



## IV-097 - AVALIAÇÃO DO RISCO DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS POR PESTICIDAS APLICADOS NA CULTURA DO MAMÃO NA REGIÃO DO JAGUARIBE-CE

**Maria Aparecida Liberato Milhome<sup>(1)</sup>**

Bacharel em Química pela Universidade Federal do Ceará (UFC), Doutoranda do Curso de Pós graduação em Engenharia Civil - Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Ceará. Atua na área de análises cromatográficas em água e alimentos na Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC)

**Daniele de Oliveira Bezerra de Sousa<sup>(2)</sup>**

Farmacêutica pela Universidade Federal do Ceará (UFC), Doutora em Bioquímica pela Universidade Federal do Ceará, Bolsista da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC)

**Paula Luciana Rodrigues Sousa<sup>(3)</sup>**

Graduanda do Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, Bolsista da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC)

**Samuel Melo de Aquino<sup>(4)</sup>**

Graduando do Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, Bolsista da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC)

**Ronaldo Ferreira do Nascimento<sup>(5)</sup>**

Químico Industrial pela Universidade Federal do Maranhão, Doutor em Química Analítica pelo Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP), Professor Associado I do Departamento de Química Analítica e Físico-Química e Professor do Curso de Pós graduação em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, da Universidade Federal do Ceará (UFC).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial (NUTEC)- Divisão de Tecnologia de Alimentos e Química (Ditalq), Rua Prof. Rômulo Proença s/n, Pici, Fortaleza, Ceará, CEP: 60451-970, Brasil - Tel: +55 (85) 3101-2756 - Fax: +55 (85) 3101- e-mail: [maliberato@nutec.ce.gov.br](mailto:maliberato@nutec.ce.gov.br)

### RESUMO

O uso intensivo de agrotóxicos e o crescente número de novos princípios ativos registrados pela ANVISA tem gerado preocupação em relação ao risco de contaminação dos recursos hídricos locais. A região do Jaguaribe representa uma das maiores áreas de fruticultura do Estado do Ceará, sendo uma importante região produtora de mamão, além de outras culturas como milho, feijão, soja, algodão, banana, milho, goiaba, melão, uva, graviola, manga e ata. O estudo tem como principal objetivo identificar quais pesticidas merecem maior atenção em relação ao potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi e conseqüente incentivo ao monitoramento dos níveis desses resíduos pelos órgãos ambientais competentes. A análise foi realizada mediante os critérios da Environmental Protection Agency (EPA), do índice de GUS e método de GOSS. Estes critérios foram utilizados baseados nas propriedades físico-químicas dos pesticidas, tais como solubilidade em água (S), o coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo ( $K_{oc}$ ), a constante da Lei de Henry ( $K_H$ ), a especiação (presença de forma aniônica em pH normal, entre 5 e 8) e a meia-vida no solo e na água (DT50). O estudo analisou os princípios ativos dos principais agrotóxicos aplicados na cultura do mamão pelos agricultores da região Jaguaribe-CE. De acordo com os resultados os pesticidas Azoxistrobina, Imidacloprido e Tiametoxan, foram considerados com alto potencial de contaminação de águas subterrâneas e Azoxistrobina, Difenconazole, Endossulfan, Imidacloprido e Tiametoxan apresentaram alto risco de contaminação em águas superficiais.

**PALAVRAS-CHAVE:** água, pesticidas, mamão, screening EPA, índice de GUS, método de GOSS

### INTRODUÇÃO

As ações relacionadas à garantia da oferta hídrica no Ceará são indispensáveis para a melhoria da qualidade de vida da população e para o desenvolvimento sócio-econômico do Estado. Para um efetivo gerenciamento dos recursos hídricos é importante se conhecer, suas demandas hídricas, atuais e futuras, seus requisitos de qualidade da água e os impactos sócio-econômicos e ambientais



A bacia hidrográfica do Jaguaribe ocupa uma área de 74.621km<sup>2</sup>, cerca de 48% do território cearense, estando subdividida em cinco sub-bacias: Salgado, Alto Jaguaribe, Médio Jaguaribe, Baixo Jaguaribe e Banabuiú (Figueiredo, 2004). A fruticultura corresponde uma das atividades que mais cresce na região, devido à instalação do agro-pólo e aos incentivos financeiros promovidos pelo governo do Estado, e representa uma importante área produtora de mamão, além de outras culturas como milho, feijão, soja, algodão, banana, milho, goiaba, melão, uva, graviola, manga e ata.

