

CONTAMINAÇÃO DO AMBIENTE AQUÁTICO POR PESTICIDAS: VIAS DE CONTAMINAÇÃO E DINÂMICA DOS PESTICIDAS NO AMBIENTE AQUÁTICO

ELIANA FREIRE GASPAR DE CARVALHO DORES *
ERMELINDA MARIA DE-LAMONICA-FREIRE **

Efetuou-se revisão de literatura sobre a contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Procurou-se de forma concisa discutir os fatores que determinam a distribuição, degradação e acumulação dos pesticidas pelos diversos compartimentos do ambiente, e descrever a dinâmica de pesticidas em ambientes aquáticos. Estes fatores foram subdivididos em três grupos: informações sobre o uso do produto, características ambientais do local estudado e propriedades físico-químicas do princípio ativo. Discutiu-se também o uso de modelos matemáticos para simulação de percolação de pesticidas no solo e carreamento superficial. Observou-se que é grande o grau de complexidade envolvido na avaliação dos riscos de contaminação de ambientes aquáticos. No entanto, a presença de pesticidas detectada em águas superficiais e subterrâneas, em diferentes países, mostra a necessidade de se manter o ambiente aquático sob constante vigilância, apesar das dificuldades.

1 INTRODUÇÃO

Os pesticidas ocupam posição singular dentre as substâncias químicas, pois são adicionados intencionalmente ao ambiente para destruir ou controlar algumas formas de vida consideradas indesejáveis, ou seja, as chamadas pestes ou pragas que representam grande problema

* Engenheira Química, M.Sc. em Química Analítica, Doutoranda em Saúde e Ambiente, Instituto de Saúde Coletiva (ISC), Professora do Departamento de Química, Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá, MT.

** Bióloga, Doutora, Professora do Curso de Pós-Graduação em Saúde e Ambiente, ISC, UFMT, Cuiabá, MT.

para a agropecuária tradicional e para a saúde pública. Muitos são os argumentos usados em favor do uso de pesticidas, como por exemplo aumento na produção agrícola, aumento na produção de carne e leite na pecuária, diminuição nas perdas de alimentos armazenados e erradicação de vetores de doenças, entre outros. Entretanto, muitas são as consequências indesejáveis que advém do uso de pesticidas, quer como contaminação ambiental, que em última instância atinge a população em geral, quer em saúde ocupacional.

Dentre as consequências indesejáveis do uso de pesticidas podem ser citadas a presença de resíduos no solo, água e ar, nos tecidos vegetais e animais e, como decorrência destruição de microorganismos do solo, efeitos prejudiciais sobre organismos não-alvo, mortalidade de insetos benéficos e presença de resíduos em alimentos, além da contaminação ocupacional.

Devido ao fato de não serem completamente seletivos os pesticidas afetam também espécies não-alvo que estão presentes no ambiente. Assim que são aplicados na lavoura, seja por via aérea, ou misturados ao solo ou às sementes, parte dos pesticidas atingirá seu objetivo, enquanto o restante poderá atingir organismos não-alvo, como por exemplo, vida selvagem, insetos predadores, microorganismos do solo e organismos aquáticos, podendo causar diversos efeitos adversos como redução do número de espécies, alteração na reprodução, alteração comportamental, susceptibilização a doenças e magnificação biológica, dentre outros (WARE, 1980).

Mecanismos físicos e biológicos possibilitam a distribuição dos resíduos dos pesticidas nos ecossistemas pelo ar, água e migração dos organismos. Exemplo disso é a detecção de resíduos de pesticidas organoclorados até no Ártico. Embora estes produtos tenham sido usados em maior parte em regiões mais próximas do equador, praticamente todos os organoclorados detectados em latitudes mais baixas foram também detectados no ambiente ártico, ainda que em pequenas concentrações (AYOTTE *et al.*, 1995).

Devido à alta complexidade dos processos ambientais, o estudo de impacto ambiental do uso de pesticidas é também extremamente complexo. Os ecossistemas de maior interesse (campos agrícolas, florestas, lagos, rios, etc.) estão sujeitos a grande variabilidade no espaço e no tempo. A diversidade e a complexidade de indicadores da saúde dos ecossistemas torna a definição do que constitui impacto significante em tal sistema, uma tarefa difícil.

A única forma de desenvolver capacidade preditiva da dinâmica destes produtos no ambiente é compreender os processos básicos que levam à dissipaçao e degradação do pesticida entre e em diferentes locais no ambiente e entender como tais processos são controlados pelas condições ambientais.

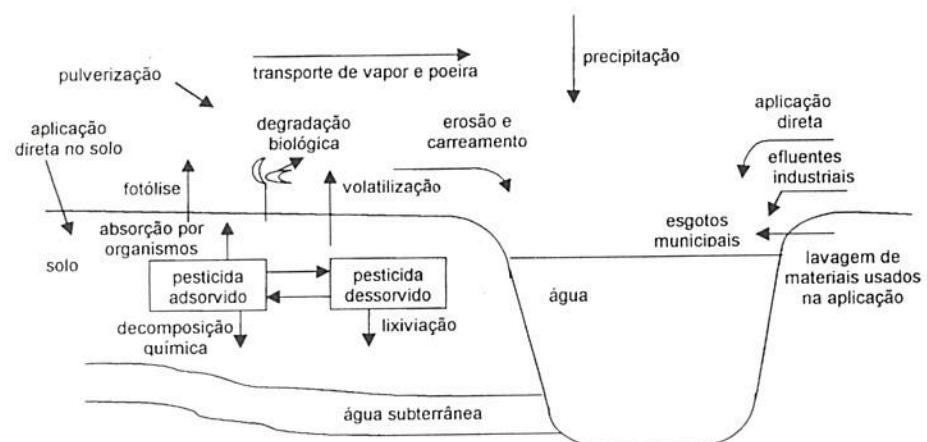
Neste trabalho procurou-se sistematizar informações da literatura sobre os principais parâmetros que influenciam a distribuição de pesticidas no ambiente, a probabilidade de atingirem os sistemas aquáticos, bem como seu destino, uma vez presentes nos meios aquáticos.

