

XIX CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

ÍNDICE GUS E GSI NA AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR FUNGICIDAS NA TOMATICULTURA

Mayra Carolina de Oliveira¹, Luiz Antônio Lima², Anita Cristina Silva³, João Marcelo Nascimento⁴, Alberto Colombo⁵

Resumo – Águas subterrâneas estão suscetíveis à contaminação pelo uso excessivo de defensivos agrícolas aplicados em lavouras de tomate. Nesse sentido, um estudo de estimativa de risco de contaminação destas águas por essas substâncias é recomendável. O presente trabalho teve como objetivo estimar o risco de contaminação das águas subterrâneas por fungicidas aplicados na cultura do tomate. Para tanto, realizou-se um levantamento dos principais princípios ativos recomendados para a cultura. Logo após essa etapa, foram levantadas as propriedades físico-químicas dos ingredientes ativos dos fungicidas. Na sequência, aplicou-se o índice GUS e GSI para os ingredientes ativos. Dos 24 ingredientes ativos registrados no Ministério da Agricultura estudados para o índice GUS 70 % não sofre lixiviação e 30 % estão na faixa de transição. Em relação ao índice GSI 41,7 % devem receber tratamento especial, 37,2 % podem promover uma possível contaminação e 20,8 % impossível contaminação.

Abstract – Groundwater may be susceptible to contamination by excessive use of pesticides applied in tomato crops. In this sense, a contamination risk assessment study of groundwater by used substances is recommended. This study aimed to estimate the risk of contamination to drinking water by fungicides applied on tomato crop. Therefore, we carried out a survey of the main active ingredients recommended for culture. Soon after this step, the physicochemical properties of the active ingredients of the fungicides were raised. And the GUS and GIS indexes were calculated. Of the 24 active ingredients registered with the Ministry of Agriculture of Brazil studied for the GUS index 70% do not leach and 30% are in the transition range. Regarding the GSI 41.7% rate should

XIX Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas

¹ Engenheira Agrônoma, Doutoranda, Universidade Federal de Lavras, C.P. 3037, CEP 37200-000, Lavras, MG. Fone (35) 38291481. E-mail: mayragepfor@yahoo.com.br

² Prof. Doutor, Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Lavras, C.P. 3037, CEP 37200-000, Lavras, MG. Fone (35) 38291481. E-mail: lalima@deg.ufla.br

³ Engenheira Agrônoma, Doutoranda, Universidade Federal de Lavras, C.P. 3037, CEP 37200-000, Lavras, MG. Fone (35) 38291481. E-mail: anitacsilva@hotmail.com

⁴ Engenheira Agrônoma, Doutoranda, Universidade Federal de Lavras, C.P. 3037, CEP 37200-000, Lavras, MG. Fone (35) 38291481. E-mail: jmarcelo.unir@gmail.com

⁵ Prof. Doutor, Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Lavras, C.P. 3037, CEP 37200-000, Lavras, MG. Fone (35) 38291481. E-mail: acolombo@deg.ufla.br

receive special treatment, 37.2% can promote a possible contamination and 20.8% impossible contamination.

Palavras-Chave – lixiviação, tomate, irrigado.

1 - INTRODUÇÃO

A demanda global por água fresca continua a crescer. Quase metade da população do mundo agora depende da água subterrânea para beber água e outros consumos. Os recursos hídricos subterrâneos são, no entanto, cada vez mais ameaçados pelos produtos químicos usados para atender às demandas de atividades agrícolas (Lopez et al., 2015).

Aproximadamente 1% dos produtos agroquímicos utilizados no campo não atingem os seus objetivos específicos. Os 99 % restantes podem se mover através dos diferentes compartimentos ambientais e podem ter efeitos indiretos sobre organismos não-alvo expostos a contaminantes (Dornelles e Oliveira, 2015)

Após atingirem o solo, vários processos físicos, químicos e biológicos determinam seu comportamento. A dinâmica dos agrotóxicos é governada pelo processo de adsorção, o qual é responsável pela ligação desses às partículas do solo, influenciando na disponibilidade para os demais processos como transformação, degradação e transporte, seja por volatilização, lixiviação e/ou por escoamento superficial (Martini et al., 2012).