A busca por maiores produtividades tem intensificado consideravelmente o uso de fertilizantes e agrotóxicos na agricultura. Segundo a Anvisa, em 2006, o Brasil esteve colocado como o segundo maior consumidor de agrotóxico do mundo (Rodrigues, 2006). Atualmente existem cerca de 398 ingredientes ativos e 1.002 produtos formulados registrados no Brasil, além de produtos não regulamentados, que continuam sendo utilizados pelos agricultores (Faria et al, 2007)

Alguns tipos de agrotóxicos ao permanecerem no ambiente ou atingirem o meio aquático, após a aplicação e atuação na cultura, oferecem riscos para as espécies animais pela sua toxicidade e possibilidade de bioacumulação ao longo da cadeia alimentar. As particularidades existentes em cada família de estruturas químicas desses compostos dificulta a generalização dos efeitos, tornando seu estudo mais complexo.

O aumento do número de casos de contaminação por pesticidas tem sido crescente nos últimos anos. Dados do Ministério da Saúde revelam que em 1999 foram notificados 398 óbitos relacionados com intoxicações, e destes, 140 causados por agrotóxicos de uso agrícola (Stoppelli, 2005). No Ceará o número de internamentos devidos a intoxicação por agrotóxicos quase dobrou nos últimos anos (Cerest, 2006). Além disso, diversas pesquisas tem sido frequentemente publicadas relatando estudos sobre a contaminação dos recursos hídricos por pesticidas (Barreto, 2006; Filizola et al, 2002; Martinez et al, 2000)

Alguns modelos são utilizados para análise de risco de contaminação em águas superficiais e subterrâneas, tais como Método Screening da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas (Groundwater Ubiquity Score – GUS) e método de Goss (Brito et al, 2001; Dore & Freire, 2001; Ferracini et al, 2001). Esses métodos baseiam-se em parâmetros físico-químicos dos pesticidas, como solubilidade em água (S), o coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (K<sub>oc</sub>), a constante da Lei de Henry (K<sub>H</sub>), a especiação (presença de forma aniônica em pH normal, entre 5 e 8) e a meia-vida no solo e na água (DT50).

Nesse estudo avaliou-se o risco de contaminação por agrotóxicos de águas superficiais e subterrâneas na região do Baixo Jaguaribe, a qual representa uma importante área de agro-negócio, do Estado do Ceará. O estudo foi realizado através da análise dos principais agrotóxicos aplicados na cultura do mamão, baseados em modelos descritos na literatura, permitindo indicar quais substâncias devem merecer maior atenção em relação ao potencial de contaminação.

## METODOLOGIA

### Local de estudo e coleta de dados

O Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi encontra-se situado na Chapada do Apodi, entre os municípios Limoeiro do Norte e Quixeré, na região do Baixo Jaguaribe, no Ceará. A região apresenta temperatura média anual de 28,5 °C e precipitação média de 772 mm/ano, registrando-se distribuição de chuvas muito irregular. O suprimento hídrico do perímetro é assegurado pelo Rio Jaguaribe, perenizado pelo Açude de Orós, e derivação através da barragem de Pedrinhas, no Rio Quixeré. Além disso, existe um grande número de poços que são fonte de abastecimento de água potável de comunidades urbanas e rurais na região.

As informações sobre os principais pesticidas aplicados pelos agricultores na cultura do mamão foram obtidas através de visita realizada à Federação dos Produtores do Projeto Irrigado Jaguaribe-Apodi – FAPIJA, responsável pela administração, e manutenção do perímetro, além de dados coletados nos principais pontos de venda de agrotóxicos da região. Os dados sobre as características e propriedades físico-químicas dos pesticidas estudados foram obtidos da ANVISA e do banco de dados “The Footprint PPDB - Purchasing the Database”.



