

Os pesticidas e a qualidade da água no Perímetro Irrigado Califórnia no baixo Rio São Francisco

A escassez de água constitui um forte entrave ao desenvolvimento socioeconômico e, até mesmo, à subsistência da população. Sendo assim, os impactos qualitativo e quantitativo dos recursos hídricos provocados pelo homem, principalmente em razão dos adensamentos populacionais e atividades agroindustriais causam grandes problemas na disponibilidade hídrica. O rio São Francisco abastece com água vários perímetros irrigados entre eles o Califórnia, que por sua vez drena suas águas residuais para o riacho da Onça. O objetivo deste estudo foi analisar a qualidade da água drenada e os pesticidas utilizados na produção agrícola, no perímetro irrigado Califórnia no baixo rio São Francisco. Foram realizadas 22 campanhas de monitoramento para análise físico-química, 12 campanhas para análise de pesticida, o monitoramento iniciou em março de 2013 e finalizou em dezembro de 2014. Foram analisados 10 parâmetros físico-químico, em 2 estações de monitoramento. A análise de risco de contaminação dos pesticidas na água e solo, foi realizada mediante critérios da Environmental Protection Agency (EPA), Índice de GUS e método de GOSS. No rio São Francisco observou-se que a turbidez, clorofila-a, OD, DBO e coliformes termotolerantes, no período seco apresentaram valores acima do limite estabelecido pelo CONAMA/2005, classe 2, enquanto no riacho da Onça a DBO, OD, nitrate, TDS, condutividade elétrica, cloretos, fósforo, clorofila-a e coliformes termotolerantes apresentaram valores elevados, no período seco e chuvoso, que caracterizam uma tendência de eutrofização do ambiente aquático. Os resultados do monitoramento de pesticidas evidenciaram a presença dos seguintes princípios ativos: ciproconazole e ivermectina no solo, como também o atrazina e clorpirifós na água. Segundo a resolução CONAMA nº 357/05, a atrazina ficou abaixo do limite de tolerância de 2µ.gL-1. A presença de pesticidas e o desequilíbrio dos parâmetros físico-químicos evidencia risco de contaminação dos recursos naturais que pode promover impactos a saúde da comunidade, caso não sejam tomadas medidas de prevenção e monitoramento da qualidade da água na região do perímetro irrigado Califórnia.

Palavras-chave: Monitoramento Ambiental; Contaminação por Agrotóxico; Recursos Hídricos.

Pesticides and water quality in California's Irrigated Perimeter in the lower of São Francisco River

Water scarcity is an important constraint to socio-economic development and even the population's survival. Therefore, the qualitative and quantitative impacts of water resources caused by man, mainly because of the high population density and agro-industrial activities cause major problems in water availability. The River São Francisco supplies water to several irrigated perimeter among them, California, which in turn drain their wastewater into Onça's stream. The objective of this study was to analyze the quality of drained water and pesticides used in agricultural production, in California's irrigated perimeter in the lower São Francisco. They were conducted 22 monitoring collections for physical and chemical analysis, 12 collections for pesticide analysis. The monitoring began in March 2013 and finished in December 2014. 10 physicochemical parameters were analyzed in two monitoring stations. The pesticide contamination risk analysis in water and soil, was conducted by criteria of Environmental Protection Agency (EPA), GUS index and GOSS method. In the River São Francisco was observed that the turbidity, chlorophyll-a, DO, BOD and fecal coliform in the dry period showed results above the limits established by CONAMA / 2005, Class 2, while the stream of Onça BOD, DO, nitrate, TDS, conductivity, chloride, phosphorus, chlorophyll-a and fecal coliforms showed higher values in the dry and rainy season, featuring an aquatic environment eutrophication trend. Pesticide monitoring results showed the presence of the following active ingredients: ivermectin and cyproconazole in soil, as well as the atrazine and chlorpyrifos in water. According to CONAMA Resolution 357/05, atrazine was below the limit of tolerance 2µ.gL-1. The presence of pesticides and the imbalance of the physicochemical parameters reveals risk of contamination of natural resources that can promote community health impacts if not taken preventive measures and monitoring of water quality in the area of California's irrigated perimeter.