2 ORIGEM DA CONTAMINAÇÃO DO AMBIENTE AQUÁTICO

Pesticidas podem entrar no ambiente aquático de diversas formas, sendo que as fontes principais são provavelmente seu uso na agropecuária, esgoto industrial e municipal e o controle de ervas aquáticas e insetos. Enquanto o esgoto e o controle de ervas aquáticas envolvem aplicação direta no meio aquático, os pesticidas usados na agropecuária geralmente seguem rotas indiretas.

A Figura 1 ilustra as rotas de entrada de pesticidas no meio aquático por aplicação direta ou por mobilização a partir de seu uso na agropecuária.

FIGURA 1 - VIAS DE ENTRADA DOS PESTICIDAS NO AMBIENTE AQUÁTICO E MOBILIZAÇÃO A PARTIR DO SOLO



Além das rotas apresentadas, os pesticidas podem contaminar o ambiente aquático por ocorrência de acidentes em depósitos ou durante o transporte de pesticidas, ou ainda por descarte inadequado de embalagens usadas.

Dependendo da forma de aplicação, o pesticida usado na agricultura terá diferentes destinos. As formas mais comuns são a aplicação direta no solo, a pulverização com trator, pulverizadores manuais ou por avião. Na aplicação de pesticidas com pulverizadores o produto formulado é geralmente diluído em água, dissolvendo-se ou formando emulsão estável. O processo de incorporação direta dos pesticidas ao solo durante o cultivo consiste na introdução do produto diluído (sob forma de emulsão ou solução) abaixo da superfície do solo, não entrando, portanto, diretamente na atmosfera. Produtos granulados podem também ser aplicados utilizando-se este procedimento (HASSET & LEE, 1975).

A deriva, movimento das gotículas do jato de pesticida para fora do alvo durante a pulverização, é um dos grandes problemas da aplicação por pulverização. Em alguns casos, mais de 99,98% do ingrediente ativo é desperdiçado, ou seja, não é utilizado para o controle efetivo do problema fitossanitário a que foi destinado, conforme CHAIN (1995). No caso da incorporação direta ao solo, o problema da deriva é reduzido, pois a aplicação ocorre essencialmente abaixo da superfície do solo (HASSETT & LEE, 1975). Entretanto, grande parte do pesticida pode não ter contato com a praga alvo, sendo carreado ou percolado para outros locais.

PIMENTEL & LEVITAN (1991), em revisão sobre a quantidade de pesticidas que é aplicada e a que efetivamente atinge as pragas a controlar, mencionam que, nos Estados Unidos, freqüentemente, menos de 0,1% do produto aplicado atinge seus objetivos.

A entrada de pesticidas no meio aquático a partir do uso agrícola depende, em grande parte, da dinâmica destes compostos no solo já que além do carreamento pela ação dos ventos com posterior precipitação, a movimentação dos pesticidas a partir do solo contribui de forma significativa para sua chegada ao meio aquático (ISENSEE, 1991).

Uma vez no solo, o pesticida pode ter diferentes destinos: ser adsorvido a partículas do solo, permanecer dissolvido na água presente no solo, volatilizar-se, ser absorvido pelas raízes das plantas ou por organismos vivos, ser percolado ou carreado pela água das chuvas ou sofrer decomposição química ou biológica. A mobilização do pesticida a partir do solo poderá ocorrer pelo carreamento pelas águas das chuvas, por erosão, lixiviação ou volatilização.

O carreamento superficial pode ocorrer com o pesticida dissolvido na água, associado ao material em suspensão na água ou ambos. O movimento superficial da água começa quando a intensidade da chuva excede a taxa de infiltração (LEONARD, 1989). Apesar da porcentagem de pesticida aplicado no campo que é perdida por carreamento ser pequena, esta representa provavelmente a rota principal pela qual os pesticidas agrícolas atingem rios ou lagos (BROWN *et al.*, 1995).

Embora a camada de solo funcione como filtro, purificando a água que nele penetra, diversos poluentes orgânicos, em especial os pesticidas, têm sido detectados em águas subterrâneas de vários países (WALLS;

SMITH & MANSELL, 1996; SKARK & ZULLEI-SEIBERT, 1995; FUNARI; BOTTONI & GIULIANO, 1991). Tal fato demonstra a necessidade de se estudar os fatores que influenciam o movimento de contaminantes até os lençóis subterrâneos. Em 1987, AHARONSON *et al.* revisaram as informações, existentes na época, sobre a ocorrência de pesticidas em águas subterrâneas, bem como, descreveram a mobilidade e processos de transformação que determinam a quantidade de pesticidas que efetivamente atingem os lençóis subterrâneos.

