

ANÁLISE DE ALFA E BETA-BHC POR GC-ECD: COMO GARANTIR A FIDEDIGNIDADE DOS RESULTADOS EM ESTUDOS AMBIENTAIS?

Patrícia Ferreira Silvério¹, Cristina Gonçalves², Gabriela Maria Arantes Rodrigues³;
Silvano Jesus Clarimundo⁴

Resumo

Investigação de áreas contaminadas por pesticidas organoclorados é de grande relevância por serem compostos persistentes e tóxicos.

Traços destes compostos em água subterrânea podem representar risco à saúde humana, em função da exposição do receptor. Portanto, é fundamental o emprego de técnicas analíticas que propiciem a determinação em nível de traço e com alta confiabilidade.

Dentre as técnicas disponíveis no mercado, destaca-se a cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons, cujo sistema de detecção apresenta excelente desempenho para compostos que contenham cloro na sua composição.

No entanto, pouco é divulgado da importância do cromatógrafo estar equipado com dois detectores, cada um deles acoplado a uma coluna dissimilar, com o intuito da confirmação do resultado.

Aliada à técnica de GC-ECD, o laboratório deve dispor de um criterioso programa de qualidade para garantir a ausência de contribuição de contaminação, de forma que os resultados obtidos sejam representativos da área investigada.

Neste trabalho, é apresentada uma discussão sobre a análise de alfa e beta-BHC em amostras de água subterrânea por GC-ECD. As análises foram realizadas em dois laboratórios, empregando a mesma técnica analítica. Os resultados foram discrepantes, sendo que o uso dos dados emitidos por um dos laboratórios teria conduzido a decisões gerenciais inapropriadas.

¹ Consultoria Paulista de Estudos Ambientais: Rua Henrique Monteiro, 90 – 13º. andar , Tel: 40823200, Fax: 3819-2815, e-mail: patricia.silverio@cpeanet.com

² Consultoria Paulista de Estudos Ambientais: Rua Henrique Monteiro, 90 – 13º. andar , Tel: 40823200, Fax: 3819-2815, e-mail: cristina.goncalves@cpeanet.com;

³ Consultoria Paulista de Estudos Ambientais: Rua Henrique Monteiro, 90 – 13º. andar , Tel: 40823200, Fax: 3819-2815, e-mail: gabriela.arantes@cpeanet.com;

⁴ Consultoria Paulista de Estudos Ambientais: Rua Henrique Monteiro, 90 – 13º. andar , Tel: 40823200, Fax: 3819-2815, e-mail: silvano.clarimundo@cpeanet.com.

Abstract

Investigation of contaminated areas by organochlorine pesticides is of extreme relevance once they are persistent and toxic compounds.

Very low concentrations of these compounds in groundwaters may represent risk to human health, depending on the receptor exposition. Therefore, it is essential to employ analytical techniques which make possible the determination of trace levels with high reliability.

Electron capture detector gas chromatography is among the main techniques available, whose detection system exhibits excellent performance for compounds with chlorine in their molecule.

However, it is not usually reported the importance of the equipment to be equipped with two detectors, each one coupled to a dissimilar column, whose aim is confirming the results.

Allied to GC-ECD technique, the laboratory shall have a judicious quality program to assure the absence of contamination contribution, being the obtained data representative of the investigated area.

In this work, it is presented a discussion about alpha and beta-BHC analysis in groundwaters by GC-ECD. The analyses were carried out in two different laboratories, both employing the same analytical technique. The final results were discrepant and the use of the data reported by one of the laboratories would have led to inappropriate managerial decisions.

Palavras-Chave: água subterrânea, BHC, GC-ECD, branco, contaminação, coluna dissimilar.

1 - INTRODUÇÃO

Uma das principais classes de pesticidas sintéticos é a dos inseticidas do grupo hidrocarboneto clorado. Dentre eles, destacam-se DDT, aldrin, dieldrin, endrin, heptacloro, clordano e BHC. Dentre todos os pesticidas fabricados, estes são os mais insolúveis e persistentes e podem ser sorvidos fortemente pela matéria orgânica do solo a ponto de não serem passíveis de degradação por microorganismos.