Keywords: Environmental Monitoring; Contamination by Pesticides; Water Resources.

Topic: **Recursos Hídricos**

Received: **30/05/2015**

Approved: **10/11/2015**

Reviewed anonymously in the process of blind peer.

Anderson Nascimento do Vasco
Instituto Federal de Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/7147160524840953>
anderovasco@yahoo.com.br

Antenor de Oliveira Aguiar Netto
Universidade Federal de Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/9527039294611376>
antenor.ufs@gmail.com

Fábio Brandão Britto
Instituto Federal de Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/3575178384246106>
bradaobritto@hotmail.com

Thassio Monteiro Menezes da Silva
Universidade Federal de Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/2282485672777454>
thaisamonteiro21@hotmail.com



DOI: 10.6008/SPC2179-6858.2016.001.0016

Referencing this:

VASCO, A. N.; AGUIAR NETTO, A. O.; BRITTO, F. B.; SILVA, T. M. M..
Os pesticidas e a qualidade da água no Perímetro Irrigado Califórnia no baixo Rio São Francisco *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, v.7, n.1, p.186-200, 2016. DOI:
<http://doi.org/10.6008/SPC2179-6858.2016.001.0016>

INTRODUÇÃO

Os problemas relativos à qualidade da água envolvem um espectro bastante amplo dentro das áreas de estudo hidroambiental e na determinação das fontes de contaminação resultantes de disposições inadequadas dos resíduos líquidos e sólidos, de natureza doméstica e industrial; alterações provocadas por empreendimentos para geração de energia (barragens), além das práticas agrícolas e pecuárias (VASCONCELOS, 2011).

A escassez e o uso intensivo da água resulta na necessidade do gerenciamento dos recursos hídricos com o controle ambiental, de forma a impedir que problemas decorrentes de poluição da água venham comprometer seu aproveitamento múltiplo e integrado. Dessa forma os dados obtidos em atividades de monitoramento, por meio da utilização de indicadores físicos, químicos, microbiológicos e de pesticidas, são características ou componentes específicos da água e podem indicar quanto os ecossistemas aquáticos podem estar sendo afetados (VASCO et al., 2011).

O uso de princípios ativos de alta toxicidade, associado a um manuseio inadequado dos pesticidas, foi comprovado por Pinheiro, (2004) no perímetro irrigado Califórnia, em que constatou problemas ambientais e na saúde do trabalhador. O produtos mais comumente utilizados nesta região eram o Nortox 500, Domark, EngeoPelno, Lannate BR e Vertimec, que são extremamente tóxicos, e representa risco para a saúde dos trabalhadores rurais que manuseiam estes produtos, muitas vezes sem o uso dos equipamentos de proteção individual.

As informações sobre a qualidade da água são indispensáveis para se promover um adequado aproveitamento dos recursos hídricos em bases sustentáveis. A falta de informações aumenta a incerteza nas tomadas de decisões, acarretando resultados negativos no uso e aproveitamento dos recursos hídricos. Sendo assim, este trabalho objetivou avaliar a qualidade da água e o potencial de contaminação por pesticidas do perímetro irrigado Califórnia, considerando a produção agrícola, e suas influências ambientais no riacho da onça do município de Canindé do São Francisco.

METODOLOGIA

Área de estudo

O perímetro irrigado Califórnia possui área total de 3.980 ha, incluindo áreas irrigadas e de sequeiro. A área irrigada corresponde a 1.360 ha, constituída de 333 lotes, sendo 243 para assentamento de agricultores familiares, com área média de 4,2 ha por lote (AMORIM, 2010).

