro perfused ovary of the rat. **Reproductive Toxicology** v12, 305-316. 1998.

TOMBESI, N.; POZO, K.; HARNER, T. Persistent Organic Pollutants (POPs) in the atmosphere of agricultural and urban areas in the Province of Buenos Aires in Argentina using PUF disk Passive air samplers. **Atmospheric Pollution Research.**, v.5, 170-178. 2014.

TORRES J. P. M.; BRITO-JR, J. L.; SALDANHA G. C.;*et al.* Persistent toxic substances in the Brazilian Amazon: contamination of man and the environment. **J Braz Chem Soc.**v20, 1175–1179. 2009.

TUDURI, L.; HARNER, T.; BLANCHARD, P.; LI, Y.; POISSANT, L.; WAITE, D.T.; MURPHY, C.; BELZER, W. A review of currently used pesticides (CUPs) in Canadian air

and precipitation: Part 1: Lindane and endosulfans. **Atmospheric Environment**, v.40, 1563-1578. 2006.

UNEP - United Nations Environmental Programme. Stockholm Protocol on Persistent Organic Pollutants. **United Nations Environmental Programme - Chemicals, Geneva, Switzerland**, 2001.

UNEP - United Nations Environmental Programme. The 9 new POPs. **Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants**, 2010.

UNEP - United Nations Environmental Programme. TREATIES-XXVII.15. **Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants**, 2015.

UNEP - United Nations Environmental Programme. Water Supply and Sanitation Coverage in Regional Seas, Need for Regional Wastewater Emission Targets? **Section I: Regional presentation of data**, 2002.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 116f. 2007.

VALENTINE, W. M. Toxicology of selected pesticides, drugs, and chemicals. pyrethrin and pyrethroid insecticides. **Vet. Clin. North Am. Small Anim. Pract.**,v.20, n.2, p.375-382, 1990.

VAN DROOGE, B. L.; GRIMALT, J. O. Atmospheric semivolatile organochlorine compounds in European high-mountain areas (Central Pyrenees and High Tatras). **Environ. Sci. Technol.**, v.38, 3525-3532. 2004.

VIJVERBERG, H. P. M. AND VANDEN-BERCKEN, J. Neurotoxicological effects and the mode of action of synthetic pyrethroids. **Crit. Rev. Toxicol.** v.21, 105-126. 1990.

WALSE, S. S.; SHIMIZU, K. D.; FERRY, J. L. Surface-catalyzed transformations of aqueous endosulfan. **Environ Sci Technol.**, v.36, 4846-4853. 2002.

WANG, W.; GONG, P.; YAO, T.; JONES, K. Passive air sampling of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers. **Environ. Sci. Technol.**, v.44, 2988-2993. 2010.

WANIA, F. Potential of degradable organic chemicals for absolute and relative enrichment in the Arctic. **Environmental Science & Technology**.v 40, 569- 577.2006.

WANIA, F., Assessing the potential of persistent organic chemicals for long-range transport and accumulation in polar regions. **Environmental Science & Technology**.v 37, 1344-1351.2003.

WANIA, F.; MACKAY, D. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. **Ambio**, v.22, 10–18. 1993.

WANIA, F.; MACKAY, D. Transport of contaminants to the Arctic: partitioning, processes and models. **The science of the total environment**, v.160/161, 25-38. 1995.

WEBER, J, HALSALL, C. J.; MUIR D. C. G.; TEIXEIRA, C.; BURNISTON, D. A.; STRACHAN, W. M. J.; HUNG, H.; MACKAY, N.; ARNOLD, D.; KYLIN, H. Endosulfan and  $\gamma$ -HCH in the Arctic: an assessment of surface seawater concentrations and air-surface exchange. **Environ. Sci. Technol.** 40:7570-7576. 2006.