O seu uso extensivo ocasionou a extinção de muitos animais silvestres, fazendo com que os Estados Unidos, por exemplo, banissem o seu uso. Desta forma, BHC foi banido em 1976. No Brasil o caso não é diferente. Na Cidade dos Meninos, município de Duque de Caxias, RJ, uma antiga fábrica de inseticidas do Ministério da Saúde, desativada na década de 50, abandonou ao ar livre quantidade elevada de inseticida, que tinha como principal constituinte o BHC. O poluente atingiu o solo e a vegetação; foram encontrados traços deste contaminante até na água de coco do local, e escavações comprovaram que o lençol freático também estava contaminado (OLIVEIRA & ADEODATO, 1997) [1].

Foram investigados os níveis de organoclorados em águas e sedimentos da bacia do Rio Piracicaba, na região central do Estado de São Paulo. Esta região abriga uma população de aproximadamente 2.960.000 habitantes e abrange 61 municípios. A utilização da água nesta região baseia-se em abastecimento público, recepção de efluentes domésticos e industriais, abastecimento industrial e irrigação de plantações (CETESB, 1998) [2]. Os resultados da investigação revelaram que esta bacia apresenta alto comprometimento devido à presença significativa de alguns organoclorados. Nos municípios de Santa Bárbara d'Oeste, Sumaré e Campinas, por exemplo, foram encontradas quantidades de BHC bem acima do limite estabelecido pela Organização Mundial de Saúde, que é de $10,0 \text{ ng L}^{-1}$ (DEL GRANDE & REZENDE, 2003) [3].

Rissato e colaboradores (2004) [4] determinaram, pela técnica de GC-ECD, os níveis de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). Os resultados de BHC variaram de 350 a 410 ng/L em águas de manancial, de 13 a 30 ng/L, em água potável e de 0,63 a 0,74 $\mu\text{g/Kg}$, nos solos. Os valores encontrados para as águas de manancial estiveram acima dos padrões de qualidade provavelmente devido às características do solo da região investigada, o qual tem uma tendência quartzosa, tendo menor capacidade de retenção dos pesticidas organoclorados.

Dada a importância da investigação de áreas contaminadas por pesticidas organoclorados, especialmente BHC, é fundamental que se recorra a métodos analíticos que gerem resultados fidedignos, uma vez que os mesmos serão uma das bases de tomada de decisão no gerenciamento ambiental. Uma das técnicas que vem sendo largamente empregada é GC-ECD (cromatógrafo a gás com detector de captura de elétrons). A referida técnica apresenta alta detectabilidade para compostos organoclorados, sendo uma excelente opção para determinação de concentrações extremamente baixas em águas subterrâneas, em nível de ppt (ng/L).

No entanto, alguns cuidados são necessários para garantir a qualidade dos dados, visto que a confirmação e quantificação baseiam-se exclusivamente no tempo de retenção. Falsos positivos podem ocorrer em virtude da presença de outros compostos presentes na água subterrânea, com características químicas semelhantes às do analito-alvo, coeludindo com o mesmo no seu tempo de retenção. Para evitar falsos positivos, muitos laboratórios optam por realizar o ensaio de BHC por cromatografia gasosa com espectrometria de massas acoplada (CG-MS), por permitir a confirmação do composto por tempo de retenção e espectro de massas. No entanto, a detectabilidade deste equipamento é menor que o CG-ECD. Para contornar esta situação, recomenda-se o uso de cromatógrafo com duplo ECD, munido de duas colunas dissimilares. Adicionalmente, o laboratório deve adotar um rigoroso procedimento de limpeza de vidraria para minimizar contaminação cruzada e análise de rotina de brancos para monitoramento do método.

2 - OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo discutir as vantagens e limitações do uso da técnica de GC-ECD (cromatografia a gás com detector de captura de elétrons), a qual vem sendo largamente empregada na investigação de áreas potencialmente contaminantes por pesticidas organoclorados e em particular, os compostos BHC.

