

XIX CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

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

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

Resumo - A preocupação com a contaminação de sistemas aquáticos subterrâneos por pesticidas tem crescido no meio científico. Esta pesquisa tem como objetivo avaliar o potencial de contaminação de águas subterrâneas pela atividade de bataticultura irrigada. A análise foi realizada mediante avaliação dos índice GUS e GSI. Esses critérios baseiam-se em propriedades físico-químicas dos princípios ativos de cada fungicida. Neste estudo, foram avaliados os principais produtos aplicados na cultura da batata irrigada, por meio de levantamento realizado no banco de informações sobre os fungicidas registrados no Ministério da Agricultura. Dos 24 ingredientes ativos estudados para o índice GUS 75 % não sofre lixiviação, 20,8 % estão na faixa de transição e apenas 4,2 % podem lixiviar. Em relação ao índice GSI 34,8 % devem receber tratamento especial, 43,5 % podem promover uma possível contaminação e 21,7 % impossível contaminação.

Abstract - The concern about the contamination of underground water systems for pesticides has increased in the scientific community. This paper aims to evaluate the potential for contamination of groundwater by irrigated potato activity. The analysis was performed by evaluation of GUS and GSI index. The criteria are based on physico-chemical properties of the active ingredients of each fungicide. In this study, we evaluated the main products applied at potato crop through a survey conducted based at data information on the fungicides registered by the Ministry of Agriculture of Brazil. 24 active ingredients studied for 75% GUS index does not leach, 20.8% are in the transition range and only 4.2% can leach. Regarding the GSI, 34.8% should receive special attention, 43.5% can promote a possible contamination and 21.7% impossible contamination.

Palavras-Chave: lixiviação, batata, irrigada

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: mayragefor@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

1 - INTRODUÇÃO

A batata (*Solanum tuberosum* L.) é a quarta cultura em ordem de importância agrícola no mundo, depois do trigo, arroz e milho, sendo um dos principais alimentos da humanidade, representa um dos produtos vegetais frescos de maior preferência na dieta da população brasileira (Cunha et al., 2010).

A irrigação na cultura da batata vem sendo realizada tradicionalmente por aspersão (Cunha et al., 2010). Entretanto, determinados aspectos essenciais a sustentabilidade da atividade agrícola irrigada não estão sendo considerados. Um deles está relacionado à sanidade da cultura pois, o molhamento das folhas provocada pela aspersão favorece a maior incidência de doenças de folha (Grimm et al., 2011). Dessa forma, as aplicações de defensivos agrícolas podem ser excessivas por serem realizadas de forma empírica, sem considerar a interação entre fatores biológicos do ciclo de vida do patógeno e as condições meteorológicas, podendo contaminar o meio ambiente.

A contaminação por defensivos agrícolas pode ocorrer em um lugar específico como também no entorno da região de aplicação. Dependendo das características, os defensivos agrícolas podem permanecer em diferentes sistemas ambientais, tais como atmosfera, solo, água de superfície e subterrânea. Através das suas propriedades físico-químicas, pode-se estimar seu comportamento no meio ambiente, desde a aplicação até o destino final, assim como as interações com o solo e o transporte, quando dissolvidos em água ou associados ao sedimento (Cabrera et al., 2008).

Devido a ampla utilização de agrotóxicos associada à falta de conhecimento sobre seus impactos ao meio ambiente, principalmente a águas subterrâneas, é necessário o estudo da análise de risco de contaminação das águas subterrâneas. Uma alternativa é a utilização do índice GUS (Groundwater Ubiquity Score) Gustafson (1989) citado por Milhome et al. (2009). Este índice permite conhecer o potencial de lixiviação dos agrotóxicos e pode ser utilizado como ferramenta auxiliar para identificação de defensivos agrícolas que carecem de tratamentos especiais de monitoramento ambiental. Outro índice importante é o GSI (Groundwater Screening Index) proposto por (Bishop, 1986), o qual reflete as relações com as propriedades químicas como solubilidade, coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e tempo de meia vida ($t_{1/2}$).