As principais atividades econômicas estão relacionadas à agricultura (milho, quiabo, aipim, goiaba e feijão), pecuária (bovinos, caprinos e ovinos) e avicultura (galináceos) (ALMEIDA, 2014). A abrangência do Perímetro Irrigado Califórnia está entre os municípios de Canindé do São Francisco e Poço Redondo, no extremo noroeste do Estado de Sergipe, microrregião homogênea do Sertão Sergipano, distando 213km da capital Aracaju (Gomes, 2009). O Perímetro Irrigado Califórnia abrangem o riacho da onça, rio Curituba e riacho Lajedinho (Figura 1).

Os solos predominantes na área do perímetro são classificados como Neossolos (litólicos e regossolos) e Luvisolos (bruno não-cálcio). A classificação climática, segundo Köppen, é um clima muito quente, semiárido, tipo estepe, com estação chuvosa concentrada nos meses de abril, maio, junho, julho e agosto. A temperatura média de 26°C (CAVALCANTI e SOUZA, 2006). Quanto a precipitação pluviométrica média anual da região, é de 576,70mm e a média mensal, de 44,34 mm.

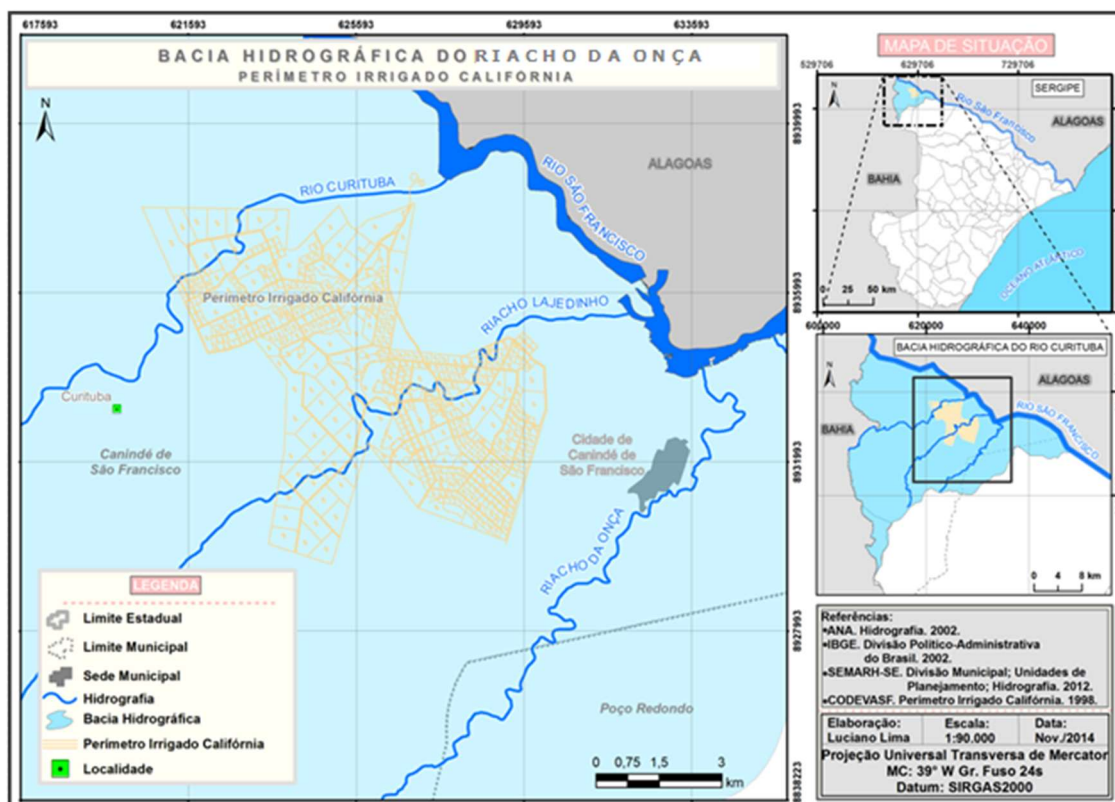


Figura 1: Localização do perímetro Irrigado Califórnia em Canindé do São Francisco, Sergipe. Fonte: SERGIPE (2012).