A movimentação do pesticida do solo para a atmosfera, que pode ocorrer por volatilização direta, co-vaporização com a água e associação ao material particulado carregado pelo vento, é também importante para a distribuição destes produtos no ambiente e sua entrada nos ambientes aquáticos. Os pesticidas na atmosfera podem reentrar no ambiente aquático por deposição da poeira ou precipitação, o que em geral ocorre em local distante do ponto de emissão. O transporte de pesticidas na atmosfera é considerável e pode ser uma das principais formas pelas quais estes produtos podem atingir os oceanos, rios ou lagos (HASSET & LEE, 1975).

BUSER (1990) detectou os herbicidas Atrazina, Simazina e Terbutilazina em água de chuva na região de Zurich, Suíça, durante o verão (máximo 600 ng/L). A partir das concentrações encontradas na água de chuva, da estimativa da quantidade média de material particulado presente na chuva e dos dados de usos destes pesticidas afirmou que a volatilização direta a partir do solo, além da erosão de solos pela ação do vento, contribui grandemente para a movimentação destes compostos para a atmosfera.

Pesticidas, bem como vários compostos orgânicos voláteis, emitidos para a atmosfera a partir do solo, água ou emissões antropogênicas, são distribuídos na fase gasosa, matéria particulada e nuvens ou aerossóis. Esta distribuição depende da pressão de vapor do composto particular e de sua afinidade por superfícies sólidas ou líquidas. Compostos químicos tóxicos que tenham meia vida na atmosfera suficientemente longa (da ordem de alguns dias ou mais) podem ser distribuídos pela atmosfera global, mesmo aqueles que apresentam baixa volatilidade (pressão de vapor da ordem de 10^{-8} mmHg ou menor) (JURY *et al.*, 1987). Em 1966, COHEN & PINKERTON revisaram a translocação de pesticidas pela atmosfera e reportaram vários estudos que analisaram água de chuva e poeira em regiões distantes dos locais de aplicação, nos quais foi detectada a presença de resíduos de pesticidas, em especial os organoclorados. Outros trabalhos também relatam a presença de organoclorados em várias regiões do globo em que estes produtos jamais foram usados (ATLAS & GIAM, 1981; LOGANATHAN & KANNAN, 1994). Resíduos de Trifluralina, da ordem de 100 pg/m^3 , detectados na atmosfera de regiões em que este produto não foi usado sugerem que este herbicida

apresenta potencial de transporte a longas distâncias (GROVER *et al.*, 1997).

BUSER (1990) encontrou os mesmos compostos que havia detectado em água de chuva, Atrazina, Simazina e Terbutilazina, em água de lagos de montanha na região de Zurich. Concluiu que a contaminação de destes lagos em altitudes elevadas deve ocorrer por precipitação do pesticida volatilizado pela água da chuva.

3 DESTINO E MOVIMENTAÇÃO DOS PESTICIDAS EM SISTEMAS AQUÁTICOS

3.1 FATORES QUE INFLUENCIAM O DESTINO DOS PESTICIDAS NO AMBIENTE

Para o estudo do comportamento de determinado pesticida a partir de seu local de uso é importante que se conheçam os seguintes dados, que serão divididos em três grupos para efeito de organização desta discussão: informações sobre o uso do produto, características ambientais do local estudado e propriedades físico-químicas do princípio ativo.

Interações entre as variáveis que serão discutidas são importantes, de modo que é difícil fazer previsões generalizadas sobre a influência de uma variável ou conjunto de variáveis, isoladas das demais. Entretanto, podem ser feitas algumas generalizações que permitem avaliação preliminar do potencial de contaminação de um dado ambiente por determinada substância.

3.1.1 Informações sobre uso do produto

Além da forma de aplicação do pesticida, já referida, outros parâmetros como intensidade, freqüência e concentração aplicada são também importantes para a distribuição do pesticida no ambiente, pois representam a quantidade do produto que está sendo lançada, que em última instância terá relação com a quantidade de pesticida que se dissipa no ambiente (WAUCHOPE *et al.*, 1992). De acordo com este mesmo autor, a formulação afeta a distribuição inicial do produto químico, enquanto o efeito a longo prazo depende das propriedades da molécula do ingrediente ativo, já que esta se separa dos demais componentes da formulação por dissipação.

COHEN *et al.* (1995) citam a formulação como um dos fatores que apresentam efeito significativo sobre o carreamento e lixiviação dos pesticidas. Os pós-molháveis, por permanecerem na superfície do solo, são particularmente suscetíveis ao transporte. Formulações líquidas,

segundo WAUCHOPE (1978), podem ser mais rapidamente transportadas do que as granulares.

O modo de aplicação, além do problema da deriva, afeta o local inicial de deposição do pesticida. A aplicação à folhagem, por exemplo, deixa depósitos da substância que são vulneráveis à volatilização e fotólise (WAUCHOPE *et al.*, 1992), ficando menos disponíveis para carreamento e lixiviação.

3.1.2 Características ambientais do local estudado

Dentre as características ambientais que mais influenciam a dinâmica dos pesticidas podem ser citados: clima (temperatura ambiente, pluviosidade, intensidade de luz solar e ventos), propriedades físicas e químicas do solo (teor de matéria orgânica e argila, pH, umidade, atividade biológica, compactação e cobertura vegetal) e do meio aquático (pH, potencial de oxi-redução, ácidos húmicos dissolvidos e particulados em suspensão, dentre outros), além da topografia da região em estudo.