O tomate desempenha papel importante na agricultura brasileira, devido ao consumo da população e a sua importância econômica. Em 2014 foram produzidos cerca de 18 milhões toneladas de hortícolas, sendo que a cultura do tomateiro sozinha equivaleu a quase um quarto do total dessa produção, com de mais de 4 milhões de toneladas de frutos colhidos (AGRIANUAL, 2015). O problema é o excesso de fungicidas que são aplicados erroneamente, como forma de prevenção para doenças como a requeima causada pelo *Oomycota Phytophthora infestans* (Mont.) de Bary.

Além do mais, é importante mencionar a falta de conhecimento da população (principalmente dos agricultores) sobre os danos que essas substâncias podem provocar, além disso são poucos estudos científicos que objetivam identificar as propriedades físico-químicas dos defensivos químicos, bem como a potencialidade de contaminação dos solos e das águas superficiais e subterrâneas (França et al., 2015).

Nos últimos anos, novos produtos têm sido desenvolvidos no Brasil para o controle de doenças, dessa forma considerando a importância do uso de fungicidas para a sustentabilidade da cadeia produtiva e para o meio ambiente, o presente trabalho se justifica pela carência de dados científicos de risco de contaminação dos recursos hídricos em relação às fontes de contaminação provenientes das atividades da agrícolas. É conhecido que o tomate é uma cultura que não existiria se não fossem os fungicidas. Dessa forma é importante ter ciência sobre o risco potencial de contaminação por agrotóxicos de uma forma mais econômica e vantajosa, sendo que a quantificação destes compostos na água envolve métodos analíticos complexos e caros. Assim é vantajoso à identificação inicial dos mesmos para que sejam providenciados novos trabalhos.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

Para a avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por agrotóxicos, foi utilizado o índice de GUS (Groundwater Ubiquity Score) e o GSI (Groundwater Screening Index). O GUS (Índice de Vulnerabilidade de Águas Subterrâneas) indica o potencial de lixiviação, a partir de dados físicos e químicos, tais como: coeficiente de adsorção à matéria orgânica no solo (K_{oc}) e meia-vida ($t_{1/2}$) do produto no solo. O cálculo do índice de GUS, sugerido por Gustafson (1989) citado por Milhome et al. (2009), é realizado através da aplicação da equação 1.

$$GUS = \log(t_{1/2}) \times [4 - \log(K_{oc})] \quad (1)$$

em que,

GUS - Groundwater Ubiquity Score;

$t_{1/2}$ - tempo de meia vida, dias;

k_{oc} - coeficiente de partição entre carbono orgânico e água do solo, mL g⁻¹.

De acordo com Milhome et. al. (2009) uma vez identificado esse índice, os defensivos agrícolas são classificados de acordo com sua tendência a lixiviação ao domínio subterrâneo, de acordo com os seguinte intervalos:

- GUS < 1,8: não sofre lixiviação (NL);
- 1,8 < GUS < 2,8: faixa de transição (T);
- GUS > 2,8: provável lixiviação (PL).

A solubilidade em água é uma propriedade importante para os processos ambientais, pois atua no comportamento, transporte e destino desses compostos, indicando a tendência do pesticida em ser carregado superficialmente no solo atingindo águas superficiais. No entanto, este não é o único parâmetro para prever a percolação, devendo ser analisado em conjunto com outras propriedades (Silva e Fay, 2004)

Com o coeficiente de adsorção (K_{oc}) é possível prever a tendência do pesticida a ficar adsorvido na matéria orgânica no solo. Moléculas altamente solúveis tendem apresentar valores de K_{oc} relativamente baixos (menores que $150 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), podendo ser mais rapidamente biodegradados no solo e na água.

