

CÓDIGO 218: OCORRÊNCIA E AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL DOS PESTICIDAS MAIS VENDIDOS NO BRASIL.

Emília Marques Brovini⁽¹⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista formada pela Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Mestre em Biodiversidade e Conservação da Natureza pela mesma instituição. Doutoranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

Mariana de Oliveira⁽²⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade do Estado de Minas Gerais (UEMG). Mestranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

Renata de Oliveira Pereira⁽³⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa (UFV). Mestre em Engenharia Civil pela mesma instituição. Doutora em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo (USP). Professora Efetiva da UFJF.

Maria Elvira Poleti Martucci⁽⁴⁾

Graduação em Farmácia pela Universidade Federal de Alfenas. Mestre e Doutora em Ciências Farmacêuticas pela USP. Professora Adjunta do Departamento de Farmácia da UFOP.

Sérgio Francisco de Aquino⁽⁵⁾

Bacharel/licenciado em Química pela UFV. Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela USP. Doutor em Engenharia Química pela *Imperial College London*. Professor Titular da UFOP.

Endereço⁽¹⁾: Rua Onze - Bauxita – Ouro Preto – Minas Gerais - CEP: 35402-148 - Brasil- Tel: +55 (32) 98455-5383 - e-mail: emilia.brovini@engenharia.ufjf.br.

RESUMO

O manejo agrícola atual e a necessidade de atingir altos índices de produção exigem ampla utilização de pesticidas. Quando utilizados em excesso, de forma inadequada ou sob certas condições ambientais, os pesticidas podem atingir o ambiente aquático por diferentes meios, ocasionando efeitos adversos aos organismos e à saúde humana. Neste sentido, é importante que os riscos associados à presença de pesticidas em água sejam avaliados. O presente trabalho tem como objetivo realizar uma avaliação de risco ambiental individual para os 5 pesticidas mais vendidos no Brasil, em águas doces superficiais. Os pesticidas selecionados foram baseados na venda acumulada do ingrediente ativo entre os anos de 2009 e 2019 no Brasil e na sua presença em águas superficiais, no período de 2019 a 2021. A avaliação de risco ambiental foi baseada na concentração ambiental do pesticida encontrada em águas superficiais brasileiras e na concentração sem efeito previsto em três espécies contemplando três níveis tróficos diferentes (*Raphidocelis subcapitata*, *Daphnia magna* e *Oncorhynchus mykiss*). Os pesticidas estudados nesse trabalho foram o glifosato, 2,4 D, atrazina, mancozebe e metamidofós. A maior concentração mediana encontrada em águas superficiais brasileiras foi do glifosato + AMPA (50 µg/L) e mancozebe (50 µg/L), seguido pelo metamidofós (5 µg/L), 2,4D + 2,4,5 T (1 µg/L) e atrazina (0.05 µg/L). Mancozebe e metamidofós contribuíram para as maiores porcentagens de municípios classificados em alto risco (51%), seguidos pela atrazina (19%) e 2,4D + 2,4,5 T (3%). Nenhum município foi classificado como de alto risco ambiental quanto à presença do herbicida glifosato + AMPA. Por fim, a porcentagem de municípios classificados como de baixo risco foi de 64%, 64%, 51%, 34% e 7% para os pesticidas glifosato + AMPA, 2,4D + 2,4,5 T, atrazina, mancozebe e metamidofós, respectivamente. É importante que se tenha bancos de dados de monitoramento mais abrangentes no Brasil, além de estudos para verificar/confirmar os locais mais propensos à contaminação desses pesticidas, e considerar esforços para diminuição desses impactos. Concomitante ao monitoramento, sugere-se a realização da avaliação de risco ambiental utilizando outras metodologias, incluindo a mistura de pesticidas, uma vez que é possível prever os locais mais contaminados e direcionar esforços de prevenção e mitigação dessas áreas por meio dos estudos de impacto ambiental.