As condições climáticas apresentam contribuição óbvia, porém não facilmente quantificável, para a distribuição dos pesticidas em dado ecossistema. Altas temperaturas, por exemplo, favorecem a volatilização e a dessorção dos compostos às partículas do solo. As chuvas podem provocar a deposição dos produtos presentes na atmosfera e causar o carreamento superficial quando os solos estão saturados ou a percolação pela penetração da água da chuva. A intensidade, duração e quantidade de chuva, bem como o momento da precipitação em relação à aplicação do produto influenciam o carreamento superficial e a infiltração no solo (LEONARD, 1989).

FUNARI *et al.* (1991) citam como cenário de alto potencial de contaminação de águas subterrâneas os solos com baixo teor de carbono orgânico, baixa umidade média do solo, zona de atividade biológica intensa pouco profunda e alta taxa de drenagem.

COHEN *et al.* (1995) indicam algumas condições de campo que favorecem a percolação de compostos no solo. A precipitação anual acima de 250 mm associada a solos com baixa capacidade de retenção de umidade, representam condição de alta probabilidade de contaminação de águas subterrâneas.

A topografia do terreno, associada à forma de manejo do solo (por exemplo terraceamento, curvas de nível, aração) também influenciam o carreamento superficial dos pesticidas, seja em solução ou adsorvido ao particulado.

As características físico-químicas dos ambientes aquáticos determinam a probabilidade de degradação de determinado composto e/ou seu destino neste ecossistema. O pH da água pode influenciar a decomposição de pesticidas. Por exemplo, a hidrólise de organofosforados

e de inseticidas da classe dos carbamatos é fortemente influenciada pelo pH. Apesar de estáveis em pH ligeiramente ácido (5-7), estes inseticidas são rapidamente hidrolisados em pH mais básico (>7-10). Por outro lado, herbicidas à base de triazinas são mais estáveis em pH maior do que 7 (BARCELÓ & HENNION, 1997).

Pesticidas podem penetrar nos tecidos das plantas após a aplicação direta ou por absorção pela raiz. Uma vez na planta, o composto pode ser metabolizado ou acumular-se em partes não-vivas das células vegetais.

Em animais, que em geral estão expostos aos pesticidas, especialmente pela dieta, estas substâncias podem ser metabolizadas, distribuídas no organismo na sua forma original ou como metabólito, acumulando-se em órgãos ou tecidos específicos ou serem excretadas (ESSER *et al.*, 1988). Animais mortos em decomposição podem liberar novamente o produto para o ambiente.

A composição do solo em termos de porcentagem de matéria orgânica, argila e areia afetam a quantidade de pesticida adsorvido ou dissolvido nele. Outras propriedades do solo como capacidade de troca iônica e área superficial também influenciam a quantidade de pesticida que pode ser adsorvido. Apesar da adsorção de pesticidas ao solo depender não somente das propriedades do solo mas também das propriedades físico-químicas do princípio ativo, de forma geral, pode-se dizer que solos com altos teores de matéria orgânica e de argilas, que apresentam ingredientes capazes de sorver tanto pesticidas ionizados como não ionizados, solúveis em água ou em gorduras, demonstram alto potencial de adsorção (BARCELÓ & HENNION, 1997).

A umidade do solo é outro fator importante na adsorção do pesticida a suas partículas, uma vez que, quando seus poros se preenchem com água, esta pode facilitar a migração da molécula do pesticida para fora do poro, permitindo sua solubilização na água do solo, podendo, então, ser mais facilmente carreada (VALSARAJ & THIBODEAUX, 1992).

No solo, o pesticida pode também ser totalmente degradado, sendo que seus produtos finais são dióxido de carbono, água, sais minerais e substâncias húmicas, ou resultar na formação de novos compostos, persistentes como por exemplo a transformação de DDT em DDE e de Aldrin em Dieldrin. Embora parte deste processo seja ocasionado por reações químicas como oxidação, redução, hidrólise e fotólise, o metabolismo e o catabolismo microbiológico são geralmente os meios principais de transformação. Os microrganismos do solo utilizam o pesticida como fonte de carbono e outros nutrientes (GORING *et al.*, 1975).

3.1.3 Propriedades físico-químicas do produto

As seguintes propriedades físico-químicas do princípio ativo apresentam grande influência sobre o seu destino no sistema aquático:

hidrossolubilidade e lipossolubilidade, volatilidade, estabilidade à degradação por fatores abióticos (hidrólise, fotodecomposição) e bióticos (degradação microbiana), capacidade de ionização e presença de grupos complexantes.

PRASAD (1992) estudou as propriedades físico-químicas que mais influenciam a distribuição de pesticidas no ambiente e enfatizou que o peso molecular, a solubilidade, o coeficiente de adsorção ao solo e a volatilidade são as propriedades mais importantes para determinar a dinâmica destes produtos no ambiente. Deve-se também salientar as limitações de tais informações. A maior parte das propriedades físico-químicas dos princípios ativos é determinada em laboratório sob condições experimentais controladas e bem definidas. Alguns dados são característicos da estrutura da molécula do pesticida como: solubilidade em água, pressão de vapor, estabilidade em água, fotodegradação e coeficiente de partição octanol-água. Sob dadas condições experimentais (temperatura, pressão, pH, luminosidade), os resultados devem ser similares. Entretanto, outros dados como meia-vida no solo e coeficientes de partição solo-água são obtidos em laboratório ou em ensaios de campo cujos resultados dependem, em grande parte, das condições experimentais e ambientais. Deste modo, os valores assumidos por estas propriedades não dependem somente da estrutura da molécula da substância, mas também das condições ambientais do local em que forem usados. É por esta razão que os valores encontrados na literatura, algumas vezes apresentam grande variação (WAUCHOPE *et al.*, 1992).