O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) relaciona as propriedades hidrofílicas e lipofílicas, demonstrando a tendência à bioconcentração destes compostos, sendo um fator importante na avaliação de riscos, pois em conjunto com os dados de degradação, o potencial de acumulação pode ser usado na identificação dos pesticidas que podem ser transportados via cadeia alimentar.

O tempo de meia vida ($t_{1/2}$) é um critério usado para determinar os efeitos ambientais relacionados à volatilização, potencial de lixiviação e características de degradação de vários compostos químicos.

O índice GSI (Groundwater Screening Index) (Bishop, 1986) reflete as relações com as propriedades químicas que foram discutidas anteriormente: solubilidade, coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e tempo de meia vida. O índice de triagem águas subterrâneas indica uma tendência e útil para selecionar as substâncias que terão predisposição a contaminação das águas subterrâneas.

$$GSI = \ln \left[\frac{\left(S \times t_{\frac{1}{2}} \right)}{k_{ow}} \right] \quad (2)$$

em que,

GSI – Groundwater Screening Index;

S – Solubilidade, mgL^{-1} ;

$T_{1/2}$ – tempo de meia vida, dias;

K_{ow} – coeficiente de partição entre o octanol e solução de água, mL g^{-1} .

Uma vez calculado o índice, os resultados podem ser classificados de acordo com sua tendência a contaminação ao domínio subterrâneo, de acordo com os seguintes intervalos:

GSI < 1: contaminação improvável;

1 < GSI < 3: possível contaminação;

GSI > 3: contaminação provável;

GSI > 5: contaminante deve ser tratado com especial consideração.

As informações sobre os principais defensivos agrícolas utilizados pelos tomaticultores foram obtidas no Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (Agrofit), que é um banco de informações sobre os produtos agrotóxicos e afins registrados no Ministério da Agricultura. Foram selecionados 24 ingredientes ativos dos 56 registrados no Ministério da Agricultura (AGROFIT, 2016). O Agrofit permite a realização de pesquisas importantes para o controle de pragas na agricultura brasileira. As características e propriedades físico-químicas dos defensivos agrícolas estudados estão na tabela 1, foram obtidos do banco de dados Pesticide Properties Database (PPDB). O PPDB é um banco de dados que contém informações sobre as propriedades químicas, físicas, relacionadas a saúde humana e ecotoxicológicas. Ele foi desenvolvido pela Unidade de Agricultura e Meio Ambiente Research (AERU) na Universidade de Hertfordshire em Hatfield na Inglaterra.

Tabela 1. Propriedades químicas dos ingredientes ativos dos inseticidas

Nome Comum	Grupo Químico	S (mg L ⁻¹)	K _{oc} (mL g ⁻¹)	(K _{ow})	t _{1/2} (dias)
anilazine	Triazinilanilina	8	2000	0,00105	1
azoxystrobin	Estrobilurina	6,7	589	0,0316	78
benalaxyl	Acilalaninato	28,6	4998	0,00347	49
bromuconazole	Triazol	48,3	872	0,00174	190
captan	dicarboximida	5,2	200	0,0316	0,8
sulphur (enxofre)	inorgânico	0,0063	1950	1,7	30
famoxadone	oxazolidinadiona	0,059	3847	4,5E-05	41,1
fluazinam	fenilpiridinilamina	0,135	16430	0,00011	11
iprodione	dicarboximida	6,8	700	0,001	36,2
iprovalicarb	carbamato	17,8	106	0,00158	15,5
mancozeb	alquilenobis(ditiocarbamato)	6,2	998	0,214	0,1
maneb	alquilenobis(ditiocarbamato)	178	2000	0,355	1
metam-sodium	isotiocianato de metila (precursor de)	578290	17,8	0,00123	7
metconazole	Triazol	30,4		0,00708	84
metiram	alquilenobis(ditiocarbamato)	2	500000	0,571	1
pyraclostrobin	estrobilurina	1,9	9304	0,00977	32
pyrimethanil	anilopirimidina	121		0,0692	55
procymidone	dicarboximida	2,46	378	0,002	7

prochloraz	imidazolilcarboxamida	26,5	500	0,00316	120
propiconazole	Triazol	150	1086	0,00525	214
propineb	alquilenobis(ditiocarbamato)	10		0,55	3
quintozene	cloroaromático	0,44	4498	0,00029	210
copper sulphate	inorgânico	3,42		2,75	10000
zoxamide	benzamida	0,681	1224	0,00575	60