3 - AMOSTRAGEM

A área de estudo está localizada no Estado de São Paulo. Os trabalhos de campo foram desenvolvidos entre fevereiro e maio de 2008, sendo realizadas duas campanhas amostrais. Foi instalado um total de 38 poços de monitoramento (designados P-1 a P-38), sendo que trinta e um foram instalados na porção rasa do aquífero estudado e sete foram instalados na porção intermediária do aquífero.

Os poços rasos e intermediários foram instalados com o intuito de verificar a existência de contaminação na água subterrânea por alfa e beta-BHC em diferentes horizontes do aquífero estudado e delimitar as eventuais migrações verticais de contaminação.

A amostragem de água subterrânea foi com a utilização de coletores do tipo *bailers* descartáveis. Realizou-se a coleta de acordo com as exigências do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas, Projeto CETESB – GTZ (CETESB, 2001) [5].

Após a coleta, as amostras designadas P-1 a P-38, foram acondicionadas em frascos de vidro âmbar de 1L, devidamente etiquetados e identificados. As amostras foram mantidas a temperatura de $4\pm 2^{\circ}$ C e enviadas para análise em laboratório. A temperatura foi preservada até o momento da extração, realizada antes de sete dias após a data de coleta.

Na primeira campanha, de fevereiro de 2008, as amostras coletadas foram enviadas para o Laboratório Y. Em maio de 2008, as mesmas amostras foram recoletadas e analisadas no Laboratório X para comparação dos resultados.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises das amostras de água subterrânea investigadas foram realizadas em dois laboratórios distintos (designados X e Y), ambos recorrendo à técnica de GC-ECD, aplicando-se o método SW 846 US EPA 8081B (2010a) [6], o qual requer o uso de dois detectores separados e duas colunas dissimilares conectadas a uma única porta de injeção, sendo a análise simultânea. As condições analíticas de cada laboratório são apresentadas na Tabela 1.

Tomou-se o cuidado de eleger laboratórios que adotam este método, visto que a análise por GC-ECD deve ser sustentada por pelo menos uma técnica qualitativa, a qual pode ser, além da coluna dissimilar à de quantificação, GC-MS (cromatografia gasosa com espectrometria de massas acoplada). No entanto, GC-MS, segundo US EPA (2010a) [6] tem limitação quanto a detectabilidade, não sendo recomendada para confirmação em amostras com concentrações abaixo de 1 µg/L.

Na Tabela 1 a seguir são apresentadas as condições analíticas de ambos os laboratórios.

Tabela 1. Condições analíticas empregadas para análise de alfa e beta-BHC nos Laboratórios X e Y

Condições analíticas	Laboratório X	Laboratório Y
----------------------	---------------	---------------

Curva de calibração	0; 5; 10; 20; 40; 80 ng/mL	10; 50; 100; 250; 450 ng/mL
Critério de linearidade	Fator de Resposta RSD < 20%	$r^2 \geq 0,99$
Programa de temperatura	180 °C por 2 minutos, com aumento de temperatura de 5,5°C por minuto até 275 °C por 13 minutos Temperatura do injetor: 225 °C Temperatura do detector: 325 °C	180 °C por 1 minuto, com aumento de temperatura de 5 °C por minuto até 270 °C por 21 minutos, com rampa de resfriamento de 45 °C por minuto até 180 °C, permanecendo por 1 minuto
Gás de arraste	Hélio	Nitrogênio
Coluna A	DB-35MS, 30m x 0.53mm x 1,0um	DB 608, 30m x 0,53mm x 0,83µm
Coluna B	DB-5, 30m x 0.53mm x 1,5um	DB 1701, 30m x 0,53mm x 1µm
Tempo de retenção do alfa-BHC	5,74 minutos	4,93 minutos
Tempo de retenção do beta-BHC	7,79 minutos	5,53 minutos
Frequência de análise de brancos	1 a cada vinte amostras	1 por dia, sendo a capacidade máxima, 70 amostras
Padrão para monitoramento dos BHC	Monitoram-se cada composto individualmente	Monitora-se o lindano e extrapola-se o resultado para os demais BHCs
Critério de aceitação	30-150%	50-130%

Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos na análise de alfa e beta-BHC nos Laboratórios X e Y para as trinta e oito amostras de água subterrânea coletadas, em ng L^{-1} (ppt).