A pressão de vapor é a propriedade específica da substância, que governa a distribuição entre as fases sólida, líquida e gasosa. A determinação desta propriedade não é fácil pois muitos dos pesticidas apresentam pressão de vapor baixa. Os valores citados na literatura exibem, com freqüência, grande discrepância, de até 10 vezes entre diferentes autores (BARCELÓ & HENNION, 1997).

A volatilidade dos pesticidas a partir da água parece aumentar com o aumento da evaporação da água e com a redução da solubilidade em água. Assim o DDT é relativamente volátil a partir da água, porém esta volatilidade será influenciada por co-solventes (tais como compostos orgânicos do solo) e superfícies adsorventes competitivas do solo em água, tais como, particulados, plantas ou animais do solo (HASSET & LEE, 1975).

Um dos fatores críticos para a avaliação da mobilidade potencial da maioria dos pesticidas no solo é a distribuição entre as fases líquida e sólida. O estudo desta partição é difícil uma vez que, os tipos de solo no ambiente variam enormemente. A primeira caracterização é a medida do coeficiente de adsorção simples, K_D , definido como a relação da concentração do produto adsorvido no solo, com a concentração do pesticida na solução do solo. Vários estudos têm demonstrado que existe forte correlação entre os valores de K_D , medidos em diversos tipos de solo

e o seu teor de matéria orgânica. Isto indica que o principal mecanismo de adsorção envolve interação entre o pesticida e a matéria orgânica do solo. É comum a utilização do coeficiente de adsorção ao carbono orgânico do solo (K_{OC}), ao invés do K_D (BARCELÓ & HENNION, 1997). O K_{OC} é calculado dividindo-se o K_D pelo teor de carbono orgânico do solo. Este parâmetro indica o potencial de lixiviação da substância. Pesticidas com valores de K_{OC} menores do que 50 são considerados altamente móveis, entre 150 e 500 são moderadamente móveis e acima de 2000, compostos levemente móveis no solo (BARCELÓ & HENNION, 1997).

Alguns pesticidas (por exemplo o 2,4-D) são rapidamente decompostos no solo, enquanto outros não são degradados tão facilmente (por exemplo, 2,4,5-T). A degradabilidade dos pesticidas, geralmente expressa pela meia-vida do composto no solo, de acordo com JURY *et al.* (1987), é muito variável, incluindo dias (organofosforados), meses (herbicidas da classe das Triazinas), ou anos (DDT e Dieldrin). Entretanto, não existe um valor único para a meia-vida de pesticidas e sua determinação é fortemente influenciada pelas condições ambientais (solo, local, clima, atividade biológica, dentre outras). A maioria dos dados reportados na literatura foram determinados na Europa e Estados Unidos, e portanto não são aplicáveis a países tropicais. WAUCHOPE *et al.* (1992) observaram que dados coletados em zonas de clima temperado podiam apresentar, entre si, variação de até três vezes.

A solubilidade em água indica a tendência do pesticida em ser carreado superficialmente no solo por águas de chuva ou de irrigação e atingir águas superficiais. Este único parâmetro não pode ser usado para prever a percolação no solo, devendo ser analisado em conjunto com partição solo/água.

3.2 DINÂMICA DOS PESTICIDAS NO AMBIENTE AQUÁTICO

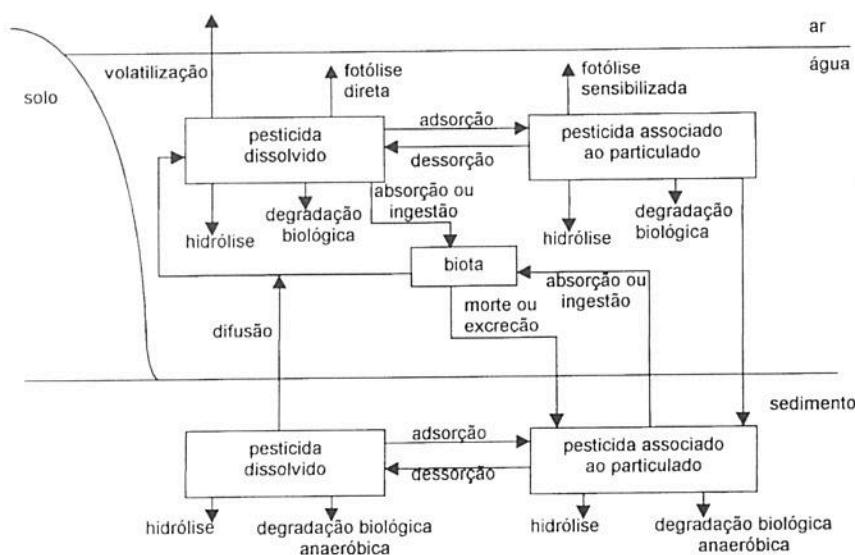
A Figura 2 ilustra os processos aos quais determinado pesticida pode ser submetido quando se encontra num ambiente aquático.

Uma vez no ambiente aquático o pesticida pode sofrer uma série de interações, porém as mais importantes envolvem a matéria em suspensão e o sedimento de fundo. A natureza destas interações dependerá da solubilidade do pesticida em água e das características do sedimento (matéria orgânica, teor de argila e pH). O pesticida associado à matéria em suspensão eventualmente se depositará com o sedimento. Uma vez no sedimento pode então ser liberado novamente para a água, ser absorvido por algum organismo, ser alterado ou degradado por microrganismos ou ficar imobilizado.