WEBER, J.; HALSALL, C. J.; MUIR, D.; TEIXEIRA, C.; SMALL, J.; SOLOMON, K.; HERMANSON, M.; HUNG, H.; BIDLAMAN, T. Endosulfan, a global pesticide: A review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic. **Environ. Sci. Technol.**, v.40(15), 2966-2984. 2006.

WHO - World Health Organization. Environmental and Hygienic Criteria: DDT and its derivatives. **Environmental Health Criteria, Gran Britain**, 1982.

WHO - World Health Organization. Mirex. Environmental Health Criteria 44. **IPCS International Programme on Chemical Safety. Geneva, Switzerland.**1984.

WHO - World Health Organization. Polychlorinated Biphenyls And Terphenyls. **Environmental Health Criteria, Geneva, Switzerland**, 1976.

WHO - World Health Organization. Report: Public Health Impact of Pesticides Used in Agriculture. **Geneva: World Health Organisation/UNEP Working Group**, 1990.

YAO, Y. ; TUDURI, L.; HARNER, T.; BLANCHARD, P.; WAITE, D.; POISSANT, L.; MURPHY, C.; BELZER, W.; AULAGNIER, F.; LI, Y.; SVERKO, E. Spatial and temporal distribution of pesticides air concentrations in Canadian agricultural regions. **Atmospheric Environment**, v.40, 4339-4351. 2006.

YUSA, V.; COSCOLLA, C.; MELLOUKI, W.; PASTOR, A.; GUARDIA, M. Sampling and analysis of pesticides in ambient air. **Journal of Chromatography A**, v.1216, 2972-2983. 2009.



**Apêndice II**  
**Valores mensurados para os brancos analíticos**

	<b>Brancos de campo (ng.EPU<sup>-1</sup>)</b>									
	BA #1	BA #2	BA #3	BA #4	BA #5	BA #6	BA #7	BA #8	BA #9	BA #10
Clorpirifós	1,1	12,3	0,9	1,3	0,6	1,4	27,4	1,6	3,9	8,6
Clorpirifós Metil	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
$\alpha$ -Permetrina	0,0	10,4	8,5	10,6	3,2	5,9	8,1	3,7	4,6	5,6
$\beta$ -Permetrina	0,0	8,9	0,0	3,8	0,0	0,0	4,3	0,0	9,1	3,3
Cipermetrina - a	2,6	19,6	13,3	17,5	2,1	8,8	51,6	0,0	6,5	16,7
Cipermetrina - b	8,2	33,0	39,6	30,4	0,0	36,0	14,9	0,0	6,0	14,2
Cipermetrina - c	0,9	10,5	1,3	1,4	1,4	2,2	30,9	0,0	7,3	10,1
Cipermetrina - d	0,0	3,3	0,0	1,9	1,5	0,0	14,9	0,0	9,2	6,0
HCB	0,3	6,5	0,6	1,8	0,2	0,6	2,6	1,3	4,0	2,1
$\alpha$ -HCH	7,5	5,5	11,0	17,4	10,2	9,1	10,0	8,8	16,4	11,1
$\beta$ -HCH	0,0	0,5	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,1	0,4	0,2
$\delta$ -HCH	0,0	0,1	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$\gamma$ -HCH	0,7	3,7	0,9	1,5	0,7	0,7	1,2	0,9	1,7	1,1
Heptacloro	0,0	0,9	0,6	0,2	0,4	0,6	1,1	0,9	14,6	4,3
Heptacloro epóxido <i>Cis</i>	0,0	0,4	0,3	0,4	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Heptacloro epóxido <i>Trans</i>	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Cis</i> -Clordano	0,2	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3	13,4	0,3	0,6	3,6
<i>Trans</i> -Clordano	0,5	0,9	0,7	1,1	0,7	0,7	0,9	0,6	1,7	1,0
OxiClordano	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>p,p'</i> -DDE	1,5	1,7	1,8	2,4	1,6	1,2	2,8	1,9	4,2	2,5
<i>o,p'</i> -DDE	0,2	0,3	0,2	0,2	0,0	0,0	0,1	0,7	0,4	0,3
<i>p,p'</i> -DDD	6,6	7,7	11,9	14,8	10,6	12,6	13,1	11,1	14,6	12,8
<i>o,p'</i> -DDD	0,7	0,8	0,9	1,2	0,9	1,1	1,3	1,0	1,3	1,2
<i>p,p'</i> -DDT	0,4	0,7	0,6	1,3	0,0	0,9	1,0	1,9	1,3	1,3
<i>o,p'</i> -DDT	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	0,2
$\alpha$ -Endossulfam	6,8	17,4	7,4	4,3	1,1	13,6	26,0	1,9	6,2	11,9
$\beta$ -Endossulfam	2,1	8,8	3,2	2,7	0,8	5,4	9,8	1,3	3,5	5,0
Endossulfam SO <sub>4</sub>	0,2	0,5	0,1	0,1	0,1	0,3	4,6	0,2	0,4	1,4
Aldrin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Dieldrin	1,7	3,7	2,0	2,3	1,6	1,4	2,9	1,7	2,8	2,2
Endrin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Isodrin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Metoxcloro	9,4	8,7	9,8	18,5	8,9	7,9	12,4	6,7	37,0	16,0
Mirex	0,5	0,2	0,0	0,1	0,0	0,1	0,3	0,0	0,1	0,1