Fonte: (PPDB, 2016)

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados na tabela 2 os resultados da avaliação de risco de poluição da água subterrânea por fungicidas. Dos 24 ingredientes ativos estudados para o índice GUS 70 % não sofrem lixiviação e 30 % estão na faixa de transição. Em relação ao índice GSI 41,7 % devem receber tratamento especial, 37,2 % podem promover uma possível contaminação e 20,8 % impossível contaminação.

Nota-se na referida tabela, que alguns dados não estão disponíveis uma vez que não foram encontrados no banco de dados consultado, como o coeficiente de partição carbono orgânico (K_{oc}) dos fungicidas bromuconazole (triazol), metconazole (triazol), propineb (alquilenobis) e zoxamide (benzamida). Nenhum fungicida foi classificado com provável lixiviação para o GUS.

Tabela 2. Valores Groundwater Ubiquity Score (GUS) e (Groundwater Screening Index) GSI

Nome Comum	GUS cal.	Interpretação	GSI cal.	Interpretação
anilazine	0,00	NL	0,99	CI
azoxystrobin	2,33	T	5,85	TE
benalaxyl	0,51	NL	6,35	TE
bromuconazole	-	-	8,11	TE
captan	-0,16	NL	1,02	PC
sulphur (enxofre)	1,05	NL	-0,20	CI
famoxadone	0,67	NL	-0,58	CI
fluazinam	-0,22	NL	-0,98	CI
iprodone	1,80	T	4,41	PC
iprovalicarb	2,35	T	4,59	PC
rmancozeb	-1,00	NL	-0,08	CI
maneb	0,00	NL	5,98	TE
metam-sodium	2,32	T	14,15	TE
metconazole	-	-	7,08	TE
metiram	0,00	NL	2,11	PC
pyraclostrobin	0,05	NL	3,41	PC
pyrimethanil	-	-	8,65	TE
procymidone	1,20	NL	1,85	PC
prochloraz	2,71	T	7,15	TE
propiconazole	2,25	T	9,55	TE
propineb	-	-L	4,75	PC
quintozene	0,81	NL	3,26	PC

copper sulphate	-	-	11,26	TE
zoxamide	1,62	NL	2,90	PC

NL - não sofre lixiviação; T - faixa de transição; L - provável lixiviação; CI - contaminação improvável; PC - possível contaminação e TE - contaminante deve ser tratado com especial consideração.

Em relação ao índice GSI, os fungicidas que devem receber especial tratamento são: azoxystrobin (estrobilurina), benalaxyl (acilalaninato), bromuconazole (triazol), maneb (alquilenobis), metam-sodium (isotiocianato de metila), metconazole (triazol), pyrimethanil (anilinopirimidina), prochloraz (imidazolilcarboxamida), propiconazole (triazol) e copper sulfate (inorgânico).

Essa diferença nos resultados encontrados pode ser explicada pela consideração do coeficiente de partição entre o água/octanol (K_{ow}) no índice GSI quando comparado ao GUS, que considera $t \frac{1}{2}$ solo e K_{oc} . Os resultados do índice GSI demonstram que a contaminação das águas subterrâneas está positivamente associada com solubilidade em água e inversamente associado com coeficiente de partição água / octanol.

Em relação ao índice GUS, o valor de K_{oc} indica o potencial de mobilidade do ingrediente ativo no solo e o valor da meia-vida revela a estabilidade do composto sob determinadas condições. Quando os pesticidas possuem um valor de K_{oc} abaixo de 50 são considerados de alta mobilidade; no intervalo de 150-500 são moderadamente móveis e, acima de 2.000, possuem baixa mobilidade no solo (Barceló e Hennion, 1997).