EICHEIBERGER & LICHTENBERG (1971) estudaram a persistência de 28 pesticidas (12 organoclorados, 9 organofosforados e 7 carbamatos) em água bruta do rio "Little Miami" sob condições de laboratório num

período de 8 semanas. Dentre estes, somente os organoclorados HCH, Heptacloro Epóxido, Dieldrin, DDE, DDT, DDD e Endrin e o organofosforado Azodrin não sofreram nenhuma degradação mensurável. Dos organofosforados, 50% de Etion e Dimetoato foram detectados após 8 semanas e os demais organoclorados, organofosforados e carbamatos foram integral ou parcialmente degradados.

**FIGURA 2 - DINÂMICA DE PESTICIDAS NO AMBIENTE AQUÁTICO
(MODIFICADO DE SCHNOOR, 1992)**



Os pesticidas dissolvidos na água podem ser adsorvidos pelos sedimentos, degradados por microrganismos, absorvidos por organismos ou diluídos nos oceanos. No ambiente aquático, os pesticidas presentes no sedimento de fundo têm maior probabilidade de sofrer degradação pela ação de microrganismos do que aqueles dissolvidos em água, devido às baixas concentrações de microrganismos na coluna d'água (HASSET & LEE, 1975).

O fato da concentração de pesticidas em água ser, em geral, extremamente baixa, não exclui a possibilidade de que concentrações elevadas ocorram após pesadas chuvas, especialmente quando áreas próximas de pequeno córrego tenham sido recentemente tratadas com altas doses de pesticidas.

3.2.1 Pesticidas em organismos aquáticos

A biodisponibilidade dos produtos aos organismos está principalmente relacionada à concentração real destes na água. A adsorção de pesticidas às partículas de sedimento diminui a sua disponibilidade para os peixes e outros organismos aquáticos. Quanto mais dissolvida a substância estiver em água, mais biologicamente disponível ela estará.

Alguns compostos são transportados pela água com relativa facilidade, enquanto outros são rapidamente adsorvidos tão fortemente a partículas do solo que, mesmo que estas sejam levadas para dentro de rios, a suspensão resultante apresentará pouca ou nenhuma toxicidade sobre os organismos aquáticos.

Um dos fatores mais importantes no processo inicial de biodisponibilidade (captação) de produtos para organismos aquáticos é a sua lipossolubilidade ou a partição em lipídios. A lipossolubilidade é normalmente expressa como a proporção entre a sua solubilidade na água e em materiais lipídicos, sendo que o coeficiente de partição octanol/água é o parâmetro mais utilizado para exprimir esta proporção, já que a partição octanol-água é muito semelhante à partição entre água e lipídios (BARCELÓ & HENNION, 1997). Este coeficiente, K_{ow} , é a relação entre as concentrações no octanol e na água quando as duas fases estão em equilíbrio, que convertido em logaritmo é representado por $\log P$.

$$K_{ow} = \frac{[C]_o}{[C]_w} \quad \log P = \log_{10} K_{ow}$$

O K_{ow} constitui-se em boa ferramenta para prever a bioacumulação. Aquelas substâncias que apresentarem K_{ow} elevado terão grande tendência de se bioacumular, a não ser que sejam facilmente metabolizadas ou depuradas nos organismos.

Os pesticidas podem ser classificados como não lipossolúveis quando K_{ow} é menor do que 3; de lipossolubilidade intermediária se este coeficiente assumir valores entre 3 e 4 e altamente lipossolúveis quando este parâmetro for maior do que 4 (BARCELÓ & HENNION, 1997).

- *Metabolismo e depuração*

Praticamente todos os compostos são metabolizados nos organismos e no meio ambiente. A função dos sistemas metabólicos presentes na maioria dos organismos é a de protegê-los contra

substâncias estranhas ao organismo, denominadas xenobióticos, provenientes do ambiente ou dos alimentos. O princípio aqui envolvido é a mudança da estrutura e/ou polaridade a fim de permitir que a substância seja mais facilmente excretada pelo animal, ou que seja armazenada em partes não-vivas das células vegetais.

A excreção é de vital importância para animais, pois possibilita a eliminação de xenobióticos do corpo. Em plantas, pode ocorrer alguma "excreção" pelas raízes, ou como resultado da volatilização a partir das folhas, porém o método principal de eliminação de xenobióticos é o seu "armazenamento" fora da célula, como nos vacúolos, ou em materiais estruturais como a celulose e a lignina.

A mortalidade de organismos aquáticos devido a efeitos agudos resulta na maioria das vezes de situações accidentais ou da pulverização direta sobre os corpos d'água. Mais comumente, os organismos estão sujeitos ao estresse de concentrações sub-letais afetando o comportamento, hábitos alimentares, reprodução e ocasionando alterações de ordem morfológica, fisiológica e bioquímica (JONSSON, 1995).

3.3 MODELOS MATEMÁTICOS DE SIMULAÇÃO DE PERCOLAÇÃO DE PESTICIDAS NO SOLO E CARREAMENTO SUPERFICIAL

COHEN *et al.* (1995) elaboraram revisão dos modelos matemáticos de simulação da movimentação de pesticidas a partir de seu local de aplicação por lixiviação ou carreamento superficial. Os modelos existentes variam em complexidade e quantidade de dados necessários, dependendo do objetivo da avaliação pretendida.