Definição dos pontos de amostragem e coleta dos dados

As campanhas foram feitas em duas estações distribuídas ao longo da bacia hidrográfica do riacho da Onça. Este riacho é responsável pela drenagem do perímetro irrigado Califórnia. Na Tabela 1, tem-se a estação E1 situada na ponte de acesso ao município de Canindé do São Francisco na rodovia SE-230 e a estação E2 na prainha do rio São Francisco.

Tabela 1: Descrição das Campanhas de amostragem de água no riacho das Onças e rio São Francisco, Canindé do São Francisco, Sergipe.

Estação	Localização	Coordenadas (UTM)
1	Riacho das Onças (Ponte da SE-230)	24L 632344; 8930745
2	Rio São Francisco (prainha)	24L 633240; 8934103

Foram realizadas 34 campanhas de monitoramento, compreendendo o período de março de 2013 a dezembro de 2014. Na análise físico-química foram coletadas 22 amostras realizadas mensalmente. Para análise de pesticidas foram coletadas 12 amostras realizadas bimensalmente. As amostras de água foram coletadas na camada superficial, utilizando os procedimentos de coleta e conservação, seguindo os padrões

de higiene e controle de amostragem descrita por Macêdo (2003). As análises físico-química, obedeceram às metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Tabela 2).

Tabela 2: Resumo da metodologia analítica adotada.

Parâmetros	Metodologia	StandartMethods
OD	Eletrométrico	4500-H B
DBO	Diluição e incubação a 20°C e 5 dias	5210-B
SDT	Gravimétrico	2540 C
Fósforo Total	Espectrofotometria automática com molibdato de amônio e ácido ascórbico	4500-P E
Condutividade	Condutimetria	2510
Cloretos	Espectrofotometria automática com tiocianato de mercúrio	4500-CL
Turbidez	Turbidimetria	2130
Nitrato	Cromatografia Iônica	4110-C
Colliformes Termotolerantes	Cromatografia Iônica	4110-C
Clorofila-a	Determinação espectrofotométrica	10200 H

Fonte: CETESB, 2009.

Os dados obtidos no monitoramento e nos cálculos dos parâmetros físico-químico foram analisados por meio de estudos estatísticos preliminares e de estatísticas básicas sugeridas por Sperling (2005). Com isso, foi possível fazer a organização e a caracterização do comportamento das condições de qualidade da água nas duas estações de monitoramento, que apresentaram sob diferentes condições de uso e ocupação do solo.

Enquanto para os pesticidas a primeira etapa da pesquisa foi identificar os principais ativos utilizados na região do perímetro irrigado Califórnia. Foram realizadas pesquisas com os irrigantes, produtores rurais, e em pontos de venda de pesticidas na região de Aracaju, Poço Redondo e Canindé do São Francisco. Estas informações foram utilizadas como base para identificar as características e propriedades físico-químicas dos pesticidas por meio de pesquisa na Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA e no banco de dados Pesticide Properties Database - PPD (EXTOXNET, 2015).

Para a análise de riscos utilizou-se o índice de Groundwater Ubiquity Score (GUS), os critérios da Environmental Protection Agency (EPA) e o método GOSS. Esses métodos permitem avaliar a capacidade de provável risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais, por meio de informações sobre os princípios ativos.

O índice proposto por Groundwater Ubiquity Score - GUS (Gustafon, 1989) avalia o potencial de contaminação de água subterrânea por pesticida segundo a equação 1.

$$GUS = \log\left(t^{\frac{1}{2} \text{ solo}}\right) \times (4 - \log(Koc)) \quad (1)$$

onde:

$t^{\frac{1}{2} \text{ solo}}$ = meia vida do produto no solo (dias);

Koc = coeficiente de adsorção ao carbono orgânico (L kg⁻¹).