**Apêndice III**  
**Limite de detecção do método**

<b>Limite de Detecção do Método (ng.EPU<sup>-1</sup>)</b>					
	MÉDIA	VARIACÃO	MEDIANA	DESVPAD	LDM
Clorpirifós	5,9	0,6 - 27,4	1,5	8,5	31,4
Clorpirifós Metil	0,0	0,0 - 0,1	0,0	0,0	0,1
$\alpha$ -Permetrina	6,1	0,0 - 10,6	5,7	3,4	16,2
$\beta$ -Permetrina	2,9	0,0 - 9,1	1,7	3,6	13,8
Cipermetrina - a	13,9	0,0 - 51,6	11,1	15,0	58,7
Cipermetrina - b	18,2	0,0 - 39,6	14,5	15,2	63,8
Cipermetrina - c	6,6	0,0 - 30,9	1,8	9,4	34,8
Cipermetrina - d	3,7	0,0 - 14,9	1,7	5,0	18,7
HCB	2,0	0,2 - 6,5	1,5	2,0	7,9
$\alpha$ -HCH	10,7	5,5 - 17,4	10,1	3,7	21,7
$\beta$ -HCH	0,2	0,0 - 0,5	0,1	0,2	0,7
$\delta$ -HCH	0,0	0,0 - 0,3	0,0	0,1	0,3
$\gamma$ -HCH	1,3	0,7 - 3,7	1,0	0,9	4,0
Heptacloro	2,4	0,0 - 14,6	0,8	4,5	15,8
Heptacloro epóxido <i>Cis</i>	0,1	0,0 - 0,4	0,0	0,2	0,7
Heptacloro epóxido <i>Trans</i>	0,0	0,0 - 0,1	0,0	0,0	0,1
<i>Cis</i> -Clordano	2,0	0,2 - 13,4	0,3	4,2	14,4
<i>Trans</i> -Clordano	0,9	0,5 - 1,7	0,8	0,3	1,9
OxiClordano	0,0	0,0 - 0,1	0,0	0,0	0,1
<i>p,p'</i> -DDE	2,2	1,2 - 4,2	1,9	0,9	4,8
<i>o,p'</i> -DDE	0,2	0,0 - 0,7	0,2	0,2	0,8
<i>p,p'</i> -DDD	11,6	6,6 - 14,8	12,3	2,7	19,7
<i>o,p'</i> -DDD	1,0	0,7 - 1,3	1,0	0,2	1,7
<i>p,p'</i> -DDT	0,9	0,0 - 1,9	0,9	0,5	2,5
<i>o,p'</i> -DDT	0,1	0,0 - 0,9	0,0	0,3	1,0
$\alpha$ -Endossulfam	9,6	1,1 - 26	7,1	7,7	32,8
$\beta$ -Endossulfam	4,2	0,8 - 9,8	3,3	3,0	13,3
Endossulfam SO <sub>4</sub>	0,8	0,1 - 4,6	0,3	1,4	4,9
Aldrin	0,0	0	0,0	0,0	0,0
Dieldrin	2,2	1,4 - 3,7	2,1	0,7	4,3
Endrin	0,0	0	0,0	0,0	0,0
Isodrin	0,0	0	0,0	0,0	0,0
Metoxcloro	13,5	6,7 - 37	9,6	9,0	40,7
Mirex	0,1	0,0 - 0,5	0,1	0,2	0,6