PALAVRAS-CHAVE: Prática agrícola, Avaliação de risco, Bacia hidrográfica, Poluição hídrica, Pesticidas.

INTRODUÇÃO

A atividade agrícola é um importante pilar da economia brasileira, seus produtos possuem grande destaque no cenário internacional, sendo o Brasil um dos maiores exportadores mundiais de commodities agrícolas (Embrapa, 2021). Apesar do país possuir grande disponibilidade de terras e condições climáticas favoráveis à prática da agricultura, o modo agrícola adotado atualmente e a necessidade de atingir altos índices de produção exigem ampla utilização de pesticidas (Camargo et al., 2017).

Quando utilizados em excesso, de forma inadequada ou sob certas condições ambientais, os pesticidas podem atingir o ambiente aquático por diferentes meios, e podem ocasionar efeitos adversos aos organismos e à saúde humana (Xu et al., 2020). Por exemplo, em águas doces superficiais na China, 13 pesticidas estavam em alto risco ambiental (até 44.8%) e as algas verdes foram os organismos mais ameaçados. Para peixes e crustáceos, os principais contribuintes de risco foram os pesticidas da família dos triazóis e dos carbamatos, respectivamente. O estudo sugere um controle rígido desses pesticidas com vistas à recuperação local e prevenção de organismos aquáticos em relação à sobrevivência da população (Xu et al., 2020).

Neste sentido, é importante que os riscos associados à presença de pesticidas em água sejam avaliados. Diversas metodologias podem ser utilizadas em estudos de avaliação de risco, levando sempre em consideração a exposição e o perigo associado às diferentes substâncias (Boivin e Poulsen, 2017). A avaliação de risco com base na concentração ambiental (CA) e na concentração sem efeito previsto (CSEP) é uma abordagem amplamente aceita (Brovini et al., 2021). As informações geradas neste estudo são fundamentais para subsidiar decisões relativas à regulamentação de pesticidas, e fornecer informações sobre sua ocorrência em águas superficiais brasileiras.

OBJETIVO

Realizar uma avaliação de risco ambiental individual para os 5 pesticidas mais vendidos no Brasil, em águas doces superficiais.

METODOLOGIA UTILIZADA

CRITÉRIO PARA SELEÇÃO DOS PESTICIDAS

Os critérios para seleção dos pesticidas foram baseados na venda acumulada do ingrediente ativo entre os anos de 2009 e 2019 no Brasil (IBAMA, 2020), e na sua presença em águas superficiais, conforme base de dados disponibilizada pelo SISAGUA (<http://www.dados.gov.br/>) no período de 2019 a 2021.

Para garantir a qualidade dos dados de ocorrência dos 5 pesticidas nas águas utilizadas como fonte de captação das ETAs brasileiras, não foram considerados valores de limites de detecção (LD) ou limites de quantificação (LQ) ausentes ou nulos. Além disso, apenas concentrações obtidas em águas superficiais foram utilizadas, ou seja, concentrações de pesticidas em águas subterrâneas não foram consideradas neste estudo. Os dados censurados (valores inferiores ao LQ) representavam mais de 75% da base de dados do SISAGUA. Nesse caso, as avaliações de risco foram realizadas apenas com dados quantificados que representavam cerca de ¼ do banco de dados. Na plataforma do SISAGUA, as concentrações de glifosato estão apresentadas junto ao AMPA (seu principal metabólito) e a do 2,4D junto a 2,4,5 T.

AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL

As análises foram realizadas por município, e a concentração informada foi utilizada como CA, pois o número de dados quantificados não foi suficiente para calcular com base nos percentis 90 ou 95. Os valores de CA's foram divididos pela CSEP para gerar o quociente de risco (QR), que é a razão entre exposição e toxicidade.