Após a obtenção do valor do índice de GUS, o princípio ativo (p.a.) é classificado em uma das categorias, definidas por faixas pré-estabelecidas, conforme os seguintes intervalos:

- a) $GUS \leq 1,8 \Rightarrow$ Não sofre lixiviação;
- b) $1,8 < GUS < 2,8 \Rightarrow$ Faixa de Transição;
- c) $GUS \geq 2,8 \Rightarrow$ Provável Lixiviação.

Outra forma utilizada para avaliar a capacidade de transporte de pesticidas, é o critério da EPA (COHEN et al., 1995). Os princípios ativos que obedecerem às condições abaixo oferecem maior potencial de risco de transporte e, conseqüente tendência à contaminação, principalmente de águas subterrâneas:

- a) solubilidade em água $> 30 \text{ mg L}^{-1}$;
- b) coeficiente de adsorção à matéria orgânica: $K_{oc} < 300 \text{ a } 500 \text{ mL g}^{-1}$;
- c) constante de Henry: $kH < 10^{-2} \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$;
- d) meia vida no solo ($t_{1/2 \text{ solo}}$): $> 14 \text{ a } 21 \text{ dias}$;
- e) meia vida na água ($t_{1/2 \text{ água}}$) $> 175 \text{ dias}$.

O método proposto por GOSS(1992), utiliza um conjunto de cláusulas e regras, apresentadas em intervalos matemáticos, pelos quais se faz a avaliação do potencial de transporte de pesticidas associado a sedimento ou dissolvido em água superficial (Tabela 1). As substâncias que não se enquadram em nenhum dos critérios acima são consideradas como tendo potencial médio para contaminarem águas superficiais.

Tabela 3: Método proposto por GOSS.

	A) Potencial de transporte associado ao sedimento		
	$t_{1/2 \text{ solo}}(\text{d})$	$K_{oc}(\text{mL g}^{-1})$	$W_s(\text{mg L}^{-1})$
Alto Potencial	≥ 40	≥ 1000	–
	≥ 40	≥ 500	$\leq 0,5$
Baixo Potencial	< 1	–	–
	≤ 2	≤ 500	–
	≤ 4	≤ 900	$\geq 0,5$
	≤ 40	≤ 500	$\geq 0,5$
	≤ 40	≤ 900	≥ 2
	B) Potencial de transporte dissolvido em água		
	$t_{1/2 \text{ solo}}(\text{d})$	$K_{oc}(\text{mL g}^{-1})$	$W_s(\text{mg L}^{-1})$
Alto Potencial	> 35	< 100000	≥ 1
	< 35	≤ 700	$\geq 10 \text{ e } \leq 100$
Baixo Potencial	–	≥ 100000	–
	≤ 1	≥ 1000	–
	< 35	–	$< 0,5$

$t_{1/2}$: meia-vida no solo (dias); K_{oc} : coeficiente de absorção de matéria orgânica (mL g^{-1}); W_s : solubilidade em água (mg L^{-1}). Fonte: (Milhomeet al., 2009).

Para calcular os valores do índice de GUS, critérios EPA e método de GOSS foi utilizado o programa AGROSCRE da Embrapa que faz a avaliação de tendências de transporte de princípios ativos de pesticida mediante o fornecimento dos dados físico-químicos de cada princípio ativo (BRITTO et al., 2012).

As amostras de água foram acondicionadas e enviadas ao laboratório sendo analisadas pelo método Multirresíduos utilizando extração líquido-líquido, a quantificação foi realizada no cromatógrafo a gás, com detectores de captura de elétrons e cromatógrafo líquido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Monitoramento de parâmetros físico-químico

Na tabela 4 pode-se observar os resultados obtidos por meio das análises realizadas, nas estações de monitoramento E1 (riacho das Onças) e E2 (rio São Francisco). Durante o período de coleta houve variações nos valores obtidos por meio das análises laboratoriais em todas as estações de monitoramento entre os períodos chuvoso e seco.