Calculou-se a diferença porcentual relativa (DPR) entre os resultados a partir da expressão:

$$DPR = \frac{100 \times |\text{Resultado}_{LabX} - \text{Resultado}_{LabY}|}{\text{Média}_{LabX; LabY}} \dots\dots\dots(1)$$

Para resultados abaixo do limite de quantificação (LQ), o DPR não foi calculado. Quando um resultado esteve abaixo do LQ e o outro esteve acima deste, adotou-se o seguinte critério, onde M é o resultado obtido por um dos laboratórios e LQA é o limite de quantificação desta mesma amostra no segundo laboratório:

M > LQA: DPR é superior ao calculado considerando-se os valores de M e LQA;

M < LQA: DPR é inferior ao calculado considerando-se os valores de M e LQA.

Tabela 2. Resultados obtidos na análise de alfa e beta-BHC nos laboratórios X e Y

Pontos	Alfa-BHC, em ng/L		Diferença Percentual Relativa (%)	Beta-BHC, em ng/L		Diferença Percentual Relativa (%)
	Laboratório X	Laboratório Y		Laboratório X	Laboratório Y	
P-1	38	<10	>117	2,6	<10	<117
P-2	46	<10	>129	58	<10	>141
P-3	<15	291	>180	<15	<1.000	NC
P-4	<15	<100	NC	<15	<1.000	NC
P-5	1.300	2.170	50,1	5,9	14,1	82,0
P-6	300	344	13,7	0,39	0,39	0
P-7	28.000	36.400	26,1	3,5	14,4	122
P-8	<15	330	>183	70	<1.000	<174
P-9	66	<10	>147	850	<1.000	<16
P-10	2.000	<10	>198	2.900	6.200	72,5
P-11	<15	<100	NC	<15	<10	NC
P-12	<15	41	>92,9	<15	118	>155
P-13	<15	<100	NC	<15	<10	NC
P-14	<15	<100	NC	<15	<1000	NC
P-15	<15	<100	NC	<15	<10	NC
P-16	<15	<100	NC	<15	<10	NC
P-17	<15	31	69,6	<15	200	>172
P-18	880	1.990	54,7	240	1.790	153
P-19	<15	<100	NC	<15	<10	NC
P-20	<15	<100	NC	<15	<10	NC
P-21	<15	<100	NC	230	<1.000	<125
P-22	<15	<100	NC	<15	<10	NC
P-23	<15	<100	NC	<15	<1.000	NC
P-24	<15	<100	NC	<15	<1.000	NC
P-25	<15	<100	NC	<15	<1.000	NC
P-26	<15	<100	NC	180	<1.000	<139
P-27	<15	<100	NC	1.950	<1.000	>64,4
P-28	<15	<10	NC	<15	<10	NC
P-29	<15	33	>75	<15	140	>161
P-30	280	1.400	133	640	3.860	143
P-31	<15	35	>80	<15	<10	NC
P-32	220	<100	>75	340	<1.000	<98
P-33	280	3.600	171	860	10.000	168
P-34	700	1.090	43,6	160	<1.000	<144
P-35	18	757	191	70	470	148
P-36	<15	<100	NC	<15	<1.000	NC
P-37	<15	<10	NC	<15	<10	NC
P-38	51	<100	<64,9	50	<1.000	<181

Legenda: Diferença percentual relativa superior a 20%

NC – Não calculado

Ao comparar a diferença percentual relativa das concentrações obtidas nos dois laboratórios, tem-se valores variando entre 0,0 (para beta-BHC na amostra P-6) a >198% (para alfa-BHC na amostra P-10), sendo o máximo aceitável entre duplicatas, segundo (US EPA, 2010b) [7] de 20%. Desta forma concluí-se que os resultados foram pouco concordantes.