Modelos usados para "screening" requerem menor quantidade de dados, fornecem informações e permitem identificar áreas e substâncias que representam problemas potenciais. Modelos usados para fins de estabelecimento de legislação necessitam de maior número de dados e são freqüentemente aplicados em avaliações quantitativas de impactos potenciais de produtos químicos. Modelos utilizados para pesquisa demandam quantidade de dados ainda maior, e podem apresentar grande variedade de aplicações.

Deve-se sempre considerar que modelos são representações de processos complexos e quanto mais simplificados forem, menos precisos serão seus resultados. Assim, numa primeira aproximação deve-se sempre usar dados conservativos de modo a reduzir a probabilidade de não considerar um problema em potencial (COHEN *et al.*, 1995).

Mesmo modelos mais completos de simulação por computador devem ser utilizados com cautela, e seus resultados analisados de acordo com suas limitações, pois nunca refletem completamente a realidade e simplificam o comportamento dos produtos químicos no ambiente ou nos

compartimentos ambientais. Além disso, existem também incertezas nas determinações das variáveis cujos dados serão alimentados aos modelos. Por exemplo, dados de constante de velocidade de degradação, parâmetro crítico para a avaliação do potencial de lixiviação de determinado pesticida, podem apresentar coeficiente de variação da ordem de 73% (COHEN *et al.*, 1995). RAO & DAVIDSON (1982) compilaram valores de K_{OC} citados na literatura para 42 pesticidas e encontraram coeficiente de variação médio de 62%. Por outro lado, os parâmetros de campo também apresentam grande variabilidade espacial e temporal.

A seleção do modelo a ser utilizado deverá então, considerar os objetivos que se quer atingir com a avaliação e a disponibilidade ou facilidade de obtenção dos dados necessários para a sua aplicação.

4 CONCLUSÃO

O grau de dificuldade envolvido na avaliação dos riscos de contaminação de ambientes aquáticos decorrentes do uso de pesticidas não deve ser entrave para que se desenvolvam estudos nesta área.

A ocorrência de resíduos de pesticidas em água não é muito previsível, porém, como mostra a literatura, traços destas substâncias têm sido detectados em águas superficiais e subterrâneas, exigindo constante vigilância do meio aquático.

Dada a importância dos sistemas aquáticos para a manutenção da vida no planeta, e a crescente redução de mananciais de águas utilizáveis pelo ser humano, é necessário que o uso de pesticidas seja praticado de forma a minimizar os riscos de contaminação destes ecossistemas. Para tanto, é fundamental a compreensão da dinâmica destas substâncias no ambiente.

Abstract

A literature revision on contamination of aquatic environments by pesticides was carried out. First of all the entry of pesticides in aquatic environments was discussed. The factors determining distribution, degradation and accumulation of pesticides in environmental compartments were presented in a concise way, divided in three groups: product usage data, environmental characteristics of the study area and active ingredient physico-chemical properties. Once in the aquatic environment, the fate of pesticides and its consequences to organisms was briefly described. A discussion on the use of mathematical models for simulating pesticides leaching in soil and superficial runoff was also presented. This discussion showed how complex it is to assess the risk of waters contamination by pesticides, however, despite the difficulties, the results of water monitoring in several countries show that it is necessary to keep the aquatic environment under constant vigilance.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AHARONSON, N., COHEN, S. Z., DRESCHER, N., GISH, T. J., GORBACH, S., KEARNEY, P. C., OTTO, S., ROBERTS, T. R., VONK, J. W. Potential contamination of ground water by pesticides. **Pure and Appl. Chem.**, v. 59, n. 10, p. 1419-1446, 1987.
- 2 ATLAS, E., GIAM, C. S. Global transport of organic pollutants: ambient concentrations in the remote marine atmosphere. **Science**, v. 311, p. 163-165, 1981.
- 3 AYOTTE, P., DEWAILLY, E., BRUNEAU, S., CAREAU, H., VÉZINA, A. Artic air pollution and human health: what effects should be expected? **Sci. Total Environ.**, v. 160/161, p. 520-537, 1995.
- 4 BARCELÓ, D., HENNION, M. C. **Trace determination of pesticides and their degradation products in water**. Amsterdam : Elsevier, 1997. Cap. 1, p. 1-94. (Pesticides and their degradation products: characteristics, usage and environmental behaviour). (Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, v. 19).
- 5 BROWN, C. D., HADGKINSON, R. A., ROSE, D. A., SYERS, J. K., WILCOCKSON, S. J. Movement of pesticides to surface water from a heavy clay soil. **Pesticide Science**, v. 43, p. 131-140, 1995.
- 6 BUSER, H. R. Atrazine and Other s-Triazine Herbicides in lakes and in Rain in Switzerland. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v. 24, n. 7, p. 1049-1058, 1990.
- 7 CHAIN, A. Impacto ambiental de agroquímicos e biopesticidas. **R. Bras. Toxicol.**, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 9-10, 1995.
- 8 COHEN, J. M., PINKERTON, C. Widespread translocation of pesticides by air transport and rain-out. In: **SYMPOSIUM ON ORGANIC PESTICIDES IN THE ENVIRONMENT**, 1966. **Anais...** Washington D.C. : American Chemical Society, 1966. p. 163-176.
- 9 COHEN, S. Z., WAUCHOPE, R. D., KLEIN, A. W., EADSPORTH, C. V., GRANEY, R. Offsite transport of pesticides in water: mathematical models of pesticide leaching and runoff. **Pure and Appl. Chem.**, v. 67, n. 12, p. 2109-2148, 1995.