Neste estudo, as CSEP's foram calculadas dividindo-se a menor concentração de efeito não observado (CENO) por um fator de avaliação (FA). O FA é usado para estender uma estimativa entre espécies para um ecossistema inteiro (Brovini et al., 2021). Os valores de FA variam de acordo com os dados ecotoxicológicos disponíveis: FA de 10 é usado quando três CENO de longo prazo estão disponíveis representando três níveis tróficos; FA de 50 quando dois CENO estão disponíveis representando dois níveis tróficos; FA de 100 quando um CENO está disponível (*Daphnia* ou peixe); e FA de 1000 quando pelo menos um estudo de curto prazo, definindo a concentração letal a 50% dos organismos (LC_{50}) está disponível em cada um dos três níveis tróficos (IHCP, 2003; usado no segundo cenário). Os valores de CENO e LC_{50} foram obtidos do banco de dados US EPA ECOTOX (<https://cfpub.epa.gov/ecotox/index.cfm>). Os desfechos toxicológicos (*endpoints*) mais sensíveis para cada pesticida foram considerados para apenas três espécies de três níveis tróficos diferentes (*Raphidocelis subcapitata*, *Daphnia magna* e *Oncorhynchus mykiss*).

Os QR's foram então classificados como de baixo risco se os resultados fossem inferiores a 0,1; risco moderado se entre 0,1 e 1 e alto risco quando superior a 1 (Iturburu et al., 2019).

RESULTADOS OBTIDOS OU ESPERADOS

Os pesticidas glifosato, 2,4D, atrazina, mancozebe e acefato foram os mais vendidos no Brasil entre os anos de 2009 e 2019 (Tabela 1). No entanto, para o acefato não há dados de monitoramento em águas brasileiras no período de 2019 a 2021, já que ele não fazia parte dos padrões de qualidade estabelecidos na Portaria 2914/2011 e, portanto, não era monitorado pelos prestadores de serviço que alimentavam a plataforma do SISAGUA. Na referida Portaria apenas o seu metabólito principal – metamidofós – era listado e, por isso, ele foi considerado neste estudo.

Tabela 1: Vendas acumuladas dos cinco pesticidas mais comercializados no Brasil entre os anos de 2009 e 2019. Fonte: IBAMA, 2020.

PESTICIDAS	NOME DE REGISTRO	FAMÍLIA	VENDAS (TON)	POSIÇÃO
Glifosato	1071-83-6	Organofosforado	1905331	1º
2,4 D	94-75-7	Ácido ariloxialcanóico	420618	2º
Atrazina	1912-24-9	Triazina	235417	3º
Mancozebe	80 18-01-7	Carbamato	220961	4º
Acefato	30560-19-1	Organofosforado	204520	5º

Dentre os cinco pesticidas considerados, o maior valor de concentração reportado em águas doces no Brasil foi do glifosato + AMPA (500 $\mu\text{g/L}$), seguido pelo mancozebe (180 $\mu\text{g/L}$), metamidofós (100 $\mu\text{g/L}$), 2,4D + 2,4,5 T (30 $\mu\text{g/L}$) e atrazina (3.3 $\mu\text{g/L}$). A maior concentração mediana foi do glifosato + AMPA (50 $\mu\text{g/L}$) e mancozebe (50 $\mu\text{g/L}$), seguido pelo metamidofós (5 $\mu\text{g/L}$), 2,4D + 2,4,5 T (1 $\mu\text{g/L}$) e atrazina (0.05 $\mu\text{g/L}$), conforme apresentado na Figura 1.