As Figuras 1 a 4 apresentam a pluma de contaminação dos compostos alfa e beta-BHC na área estudada, a partir dos resultados obtidos em ambos os laboratórios. Observa-se, pelas Figuras 1 e 3, que com os resultados obtidos pelo Laboratório Y, não foi possível chegar a qualquer conclusão sobre a área sob investigação, havendo a necessidade de investigação complementar, enquanto que os resultados do Laboratório X (Figuras 2 e 4) permitiram a delimitação de um pluma e, desta forma, que se estabelecessem ações mitigadoras para recuperação da área.

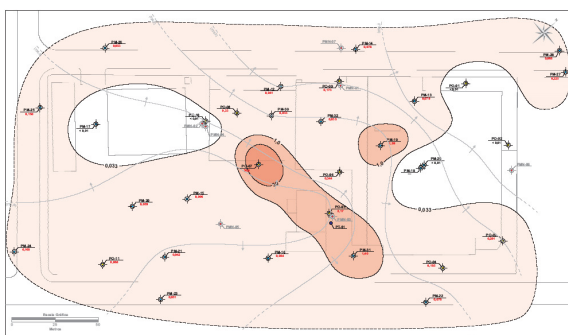


Figura 1. Alfa-BHC no laboratório Y

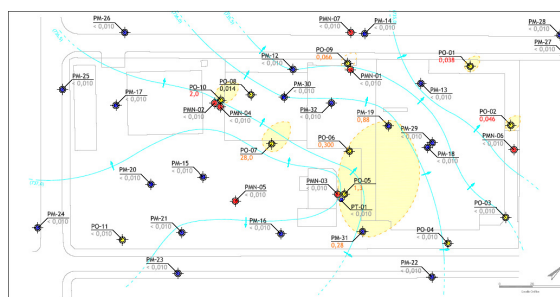


Figura 2. Alfa-BHC no laboratório X

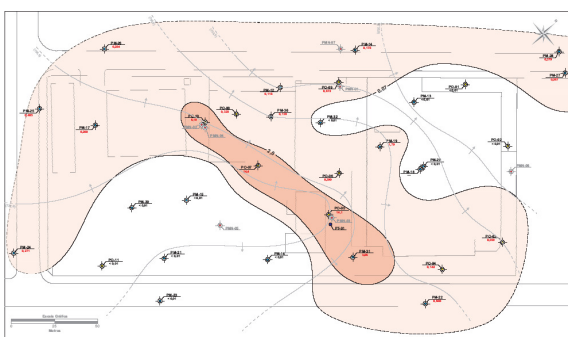


Figura 3. Beta-BHC no laboratório Y

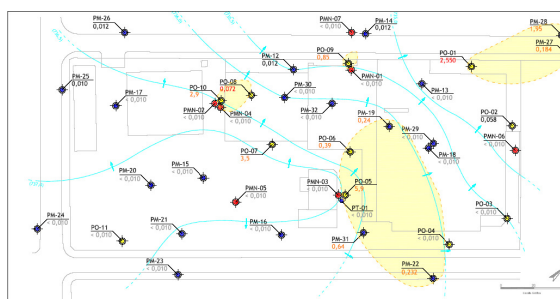


Figura 4. Beta-BHC no laboratório X

Se ambos os laboratórios adotaram a mesma referência para análise, por que os resultados nas amostras reais foram tão discrepantes?