### Avaliação do risco de contaminação das águas superficiais e subterrâneas

A análise do risco potencial de contaminação de águas subterrâneas na região de estudo, foram realizadas mediante os critérios de “screening” da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – EPA e índice de GUS – “Groundwater Ubiquity Score” (Lourencetti, 2005; Barceló, 1997). Os modelos baseiam-se em alguns parâmetros físico-químicos dos pesticidas, tais como solubilidade em água (S), Coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo ( $K_{oc}$ ), Constante da Lei de Henry ( $K_H$ ) e Meia vida ( $DT_{50}$ ), de acordo com os critérios descritos na Tabela 1

**TABELA 1- Critérios EPA e Índice de GUS para análise de risco de contaminação de águas subterrâneas**

Critérios EPA	Índice de GUS
<ul style="list-style-type: none"> <li>Solubilidade dos pesticidas em água (S) &gt; 30 mg/L</li> <li>Coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (<math>K_{oc}</math>) &lt; 300 – 500 mL/g</li> <li>Constante da Lei de Henry (<math>K_H</math>) &lt; <math>10^{-2}</math> Pa.m<sup>3</sup>/mol</li> <li>Especiação (Esp): negativamente carregado a pH normal do ambiente (5-8)</li> <li>Meia-vida no solo &gt; 14-21 dias</li> <li>Meia-vida na água &gt; 175 dias</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>GUS &lt; 1,8 – não sofre lixiviação</li> <li>1,8 &lt; GUS &lt; 2,8 – faixa de transição</li> <li>GUS &gt; 2,8 – provável lixiviação</li> </ul>

O potencial de contaminação das águas superficiais pode ser previsto através dos critérios propostos por GOSS descritos na Tabela 2, a qual classifica os pesticidas em alto e baixo potencial de contaminação. As substâncias que não se enquadram em nenhum dos critérios citados são consideradas de médio potencial de contaminação.

**TABELA 2 - Método de GOSS para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais.**

	Potencial associado ao sedimento			Potencial de transporte dissolvido em água		
	$DT50_s$ (d)	$K_{oc}$ (mL. g <sup>-1</sup> )	S (mg/L)	$DT50_s$ (d)	$K_{oc}$ (mL. g <sup>-1</sup> )	S (mg/L)
Alto potencial	≥ 40	≥ 1000	-	> 35	< 100000	≥ 1
	≥ 40	≥ 500	≤ 0,5	< 35	≤ 700	≥ 10 e ≤ 100
	< 1	-	-	-	≥ 100000	-
Baixo potencial	≤ 2	≤ 500	-	≤ 1	≥ 1000	-
	≤ 4	≤ 900	≥ 0,5	< 35	-	< 0,5
	≤ 40	≤ 500	≥ 0,5			
	≤ 40	≤ 900	≥ 2			

**DT50-** Meia-vida, **K<sub>OC</sub>**- coeficiente de adsorção à matéria orgânica, **S-** Solubilidade em água

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Levantamento dos pesticidas aplicados na agricultura irrigada do Baixo-Jaguaribe

O princípio ativo dos principais produtos utilizados na cultura do mamão pelos agricultores da região do Perímetro Irrigado Jaguaribe-Apodi, além de algumas informações sobre as propriedades dos compostos são apresentados na Tabela 3.