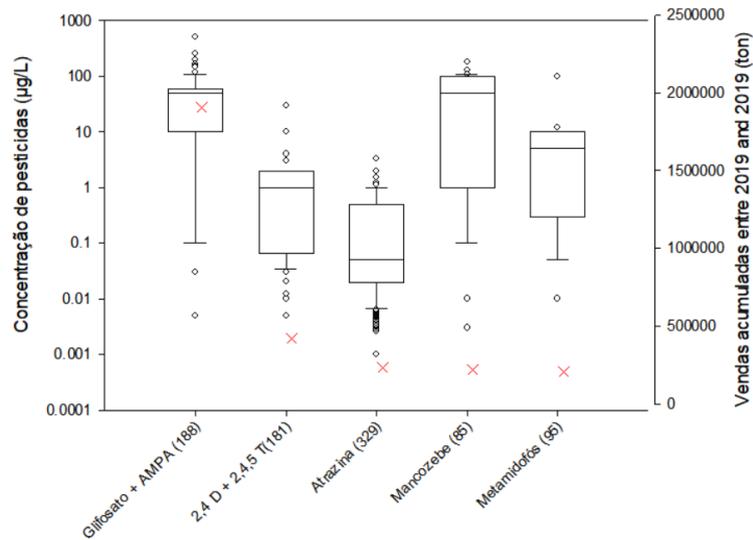


Figura 1: Variação das concentrações dos cinco pesticidas mais vendidos no Brasil em águas superficiais. O número entre parênteses indica o número de dados analisados por pesticida. Pontos pretos correspondem a outliers. O “X” representa o quantitativo de vendas - eixo secundário). Fonte: Ministério da Saúde, 2020 e IBAMA, 2020.

Em relação à análise de risco, o número amostral por município variou entre 1 e 29 para o glifosato, 1 e 31 para 2,4 D, 1 e 27 para atrazina, 1 e 16 para o mancozebe e 1 e 16 para o metamidofós. Mancozebe e metamidofós contribuíram para as maiores porcentagens de municípios classificados em alto risco (51%), seguidos pela atrazina (19%) e 2,4D + 2,4,5 T (3%). Nenhum município foi classificado como de alto risco ambiental quanto à presença do herbicida glifosato + AMPA. Por fim, a porcentagem de municípios classificados como de baixo risco foi de 64%, 64%, 51%, 34% e 7% para os pesticidas glifosato + AMPA, 2,4D + 2,4,5 T, atrazina, mancozebe e metamidofós, respectivamente (Figura 2).