Embora ambos os laboratórios sigam o método US EPA 8081B, como pode ser observado na Tabela 1, o Laboratório Y adota um menor número de brancos do método por lote que o recomendado, um a cada vinte amostras (US EPA, 2010b) [7]. O branco de método para pesticidas organoclorados é uma amostra sintética, preparada em laboratório, a partir de água reagente, a qual passa por todas as etapas, desde extração,

concentração, *clean-up* até a análise no cromatógrafo. Segundo US EPA (2010b) [7], caso as concentrações encontradas no branco do método estejam iguais ou acima do limite de quantificação, os resultados das amostras de campo associadas a este lote devem ser invalidados, pois há indícios de ocorrência de contaminação cruzada no laboratório e, portanto, os resultados obtidos não são representativos da amostra. Neste caso, o recomendado é a coleta e reanálise.

Após constatação da discrepância entre os resultados, realizou-se uma auditoria em ambos os laboratórios. Enquanto a CETESB (2005) [8] assume 70 ng/L para beta-BHC como valor de intervenção (concentração a partir da qual representa riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana), verificou-se que os dados brutos de alfa e beta-BHC no branco de método do Laboratório Y apresentaram concentrações de 22 ng/L e 215 ng/L, respectivamente; desta forma, o uso dos dados obtidos por este laboratório poderia levar a tomada de decisões inapropriadas, considerando que o processo analítico contribuiu com um falso positivo de 215 ng/L de beta-BHC em todo o lote de amostras.

Verificou-se também que ambos os laboratórios preparam juntamente com o lote analítico, uma amostra fortificada, também conhecida como LCS (*Laboratory Control Sample*). Trata-se de adição de padrão de concentração conhecida de analitos-alvo à água reagente, a qual passa por todo o processo analítico. A recuperação obtida nesta amostra é um indicativo da exatidão do método e, portanto, do desempenho do laboratório na execução do ensaio.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados dos oito lotes de LCS analisados no Laboratório Y durante a primeira campanha e dos quatro lotes analisados no Laboratório X durante a segunda campanha, juntamente com as amostras da área investigada.

O maior número de amostras LCS para o Laboratório X se deve ao fato de que a primeira campanha durou oito dias de coleta enquanto que a segunda campanha durou apenas quatro dias. Os laboratórios consideraram as amostras coletadas ao longo de um dia como pertencentes ao mesmo lote analítico.

Os resultados de recuperação para o Laboratório X variaram de 70 a 110% para alfa-BHC, 82 a 116% para beta-BHC e de 72 a 96% para gama-BHC, todos dentro do intervalo estabelecido pelo próprio laboratório, de 30 – 150%.

Já o Laboratório Y monitorou os compostos BHC apenas pelo desempenho do gama-BHC (lindano), o que é aceitável segundo *Superfund Program* (US EPA, 2010b) [7]. Os resultados de recuperação variaram de 72 a 104%, os quais também se encontram dentro do intervalo estabelecido por este laboratório, de 50 - 130%.

Embora o Laboratório Y adote um intervalo de aceitação mais restritivo que o Laboratório X e similar ao do *Superfund Program* (US EPA, 2010b) [7], o qual é de 50 - 120% para amostra fortificada, observou-se, a partir de estudo de significância que os resultados apresentados para esta amostra de controle de qualidade variaram significativamente entre os lotes analíticos.

O estudo de significância foi realizado a partir da comparação do valor de t experimental com t -Student tabelado para um nível de 95% de confiança. O t experimental foi calculado de acordo com a equação:

$$t_{\text{exp}} = \frac{(X_{\text{Rec}} - \mu) \times \sqrt{n}}{SD} \dots\dots\dots(2)$$

Onde:

X_{Rec} é a média de recuperação,

μ é o valor esperado (100%),

n o número de LCS realizados: 4 para alfa-BHC, beta-BHC e gama-BHC no Laboratório X e 8 para gama-BHC para o Laboratório Y e

SD o desvio-padrão do conjunto de medidas analisados.