Dos fungicidas estudados apenas o metam-sodium (isotiocianato de metila) apresenta K_{oc} menor que 50 mg L^{-1} . Ele é comercializado com o nome de BUNEMA 330 CS, é um fumigante de solo usado em pré-plantio; tem ação Fungicida, Nematicida e Herbicida. É indicado para o controle de fungos de solo, nematoides e plantas daninhas que causam danos às culturas de batata, cenoura, crisântemos, fumo, morango e tomate. Apresenta também ação Formicida sendo usado no controle de saúvas cortadeiras (ADAPAR, 2016).

Dessa forma, devido ao grande número de princípios ativos utilizados na cultura do tomate, e análises caras para detectar pequenas concentrações consideradas de nocivas para a saúde humana. O uso de índices de avaliação do potencial de lixiviação de fungicidas podem ser utilizados para determinar o potencial de mobilidade desses e a possibilidade de contaminação das águas subterrâneas, assim como fornecer subsídios para planejamento e implantação de políticas públicas pelos órgãos governamentais.

4 - CONCLUSÕES

Dos 24 ingredientes ativos estudados para o índice GUS 70 % não sofre lixiviação e 30 % estão na faixa de transição. Em relação ao índice GSI 41,7 % devem receber tratamento especial, 37,2 % podem promover uma possível contaminação e 20,8 % impossível contaminação.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAPAR, Agência de Defesa Agropecuária do Paraná. Disponível em: http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Fungicidas/bunema330cs_.pdf Acesso em 10 de Junho de 2016.

AGRIANUAL. AGRIANUAL 2015: Anuário da agricultura brasileira. São Paulo: FNP Consultoria, 2015.472 p.

AGROFIT Agrofit: Sistema de agrotóxicos fitossanitários. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 30 de maio 2016.

BISHOP, K.C. 1986. Industry's perspective on agricultural chemicals in water supply and drainage. In: Proceedings "Toxic Substances in Agricultural Water Supply and Drainage". U.S. Committee on Irrigation and Drainage.

DORNELLES, M.F. & OLIVEIRA, G.T. Toxicity of atrazine, glyphosate, and quinclorac in bullfrog tadpoles exposed to concentrations below legal limits Environ Sci Pollut Res DOI 10.1007/s11356-015-5388-4 2015

FRANÇA, M.M.; REBOUÇAS, L.M.; ROSENDO, M.C.A.; FERREIRA, D.A.; BARBOSA SILVA, W.M.B.; SOUSA, F.W. Estudo do nível de contaminação de águas superficiais e Subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura no condomínio de irrigação do realejo em Crateús-CE. Revista Interfaces da Saúde · ISSN 2358-517X· ano 2 · nº1 · Jun. · p. 18-31 · 2015

LOPEZ, B.; OLLIVIER, P.; TOGOLA, A.; BARAN, N.; GHESTEM, J.P. Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants Science of the Total Environment 518–519 (2015) 562–573

MARTINI, L. F. D.; CALDAS, S.S.; BOLZAN, C.M.; CAS BUNDT, A.; PRIME, E.G.; AVILA, L.A. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. *Ciência Rural*, v.42, n.10, out, 2012.

MILHOME, M.A.L.; SOUSA, D.O.B.; LIMA, F.A.P.; NASCIMENTO, R.P. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. *Eng Sanit Ambient* | v.14 n.3 | jul/set 2009 | 363-372

PPDB, 2016. PPDB, 2016. Pesticide Properties Database. University of Hertfordshire. Disponível em : < <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/205.htm>>. Acesso em: 08 de maio 2016.

SILVA, C.M.M.S.; FAY, E.F.; *Agrotóxicos Aspectos Gerais: Agrotóxicos e Ambiente*, Embrapa: Brasília, 2004. Disponível em: http://livraria.sct.embrapa.br/liv_resumos/pdf/00075610.pdf> Acesso em: 10 de maio 2016.