Este trabalho justifica-se pela carência de dados científicos do risco de contaminação dos recursos hídricos em relação às fontes de contaminação provenientes das atividades da bataticultura. Todos esses procedimentos levam em consideração as propriedades físico-químicas dos fungicidas. Além do que uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação por defensivos agrícolas é 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 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

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

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 agrotóxicos 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, podem ser classificados de acordo com sua tendência a contaminação ao domínio subterrâneo, de acordo com os seguintes intervalos:

GSI < 1: contaminação improvável;

$1 < \text{GSI} < 3$: possível contaminação;

GSI > 3: contaminação provável;

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

As informações sobre os principais defensivos agrícolas utilizados pelos bataticultores 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. Os dados sobre as características e propriedades físico-químicas dos defensivos agrícolas estudados (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.

Tabela1. 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) |
|----------------------|---|-------------------------|---------------------------------------|--------------------|-------------------------|
| fentin acetate | organoestânico | 9 | 2236 | 0,00269 | 140 |
| 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 | 0,0000447 | 41,1 |
| Fluazinam | fenilpiridinilamina | 0,135 | 16430 | 0,000107 | 11 |
| Fludioxonil | fenilpirrol | 1,8 | 145600 | 0,000132 | 164 |
| hidróxido de fentina | organoestânico | 1 | 3104 | 0,00269 | 26 |
| iminocadine | guanidina | 6000 | 214453 | - | 105 |
| tris(albesilate) | | | | | |
| iprodone | 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 |
| Metiram | alquilenobis(ditiocarbamato) | 2 | 500000 | 0,571 | 1 |
| pyraclostrobin | estrobilurina | 1,9 | 9304 | 0,00977 | 32 |
| procymidone | dicarboximida | 2,46 | 378 | 0,002 | 7 |
| Quintozene | cloroaromático | 0,44 | 4498 | 0,000288 | 210 |
| thiabendazole | benzimidazol | 30 | 3983 | 0,0245 | 500 |
| thifluzamide | carboxanilida | 7,6 | 734 | 0,000145 | 1145 |
| 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 fungicida. Dos 24 ingredientes ativos estudados para o índice GUS 75 % não sofre lixiviação, 20,8 % estão na faixa de transição e apenas 4,2 % podem lixiviar. Em relação ao índice GSI 34,8 % devem receber tratamento especial, 43,5 % podem promover uma possível contaminação e 21,7 % impossível contaminação.

Nota-se que não está disponível o valor de GSI para iminoctadine tris (albesilate) uma vez que não foi encontrado no banco de dados consultado o coeficiente de partição entre o octanol e solução de água (K_{ow}).

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

| Nome Comum | GUS cal. | Interpretação | GSI cal. | Interpretação |
|-------------------------------|----------|---------------|----------|---------------|
| fentin acetate | 1,40 | NL | 6,19 | TE |
| anilazine | 0,00 | NL | 0,99 | CI |
| azoxystrobin | 2,33 | T | 5,85 | TE |
| benalaxyl | 0,51 | NL | 6,35 | TE |
| bromuconazole | 2,41 | T | 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 |
| Fludioxonil | -2,58 | NL | 4,33 | PC |
| hidróxido de fentina | 0,72 | NL | 2,31 | PC |
| iminoctadine tris(albesilate) | -2,69 | NL | - | - |
| iprodone | 1,80 | T | 4,41 | PC |
| Iprovalicarb | 2,35 | T | 4,59 | PC |
| Mancozeb | -1,00 | NL | -0,08 | CI |
| Maneb | 0,00 | NL | 5,98 | TE |
| metam-sodium | 2,32 | T | 14,15 | TE |
| Metiram | 0,00 | NL | 2,11 | PC |
| pyraclostrobin | 0,05 | NL | 3,41 | PC |
| procymidone | 1,20 | NL | 1,85 | PC |
| Quintozene | 0,81 | NL | 3,26 | PC |
| thiabendazole | 1,08 | NL | 9,14 | TE |
| thifluzamide | 3,47 | L | 7,73 | 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.