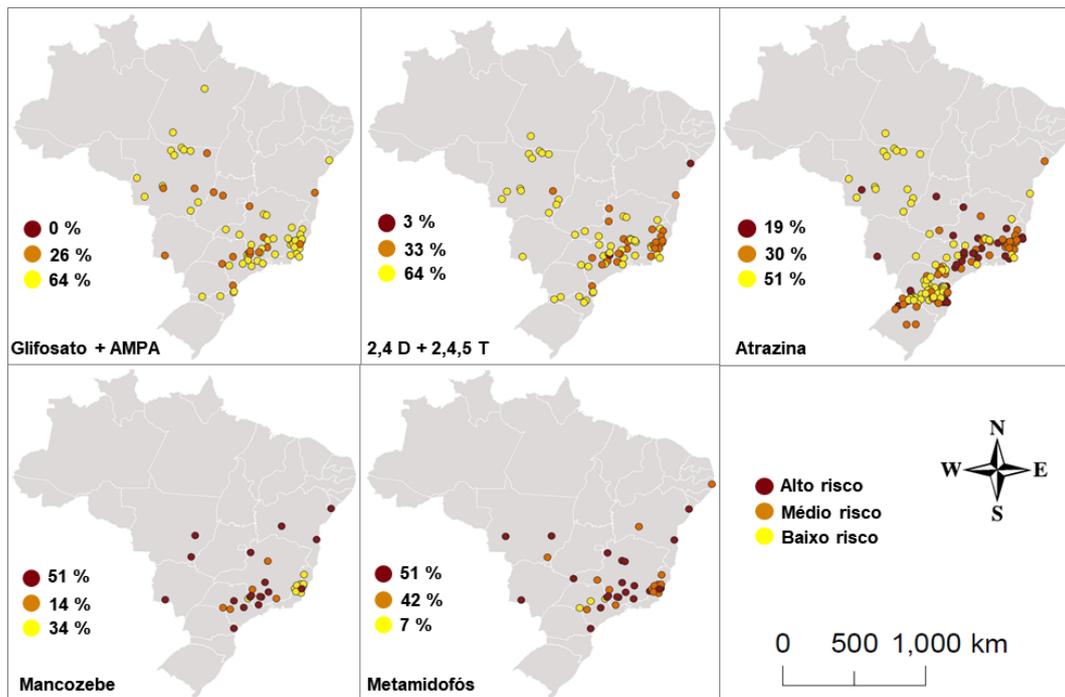


Figura 2: Mapas de risco individual para os 5 pesticidas em águas doces superficiais no Brasil. Os mapas estão distribuídos da maior para menor venda. Fonte: autoria própria.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A maior concentração de glifosato + AMPA foi encontrada em uma cidade no estado do Espírito Santo, no sudeste do Brasil. Nessa região, as principais culturas são soja, cana-de-açúcar, café e laranja, que recebem grandes aplicações de glifosato (IBAMA, 2019). Apesar de ter tempo de meia-vida (DT_{50}) de 15 dias em água, e ser rapidamente hidrolisado em AMPA, as concentrações de glifosato observadas possivelmente estão relacionadas ao seu uso intenso e sua alta solubilidade em água (10500 mg/L a 20°C; <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac>).

Em relação ao 2,4D, percebe-se que culturas tratadas com esta substância são encontradas em todo o país, embora o centro-oeste brasileiro se destaque como a região que mais utiliza o agrotóxico (IBAMA, 2019), apesar de apenas um município da região apresentar médio risco.

A atrazina apresenta baixo coeficiente de adsorção no solo (Koc) (93 mL/g), solubilidade moderada em água (35 mg/L) e DT_{50} moderado no solo (75 dias) e na água (30 dias), propriedades que contribuem para a sua detecção em matrizes aquosas (Lerch et al., 2018). O uso de atrazina foi maior na região centro-oeste, onde é aplicado principalmente nas lavouras de soja e milho (IBAMA, 2019). O fungicida mancozebe tem solubilidade média em água (6,2 mg/L), DT_{50} baixo (1,3 dias na água e 0,05 dias no solo) e um moderado Koc no solo de 998 mL/g, mas ainda assim concentrações foram detectadas em água, o que condiz com as elevadas vendas.

O metamidofós foi proibido no Brasil em 2011 devido a sua alta toxicidade, apresentando características neurotóxicas, imunotóxicas e toxicidade sobre o sistema endócrino, reprodutor e desenvolvimento embrionário (Chang et al., 2019). Adicionalmente, Kumar et al. (2015) destaca a toxicidade do metamidofós para insetos, plantas e animais. Isso provavelmente contribuiu para as elevadas porcentagens de risco alto (51%) e moderado (42%) nos municípios brasileiros. A mesma análise pode ser feita para o mancozebe. Em relação às características ambientais, o metamidofós apresenta baixa tendência à adsorção ($K_{oc} = 5$ mL/g) e DT_{50} moderada no solo (30 dias) e na água (5 dias). Portanto, as elevadas vendas do pesticida provavelmente são a principal justificativa para as concentrações encontradas.

A avaliação de risco para 2,4D e atrazina foi semelhante a um estudo anterior (Brovini et al. 2021), que mostra que 65% e 72% dos estados brasileiros estavam em médio/alto risco ambiental, respectivamente. Em relação ao glifosato, os estudos realizados anteriormente indicaram um alto risco de glifosato em ecossistemas de água doce brasileiros (94% dos estados brasileiros; Brovini et al. 2021). Esse estudo se difere do anterior em relação ao período avaliado e ao cálculo da avaliação de risco.

CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

Do total de dados analisados por esse estudo e reportados na plataforma SISAGUA do Ministério da Saúde, 711 cidades no Brasil foram monitoradas (12.8% das cidades; de um total de 5568 municípios). Das 711 cidades, 630 obtiveram dados censurados e 153 dados quantificados (21.5% do total de cidades monitoradas). Do total de dados quantificados, 50 cidades foram classificadas como de alto risco ambiental em relação a um dos 5 pesticidas analisados, o que representou 32.7% do total de dados quantificados. Além disso, dos cinco pesticidas analisados por esse estudo, o metamidofós apresentou risco 'alto+moderado' em uma maior porcentagem de municípios brasileiros (93%), seguido pelo mancozebe (65%). Glifosato + AMPA, 2,4D + 2,4,5T e atrazina apresentaram baixo risco para mais da metade dos municípios analisados.

É importante que se tenha bancos de dados de monitoramento mais abrangentes no Brasil, principalmente com um número amostral considerável para as análises de risco, além de estudos para verificar/confirmar os locais mais propensos à contaminação desses pesticidas, e considerar esforços para diminuição desses impactos. Além do monitoramento desses pesticidas em água, sugere-se a realização da avaliação de risco ambiental utilizando outras metodologias, incluindo a mistura de pesticidas, uma vez que por meio dos estudos de impacto ambiental é possível prever os locais mais contaminados e direcionar esforços de prevenção e mitigação dessas áreas, tais como monitoramento frequente, gestão do uso de pesticidas na bacia hidrográfica e tecnologias de remediação específicas para o pesticida encontrado.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela concessão das bolsas de pesquisa e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) pelo auxílio financeiro para a apresentação do projeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Boivin, A., & Poulsen, V. (2017). Environmental risk assessment of pesticides: state of the art and prospective improvement from science. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(8), 6889–6894. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8289-2>
2. Brasil. Ministério da Saúde. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília. 7 de maio de 2021.
3. Brovini, E. M., de Deus, B. C. T., Vilas-Boas, J. A., Quadra, G. R., Carvalho, L., Mendonça, R. F., Cardoso, S. J. (2021). Three-bestseller pesticides in Brazil: Freshwater concentrations and potential environmental risks. *Science of The Total Environment*, 771, 14475
4. Camargo, F. A. O., Silva, L. S., Merten, G. H., Carlos, F. S., Baveye, P. C., & Triplett, E. W. (2017). *Brazilian Agriculture in Perspective* (pp. 53–114).
5. Chang, A. S., Montesano, M. A., Barr, D. B., Thomas, J., and Geller, R. J. (2009). Urinary elimination kinetics of acephate and its metabolite, methamidophos, in urine after acute ingestion. *J. Med. Toxicol.* 5, 68–72.
6. Embrapa. (2021). Brasil é o quarto maior produtor de grãos e o maior exportador de carne bovina do mundo, diz estudo. <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/62619259/brasil-e-o-quarto-maior-produtor-de-graos-e-o-maior-exportador-de-carne-bovina-do-mundo-diz-estudo>
7. IBAMA, 2020 - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Relatórios de comercialização de agrotóxicos. 2019. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/relatorios/quimicos-e-biologicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>.
8. Kumar, V., Upadhyay, N., Kumar, V., & Sharma, S. (2015). A review on sample preparation and chromatographic determination of acephate and methamidophos in different samples. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(5), 624-631.
9. Lerch, R. N., Groves, C. G., Polk, J. S., Miller, B. V., & Shelley, J. (2018). Atrazine transport through a soil–Epikarst system. *Journal of environmental quality*, 47(5), 1205-1213.
10. US EPA (2021). United States Environmental Protection Agency. ProUCL Software. <https://www.epa.gov/land-research/proucl-software>. Access 25 March 2022.
11. Xu, L., Granger, C., Dong, H., Mao, Y., Duan, S., Li, J., & Qiang, Z. (2020). Occurrences of 29 pesticides in the Huangpu River, China: Highest ecological risk identified in Shanghai metropolitan area. *Chemosphere*, 251, 126411. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126411>