Tabela 3. Análise de significância dos resultados de LCS obtidos pelos laboratórios X e Y

	% Recuperação da amostra LCS						
	Alfa-BHC	t_{exp}	Beta-BHC	t_{exp}	Gama-BHC (Lindano)	t_{exp}	$t_{95\%}$ [9]
Laboratório X	86	1,65	116	0,05	90	2,9	3,18
	110		116		96		
	76		84		80		
	70		82		72		
Laboratório Y	N.A	N.A	N.A	N.A	100	3,1	2,365
	N.A		N.A		87		
	N.A		N.A		104		
	N.A		N.A		97		
	N.A		N.A		71		
	N.A		N.A		74		
	N.A		N.A		72		
	N.A		N.A		74		

Legenda: $t_{\text{exp}} > t_{95\%}$; N.A = Não analisado; [9] Leite (2008)

O Laboratório X apresentou valor experimental menor que o valor tabelado, não sendo possível afirmar que existam diferenças significativas entre o valor esperado e o encontrado, evidenciando exatidão adequada para as amostras analisadas. Já, no caso

do Laboratório Y, o valor experimental foi maior que o valor tabelado, o que evidencia que os valores obtidos não pertencem ao mesmo conjunto de dados.

A última constatação da auditoria foi a de que o Laboratório Y não utilizou coluna confirmatória na análise de alfa e beta-BHC. A quantificação foi realizada a partir do tempo de retenção na coluna DB-608 (Tabela 1), não se dispondo da coluna DB-1701 para confirmação, na ocasião da análise.

5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

A técnica de GC-ECD apresenta a detectabilidade como principal vantagem em relação à técnica de GC-MS para análise de pesticidas organoclorados, com diferença entre elas em torno de 100 vezes. Esta diferença é particularmente importante para investigação de águas subterrâneas, visto que concentrações da ordem de 10^{-9} g/L podem representar risco a saúde humana.

Por outro lado, a maior limitação da técnica de GC-ECD é a de requerer um meio de confirmação do resultado obtido, em virtude da possibilidade de interferentes presentes na amostra saírem no mesmo tempo de retenção do analito-alvo ou coeluirem com este. Ao dispor de uma coluna confirmatória, o resultado só poderá ser validado se confirmada a presença do analito-alvo em ambas as colunas.

Ainda, dada à excelente detectabilidade da técnica de GC-ECD e a necessidade de tomadas de decisão a partir de concentrações extremamente baixas, o procedimento de limpeza de vidraria deve ser extremamente criterioso. Além da imersão do material em banho ácido com permanganato, deve-se testar a vidraria antes de iniciar um novo lote analítico. Desta forma, minimizam-se erros oriundos de contaminação cruzada dentro do próprio laboratório. Uma maneira de o gestor ambiental assegurar a qualidade dos seus resultados é a partir da inclusão de brancos na etapa da amostragem (campo e equipamento).

Indubitavelmente as amostras fortificadas são uma fonte para avaliação do desempenho do laboratório analítico. Contudo, um único dado oferece apenas uma avaliação pontual e não do sistema. O ideal seria acrescentar a apresentação de cartas-controle.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] OLIVEIRA, W. & ADEODATO, S.O. O bairro que respira veneno. **Globo Ciência**, v.6, p. 48-51, 1997.

[2] CETESB. **Relatório de qualidade das águas interiores de São Paulo**. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), 1998.

[3] DEL GRANDE, M. & REZENDE, M.O.O. Distribuição de compostos organoclorados nas águas e sedimentos da bacia do rio Piracicaba SP/Brasil. **Química Nova**, v.26, p. 678-686, 2003.

[4] RISSATO, S. R. ; LIBÂNIO, M.; GIAFFERIS, G. P. ; GERENUTTI, M. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). **Química Nova**, V.27, p. 739-743, 2004

[5] CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. CETESB: São Paulo. 2001.

[6] US EPA, 2010a. Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography, 57 p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8081b.pdf>>. Acesso em: 12 de março de 2010.

[7] US EPA, 2010b. National Functional Guidelines for Superfund Organic Methods Data Review, 225p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/superfund/programs/clp/download/somnfg.pdf>>. Acesso em: 12 de março de 2010.

[8] CETESB. Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, 2005.

[9] LEITE, F. **Validação em análise química**. 5. ed. Campinas, SP: Editora Átomo, 2008.