#### **Apêndice IV**

**Detalhamento dos dados de média, desvio padrão, intervalo, mediana e somatório da concentração atmosférica sazonal, dos grupos de pesticidas quantificados nos dois Parques Nacionais estudados, em ng.EPU<sup>-1</sup>.**

<b>Período</b>	<b>Clorp</b>	<b>Perm</b>	<b>Ciper</b>	<b>HCb</b>	<b>HCH</b>	<b>Heptaclor</b>	<b>Heptx</b>	<b>Clord</b>	<b>OxiClor</b>	<b>DDT</b>	<b>Endo</b>	<b>Drins</b>	<b>Metoxclor</b>	<b>Mirex</b>
<i>Parque Nacional do Itatiaia - Rio de Janeiro - Região Sul - Latitude / Longitude: 22° 25' 33" S / 44° 34' 24" O</i>														
Prim 2013	ND	ND	ND	17,52	ND	2,05	0,96	ND	0,36	4,80	414,44	4,80	ND	1,56
Ver 2014	29,43	ND	68,66	19,37	ND	2,35	ND	ND	0,21	7,69	730,69	5,12	ND	1,55
Out 2014	38,68	ND	31,85	38,56	9,56	4,89	ND	1,95	ND	11,55	107,95	16,37	ND	0,76
Inv 2014	18,27	ND	23,13	25,45	ND	ND	ND	ND	ND	ND	49,94	6,39	ND	ND
Prim 2014	24,10	ND	ND	20,93	ND	ND	0,92	ND	0,27	ND	202,12	7,31	ND	2,01
Ver 2015	29,50	ND	ND	11,10	ND	ND	ND	61,74	1,69	ND	328,65	0,17	ND	0,79
Out 2015	ND	ND	ND	14,905	ND	ND	ND	11,45	ND	ND	ND	0,21	ND	ND
Inv 2015	ND	ND	17,77	13,845	ND	ND	ND	ND	ND	0,72	1,21	ND	ND	ND
<b>Média ± DP</b>	<b>18 ± 15</b>	<b>ND</b>	<b>18 ± 24</b>	<b>20 ± 9</b>	<b>1 ± 3</b>	<b>1 ± 2</b>	<b>ND</b>	<b>9 ± 22</b>	<b>ND</b>	<b>3 ± 4</b>	<b>229 ± 253</b>	<b>5 ± 5</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>
<b>Mediana</b>	<b>21,2</b>	<b>ND</b>	<b>9,5</b>	<b>18,4</b>	<b>0,3</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>0,1</b>	<b>0,5</b>	<b>155,0</b>	<b>5,0</b>	<b>ND</b>	<b>0,8</b>
<b>Mín</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>11,1</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>
<b>Máx</b>	<b>38,7</b>	<b>ND</b>	<b>68,67</b>	<b>38,6</b>	<b>9,6</b>	<b>4,9</b>	<b>1</b>	<b>61,7</b>	<b>1,7</b>	<b>11,6</b>	<b>730,7</b>	<b>16,4</b>	<b>ND</b>	<b>2,01</b>