- 10 EICHELBERGER, J. W., LICHTENBERG, J. J. Persistence of pesticides in River Water. *Environm. Sci. Tech.*, Washington, v. 5, n. 6, p. 541-544, 1971.
- 11 ESSER, H. D., HEMINGWAY, R. J., KLEIN, W., SHARP, D. B., VONK, J. W., HOLLAND, P. T. Recommended approach to the evaluation of the environmental behaviour of pesticides. *Pure and Appl. Chem.*, v. 60, n. 6, p. 901-932, 1988.
- 12 FUNARI, E., BOTTONI, P., GIULIANO, G. Groundwater contamination by herbicides: processes and evaluation criteria. In: RICHARDSON, M. L. (ed). **Chemistry, agriculture and the environment**. Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 1991. p. 235-254.
- 13 GORING, C. A. I., LASKOWISKI, D. A., HAMAKER, J. W., MEIKLE, R. W. Principles of pesticide degradation in soil. In: HAQUE, R., FREED, V. H. **Environmental dynamics of pesticides**. New York : Plenum Press, 1975. p. 135-172. (Environmental Science Research Series, V. 6).
- 14 GROVER, R., WOLT, J. D., CESSNA, A. J., SCHIEFER, H. B. Environmental fate of trifluralin. *R. Environ. Contam. Toxicol.*, New York, v. 153, p. 1-64, 1997.
- 15 HASSEST, J. P., LEE, G. F. Modeling of pesticides in the aqueous environment. In: HAQUE, R., FREED, V. H. **Environmental dynamics of pesticides**. New York : Plenum Press, 1975. p. 173-184. (Environmental Science Research Series, v. 6.).
- 16 ISENSEE, A. R. Movement of herbicides in terrestrial and aquatic environments. In: PIMENTEL, D. **CRC Handbook of pest management in agriculture**. 2. ed. Boca Raton : CRC Press, 1991. p. 651-659.
- 17 JONSSON, C. M. Impactos dos agrotóxicos: efeitos em organismos aquáticos. *R. Bras. Toxicol.*, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 13-14, 1995.
- 18 JURY, W. A., WINER, A. M., SPENCER, W. F., FOCHT, D. D. Transport and transformation of organic chemical in the soil-air-water ecosystem. *R. Environ. Contam. Toxicol.*, New York, v. 99, p. 119-164, 1987.

- 19 LEONARD, R. A. Herbicides in surface waters. In: GROVER, R. **Environmental chemistry of herbicides**. Boca Raton : CRC Press, 1989. p. 45-87.
- 20 LOGANATHAN, B. G., KANNAN, K. Global organochlorine contamination trends: an overview. **Ambio**, v. 23, n. 3, p. 187-191, 1994.
- 21 PIMENTEL, D., LEVITAN, L. Pesticides: amount applied and amounts reaching pests. In: PIMENTEL, D. **CRC Handbook of pest management in agriculture**. 2. ed. Boca Raton : CRC Press, 1991. p. 741-750.
- 22 PRASAD, S. S. Predicting the environmental distribution of compounds with unknown physico-chemical properties from known pesticides properties. **JAOAC Int.**, v. 75, n. 5, p. 916-924, 1992.
- 23 RAO, P. S. C., DAVIDSON, J. M. **Retention and transformation of selected pesticides and phosphorus in soil-water system: a critical review**. U.S. : EPA, 1982. (EPA 600/3-82-060, NTIS PB 82256884).
- 24 SCHNOOR, J. L. Chemical fate and transport in the environment. In: **Fate of pesticides and chemicals in the environment**. New York : Wiley-Interscience Publication, 1992. p. 1-23.
- 25 SKARK, C., ZULLEI-SEIBERT, N. The occurrence of pesticides in groundwater: results of case-studies. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, Amsterdam, v. 58, p. 387-396, 1995.
- 26 VALSARAJ, K. T., THIBODEAUX, L. J. Equilibrium adsorption of chemical vapors onto surface soils: model prediction and experimental data. In: SCHNOOR, J. L. **Fate of pesticides and chemicals in the environment**. New York : Wiley-Interscience Publication, 1992. p. 155-174.
- 27 WALLS, D., SMITH, P. G., MANSELL, M. G. Pesticides in groundwater in Britain. **Int. J. Environ. Health Res.**, Oxford, v. 6, p. 55-62, 1996.
- 28 WARE, G. W. Effect of pesticides on non-target organisms. **Residue Reviews**, New York, v. 76, p. 173-201, 1980.

29 WAUCHOPE, R. D., BUTTLER, T. M., HORNSBY, A. G., AUGUSTIJN-BECKERS, P. W. M., BURT, J. P. The SCS/ARS/CES pesticides properties database for environmental decision-making. *R. Environ. Contam. Toxicol.*, New York, v. 123, p. 1-35, 1992.

30 WAUCHOPE, R. D. The pesticide content of surface waters draining from agricultural fields: a review. *J. Environ. Qual.*, Madison, v. 7, p. 459-472, 1978.

Agradecimentos

À Prof^a Dr^a Maria Lúcia Ribeiro do Departamento de Química Orgânica, da Universidade Estadual Paulista, Campus de Araraquara, pelo incentivo e por sua valiosa contribuição na leitura e crítica do texto.