Tabela 4: Estatísticas descritivas dos parâmetros de qualidade monitorados no período chuvoso e seco para as estações de monitoramento.

Parâmetros	Est	Período Chuvoso				Período Seco				CONAMA
		NA ¹	Max ²	Min ³	Méd ⁴	NA	Max	Min	Méd	Classe 2
OD (mg.L ⁻¹)	1	10	8,50	2,60	4,88	12	9,10	1,69	5,30	>=5,0
	2	10	7,00	3,20	5,04	12	7,92	4,50	6,12	
DBO (mg.L ⁻¹)	1	10	51,00	3,00	36,93	12	56,29	3,10	23,30	5,0
	2	10	43,97	8,70	20,81	12	52,25	2,70	21,69	
TDS (mg.L ⁻¹)	1	10	1588,00	60,00	495,64	12	1029,00	156,00	547,79	500
	2	10	77,49	35,00	49,76	12	70,19	32,00	49,60	
Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	1	10	0,75	0,014	0,214	12	0,80	0,03	0,18	0,025
	2	10	0,03	0,01	0,02	12	0,07	0,02	0,04	
Condutividade (µS/cm)	1	10	2952,00	113,60	871,18	12	1976,00	105,80	831,18	--
	2	10	138,38	58,64	94,35	12	147,40	75,28	106,47	
Turbidez (UNT)	1	10	28,00	1,20	10,43	12	47,00	0,40	10,21	100
	2	10	116,00	29,20	66,58	12	270,00	6,20	124,35	
Nitrato (mg.L ⁻¹)	1	10	5,65	0,01	2,89	12	6,32	0,32	2,86	10,0
	2	10	0,70	0,25	0,44	12	0,63	0,07	0,18	
Colif.Termotolerantes (Nx10 ²)	1	10	2600	1,80	1109,47	12	17000,0	40,00	2910,63	1000
	2	10	13	5,00	8,27	12	9400,00	140,00	5000,67	
Cloretos (mg.L ⁻¹)	1	10	858,20	125,40	332,47	12	274,08	32,12	170,34	250
	2	10	26,51	4,11	13,84	12	17,30	2,55	7,57	
Clorofila (µg.L ⁻¹)	1	10	17,70	3,40	10,92	12	115,00	0,93	0,83	30
	2	10	13,40	1,78	6,01	12	44,80	26,11	12,31	

NA¹: Número de amostras analisadas. ² Valor Máximo. ³ Valor mínimo. ⁴ Média Aritmética dos valores. <L.D –Valores abaixo do Limite de Detecção do Método.

Oxigênio Dissolvido e Demanda Bioquímica de Oxigênio

As concentrações médias para o OD na massa líquida nas áreas estudadas variaram de 2,6 a 7,0 mg.L⁻¹, no período chuvoso, e de 1,69 a 7,92 mg.L⁻¹, no período seco. Os valores abaixo de 5,0 (CONAMA 357/2005) foram percebidos nas duas estações, que pode estar sendo influenciado pela presença de matéria orgânica (esgotos) da cidade, ou também, pelas temperaturas elevadas durante o período seco que reduz o nível do volume da água do riacho, em virtude da escassez de chuva (Figura 2A).