<b>Somatório</b>	<b>140,5</b>	<b>ND</b>	<b>146,4</b>	<b>161,7</b>	<b>11,5</b>	<b>9,4</b>	<b>1,9</b>	<b>75,2</b>	<b>2,5</b>	<b>25,8</b>	<b>1835,4</b>	<b>40,4</b>	<b>ND</b>	<b>6,7</b>
<i>Parque Nacional da Serra dos Órgãos - Rio de Janeiro - Região Central - Latitude / Longitude: 22° 27' 24" S / 43° 01' 42" O</i>														
Prim 2013	70,6	ND	54,8	26,1	19,2	ND	3,7	3,5	0,4	62,8	1258,1	28,3	ND	7,9
Ver 2014	54,8	22,4	421,4	32,1	46,5	ND	2,4	3,0	0,3	68,9	2098,1	38,4	ND	5,7
Out 2014	86,4	ND	205,8	48,8	56,7	ND	18,8	2,9	23,0	58,8	470,7	31,6	67,6	3,5
Inv 2014	ND	ND	438,9	37,9	31,2	ND	6,3	50,7	0,5	15,8	208,7	17,2	ND	2,8
Prim 2014	129,9	ND	272,1	25,3	12,7	ND	3,0	4,1	1,0	52,9	1321,9	32,6	ND	10,6
Ver 2015	95,7	22,9	300,8	26,0	13,0	ND	3,0	188,9	0,8	53,1	1129,1	25,3	ND	9,4
Out 2015	109,8	ND	449,1	49,7	67,9	ND	3,3	4,6	ND	97,0	394,3	45,5	ND	7,5
Inv 2015	146,3	ND	2,1	32,5	33,2	ND	2,1	40,6	0,8	14,1	229,2	13,6	ND	6,2
<b>Média ± DP</b>	<b>87 ± 46</b>	<b>6 ± 10</b>	<b>268 ± 172</b>	<b>35 ± 10</b>	<b>35 ± 20</b>	<b>ND</b>	<b>5 ± 6</b>	<b>37 ± 64</b>	<b>3 ± 8</b>	<b>53 ± 27</b>	<b>889 ± 672</b>	<b>29 ± 10</b>	<b>9 ± 24</b>	<b>7 ± 3</b>
<b>Mediana</b>	<b>91,1</b>	<b>0,3</b>	<b>286,5</b>	<b>32,3</b>	<b>32,2</b>	<b>ND</b>	<b>3,2</b>	<b>4,4</b>	<b>0,6</b>	<b>56,0</b>	<b>799,9</b>	<b>29,9</b>	<b>ND</b>	<b>6,8</b>
<b>Mín</b>	<b>0,4</b>	<b>0,3</b>	<b>2,1</b>	<b>25,3</b>	<b>12,7</b>	<b>ND</b>	<b>2,1</b>	<b>2,9</b>	<b>ND</b>	<b>14,1</b>	<b>208,7</b>	<b>13,6</b>	<b>ND</b>	<b>2,8</b>
<b>Máx</b>	<b>146,3</b>	<b>22,9</b>	<b>449,1</b>	<b>49,7</b>	<b>67,9</b>	<b>0,0</b>	<b>18,8</b>	<b>188,9</b>	<b>23,0</b>	<b>97,0</b>	<b>2098,1</b>	<b>45,5</b>	<b>67,6</b>	<b>10,6</b>
<b>Somatório</b>	<b>694,0</b>	<b>46,8</b>	<b>2144,9</b>	<b>278,5</b>	<b>280,5</b>	<b>ND</b>	<b>42,6</b>	<b>298,3</b>	<b>26,7</b>	<b>423,4</b>	<b>7110,2</b>	<b>232,5</b>	<b>71,3</b>	<b>53,6</b>