TABELA 3- Propriedades físico-químicas dos pesticidas aplicados nas culturas da agricultura irrigada do Jaguaribe-Apodi (CE)

Princípio ativo	Classe *	S (mg L <sup>-1</sup> )	Log K <sub>ow</sub>	pKa	K <sub>H</sub> (Pa. m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	DT50 <sub>s</sub> (d)	DT50 <sub>H</sub> (d)	K <sub>oc</sub> (mL.g <sup>-1</sup> )	GUS
Abamectina	A/ I/ N	1,21	4,40	NA	2,7 x 10 <sup>-03</sup>	30	E	5.638	0,37
Acetamiprido	I	2.950	0,80	0,7	5,3 x 10 <sup>-08</sup>	3	E	107	0,94
Azoxistrobina	F	6,7	2,50	NA	7,3 x 10 <sup>-09</sup>	70	E	423	2,53
Clorotalonil	F	0,81	2,94	NA	2,5 x 10 <sup>-02</sup>	22	E	850	1,44
Difenoconazol	F	15,0	4,20	-	1,5 x 10 <sup>-06</sup>	120	E	3.760	0,88
Endossulfan	I/ A	0,32	3,13	-	1,48	50	20	11.500	-0,10
Glifosato	H	10.500	-3,20	2,34	2,1 x 10 <sup>-07</sup>	12	E	21.699	-0,36
Imidacloprido	I	610	0,57	NA	1,7 x 10 <sup>-10</sup>	191	E	225	3,76
Mancozeb	F/ A	6,2	1,33	10,3	5,9 x 10 <sup>-04</sup>	0,1	1,5	998	-1,00
Piraclostrobina	F	1,9	3,99	NA	5,3 x 10 <sup>-06</sup>	32	E	11.000	-0,06
Tiametoxam	I	4.100	-0,13	NA	4,7 x 10 <sup>-10</sup>	50	-	70	3,66

I- Inseticida; H- Herbicida; F- Fungicida; A- Acaricida; N-Nematicida; S- Solubilidade em água a 20° C , **K<sub>ow</sub>**- Coeficiente de partição octanol/água, pH = 7, 20° C, **K<sub>H</sub>** – Constante de Henry, **DT50**- Meia-vida , **K<sub>oc</sub>**- coeficiente de adsorção à matéria orgânica, **GUS**- Índice de vulnerabilidade da água subterrânea, **NA**- Não aplicável (espécie não sofre ionização), **E**- Estável (muito persistente)

#### Análise do risco de contaminação em águas superficiais e subterrâneas

A Tabela 4 mostra que dentre os 11 princípios ativos estudados 6 apresentaram alto potencial de contaminação em águas, seguindo um dos modelos. De acordo com os critérios da EPA, aproximadamente 54% dos pesticidas apresentaram alto potencial contaminante em água subterrânea. Já o índice de GUS, mostrou apenas os compostos Imidacloprido e Tiametoxan, possuem elevado potencial de lixiviação. A discordância entre os resultados pode ser justificada pelas especificações dos critérios adotados em cada modelo. Os resultados também mostraram que os pesticidas que apresentaram risco de contaminação de águas subterrâneas de intermediário a alto foram: acetamiprido, azoxistrobina, difenoconazol, Imidacloprido, Glifosato e Tiametoxan.

Em relação ao método de GOSS, verificou-se que os compostos Difenoconazole e endossulfan apresentaram alto risco de contaminação associado ao sedimento e Azoxistrobina, Difenoconazole, Imidacloprido e Tiametoxan, através do transporte dissolvidos em água.



**TABELA 4- Comparação do método de screening da EPA e índice de GUS para análise do risco de contaminação de águas subterrâneas**

Princípio ativo	Risco de contaminação em água subterrânea			Risco de contaminação em água superficial	
	Critério EPA	Índice de GUS	Análise de risco água subterrânea	GOSS Associado ao sedimento	GOSS Dissolvido em água
Abamectina	IN	LN	NC	MP	MP
Acetamiprido	CP	LN	IN	BP	MP
Azoxistrobina	CP	FT	CP	MP	AP
Clorotalonil	NC	LN	NC	MP	BP
Difenoconazol	CP	LN	IN	AP	AP
Endossulfan	NC	LN	NC	AP	BP
Glifosato	CP	LN	IN	MP	MP
Imidacloprido	CP	PL	CP	MP	AP
Mancozeb	NC	LN	NC	BP	MP
Piraclostrobina	IN	LN	NC	MPs	MP
Tiametoxam	CP	PL	CP	MP	AP

CP- Contaminante em potencial, (IN)- Intermediário potencial de contaminação, (NC)- Não Contaminate,, (PL)- Provável lixiviação, (FT)- faixa de transição, (LN)- Lixiviação nula; AP- Alto potencial , MP- Médio Potencial, BP- Baixo potencial.