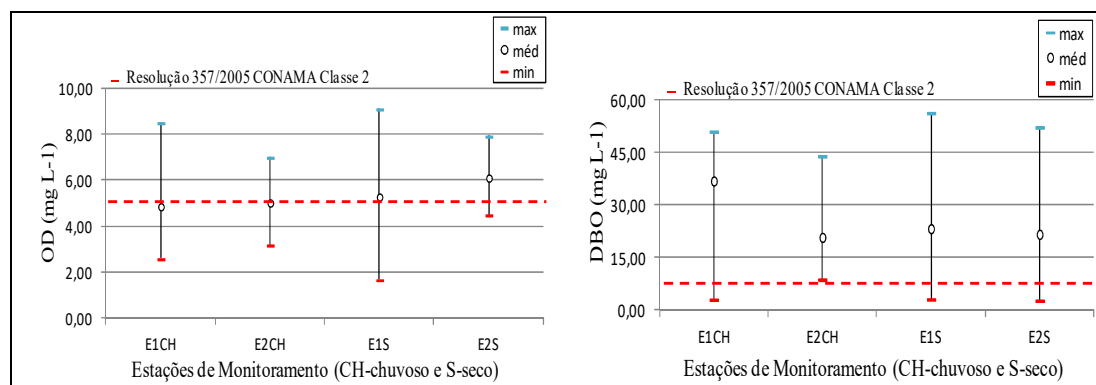


Figura 2: Valores máximos, médios e mínimos de OD (A) e DBO (B) na bacia do riacho da Onça, Sergipe, no período chuvoso e seco, nas diferentes estações de monitoramento.

Os valores encontrados nas análises de OD e DBO para as estações E1 e E2 (Figura 2A e 2B), evidenciam-se que a DBO é inversamente proporcional a OD, ou seja, quanto menos oxigênio estiver presente no meio para estabilização da matéria orgânica, maiores serão as taxas de DBO (Latuf, 2012). Em todas as estações a DBO ficou acima do limite de 5mg.L⁻¹ (CONAMA 357/2005) com valores de 36,91 (CH) e 23,30(SC) para E1 e 20,81(CH) e 21,69(SC) para E2. Um elevado valor da DBO pode indicar um incremento da microflora presente

e interferir no equilíbrio da vida aquática, além de produzir sabores e odores desagradáveis e, ainda, pode obstruir os filtros de areia utilizados nas estações de tratamento de água (Gomes, 2007).

Turbidez e Sólidos Totais Dissolvidos

Valores elevados de turbidez reduz a fotossíntese de vegetação enraizada submersa e de algas, podendo suprimir a produtividade de peixes. Logo, a turbidez pode influenciar nas comunidades biológicas aquáticas (Tavares, 2005).

O limite de turbidez estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05 para rios de classe II é de até 100 NTU, assim sendo, pode-se observar que na E2, os valores excederam o limite (Figura 3A). O TDS é um parâmetro importante no metabolismo dos ecossistemas aquáticos, e com altas concentrações podem causar alterações de sabor, problemas de corrosão e diminuição da capacidade de oxigênio dissolvido, modificando o ecossistema da água (STRASSBURGER, 2005). Na E1 os valores médios foram elevados, 495,64(CH) e 547,79(SC), para o limite estabelecido do CONAMA 357/2005 que é de 100mg.L⁻¹(Figura 3A).

Segundo Nogueira (2012) foram observados nos afluentes do reservatório da Barra dos Coqueiros em Goiás, que os valores de TDS poderiam ter sido influenciados pela decomposição de matéria orgânica no rio, resíduos industriais ou esgoto, mas também pode ser originado do processo de intemperização e decomposição das rochas ou partículas dos solos.