Apenas um foi classificado com potencial de lixiviação o thifluzamide (carboxanilida) para o GUS. Em geral, substâncias com elevada solubilidade em água (S_w), baixa adsorção à matéria orgânica no solo (K_{oc}) e alta meia-vida no solo ($t_{1/2}$ solo) atingem mais facilmente o lençol freático (Rebello e Caldas, 2014). Esse fungicida apresenta uma meia de vida de 1145 dias e solubilidade de $7,6 \text{ mg L}^{-1}$.

Em relação ao índice GSI, os fungicidas que devem receber especial tratamento são: fentin acetate (organoestânico), azoxystrobin (estrobilurina), benalaxyl (acilalaninato), bromuconazole (triazol), maneb (alquilenobis(ditiocarbamato)), metam-sodium (isotiocianato de metila), thiabendazole (benzimidazol) e thifluzamide (carboxanilida). Essa aparente contradição pode ser explicada pela consideração do parâmetro coeficiente de partição entre o octanol (K_{ow}) quando comparado ao GUS, que só considera $t \frac{1}{2}$ solo e Koc. 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.

O thifluzamide (carboxanilida) é comercializado como Pulsor® 240 SC é um fungicida sistêmico do grupo das carboxanilidas, o qual possui forte atração eletrolítica e efeitos lipofílicos associados ao anel anilida. Estas propriedades fazem do Pulsor® 240 SC um potente inibidor da enzima succinata desidrogenada, paralisando o Ciclo de Krebs nas células fúngicas e prevenindo a oxidação aeróbica do piruvato pela célula do fungo. Pulsor® 240 SC é um fungicida sistêmico de translocação lenta, com propriedades tanto preventiva quanto curativa (ADAPAR, 2016).

A aplicação dos índices GUS e GSI auxilia a compressão do processo e identificam o potencial de contaminação com a identificação dos produtos que podem causar risco fornecer subsídios para tomadas de decisões mais rápidas e eficientes. Devido à relevância do tema, necessita-se de mais pesquisas para melhor contribuição na orientação de empresários, técnicos e produtores quanto à eficácia de fungicidas, evitando-se a contaminação de águas subterrâneas.

4 - CONCLUSÕES

Dos 24 ingredientes ativos estudados para o índice GUS, 75 % não sofre lixiviação, 20,8 % estão na faixa de transição e apenas 4,2 % podem lixiviar. Em relação ao índice GSI 34,8 % devem receber tratamento especial, 43,5 % podem promover uma possível contaminação e 21,7 % 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/pulsor_240_sc.pdf Acesso em 10 de Junho de 2016.

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.

CABRERA, L.; COSTA, F.P.; PRIMEL, E.G. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 8, 1982-1986, 2008

CUNHA, F.F.; GODOY, A.R.; MUCHALAK, S.M.; LIMA, S.P.; LEAL, A.F.L.; BAILO, F.H.R.; R.A. Produção de cultivares de batata em diferentes sistemas de irrigação. *Biosci Journal*, Uberlândia, v. 30, n. 1, p. 55-64, Jan./Feb. 2014

GRIMM, E.L.; HELDWEIN, A.B.; RADONS, S.Z.; MALDANER, I.C.; TRENTIN, G.; BOSCO, L.C. Produtividade da batata em função da irrigação e do controle químico da requeima. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 15, n. 2, p. 125-130, 2011.

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.

REBELO, R.M.; CALDAS, E.D. Avaliação de risco ambiental de ambientes aquáticos afetados pelo uso de agrotóxicos. *Química Nova*, Vol. 37, No. 7, 1199-1208, 2014. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140165>

SILVA, C.M.M.S.; FAY, E.F.; Agrotóxicos Aspectos Gerais: Agrotóxicos e Ambiente, Embrapa: Brasília, 2004. http://livraria.sct.embrapa.br/liv_resumos/pdf/00075610.pdf