## CONCLUSÕES

De acordo com os resultados, os pesticidas Azoxistrobina, Imidacloprido e Tiametoxan, foram considerados com alto potencial de contaminação de águas subterrâneas, baseados nos critérios da EPA e índices de GUS. Em relação ao risco de contaminação de águas superficiais, os compostos Azoxistrobina, Difenconazole, Endossulfan, Imidacloprido e Tiametoxan apresentaram alto risco de contaminação, segundo os critérios de GOSS.

Assim, torna-se necessário informar aos agricultores sobre os possíveis riscos de contaminação para que sejam adotadas medidas preventivas de controle, além de incentivar os órgãos responsáveis, a monitorar os níveis desses compostos nos recursos hídricos da região do Baixo Jaguaribe, para garantir a qualidade de vida da população.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Monografia de produtos agrotóxicos - Disponível em <http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/index.htm>
2. BARCELÓ, D; HENNION, M-C. Trace determination of pesticides and their degradation products in water, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry. v 19, Elsevier, 1997
3. BARRETO, F. M. S., Contaminação da água subterrânea por pesticidas e nitrato no Município de Tianguá, Ceará. Fortaleza-CE, Tese (Doutorado). Universidade Federal do Ceará, 2006.
4. BRITO, N. M.et al. Risco de contaminação de águas por pesticidas aplicados em plantações de eucaliptos e coqueiros: Análise preliminar. Pesticidas: R Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba, v. 11, p.93-104, 2001.
5. CENTRO ESTADUAL DE REFERÊNCIA EM SAÚDE DO TRABALHADOR DO CEARÁ- (CEREST). Análise em Saúde, Situação Epidemiológica das Interações por Intoxicação por Pesticidas no Ceará 2004/2005. Fortaleza - CE, 2006.
6. DORES, E. F. G. C; FREIRE, E. M. Contaminação do Ambiente Aquático por pesticidas. Estudo de Caso: Águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso- Analise Preliminar. Química Nova, v. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.



7. FARIA, N. M. X. et al. A, Intoxicação por agrotóxicos no Brasil: os sistemas oficiais de informação e desafios para realização de estudos epidemiológicos. *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 12, p.25-38, 2007.
8. FERRACINI, V L. et al. Analise de risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais da região de petrolina (PE) e Juazeiro (BA). *Pesticidas: R Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, Curitiba, v. 11, p. 1-16, 2001.
9. FIGUEIREDO, M. C. B. et al. Diagnóstico da Agricultura Irrigada no Baixo e Médio Jaguaribe. *Revista Econômica do Nordeste*, Fortaleza, v. 35, n. 3, p. 424-430, 2004.
10. FILIZOLA, H. F. et al. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guairá. *Pesq. agropec. bras*, Brasília, v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002.
11. LOURENCETTI, C. et al. Avaliação do Potencial de Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: comparação entre métodos de previsão de lixiviação. *Pesticidas: R Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, Curitiba, v. 15, p. 1-14, 2005.
12. MARTINEZ, R. C. et al. Evaluation of surface and ground water pollution due to herbicides in agricultural areas of Zamora and Salamanca (Spain). *Journal of Chromatography A*, v. 869, p. 471-480, 2000
13. RODRIGUES, N. R. Agrotóxicos: Análises de Resíduos e Monitoramento; Construindo a História dos Produtos Naturais. *Multiciência*, 2006.
14. STOPPELLI, I. M. B. S. Agricultura, ambiente e saúde: uma abordagem sobre o risco do contato com os agrotóxicos a partir de um registro hospitalar de referência regional, Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), 2005.
15. THE FOOTPRINT PPDB - Purchasing the Database, Disponível em <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/>