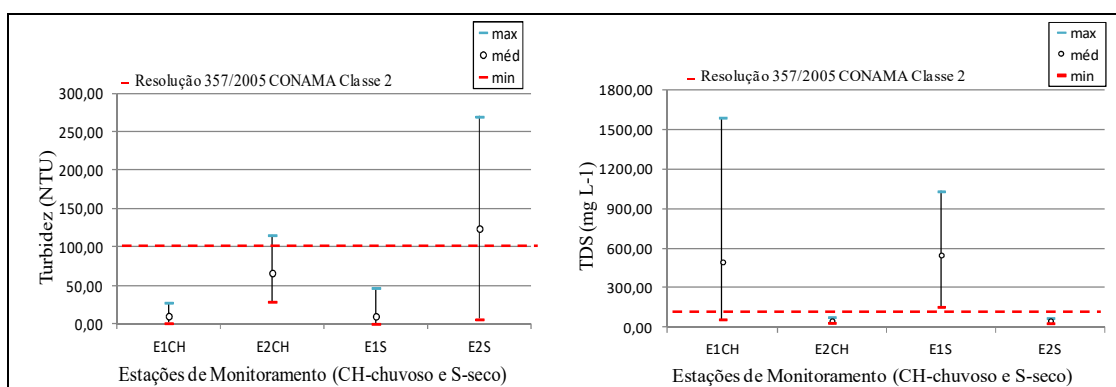


Figura 3: Valores máximos, médios e mínimos para Turbidez (A) e TDS (B) na bacia hidrográfica do riacho da Onça, Sergipe, no período chuvoso e seco, nas estações de monitoramento.

Condutividade Elétrica e Cloretos

A concentração do íon cloreto (Cl⁻) e a condutividade elétrica (CE) são os principais parâmetros físico-químicos utilizados na classificação de uma água para fins agrícolas, pois são capazes de influenciar, de maneira diferenciada, no crescimento de cada espécie vegetal (Lima et al., 2014).

Altas concentrações para CE mostram características corrosivas da água (Lima, 2008). Na E1 foram encontrados valores de 2952 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para CE no mês de agosto de 2014 (Figura 4A). Segundo Alshammary et al. (2004) a maioria das águas utilizadas na agricultura apresentam CE inferior a 2.000 $\mu\text{S/cm}$, da utilização de água para irrigação com valores maiores do que o citado, podem prejudicar o desenvolvimento de diversas culturas.

O cloreto constitui um bom indicador de contaminação para rios, que de maneira inadequada recebem esgotos domésticos. Pode-se observar que as concentrações de cloreto estão abaixo dos limites toleráveis pelo CONAMA 357/2005 na maior parte do período estudado. Porém foi observado na E1(Figura 4B),uma elevação do cloreto, que pode advir da drenagem superficial no período chuvoso, podendo ser caracterizado pela ação antrópica. Arraes et al. (2007) em estudo na bacia do Curu, também encontrou valores elevados de cloreto em água superficial.

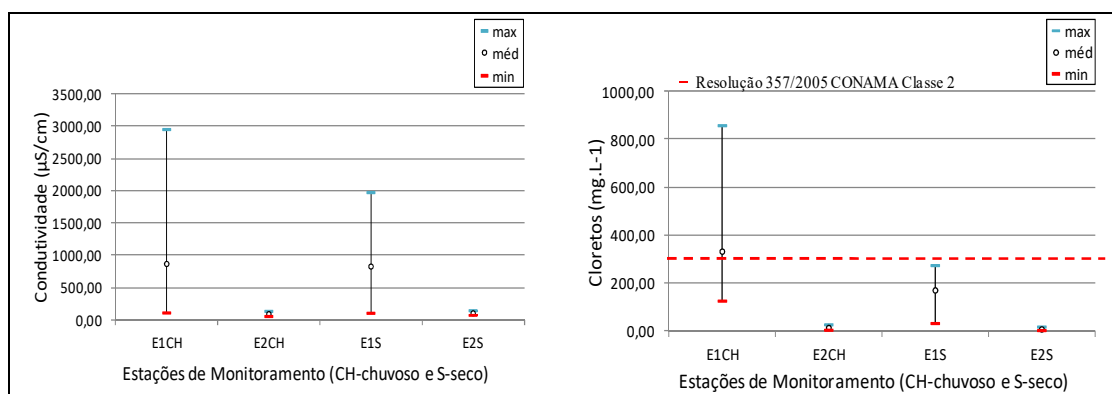


Figura 4: Valores máximos, médios e mínimos de CE(A) e Cl (B) na bacia do riacho da Onça, Sergipe, no período chuvoso e seco, nas diferentes estações de monitoramento.

Coliforme Termotolerantes e Nitrato

Os coliformes termotolerantes é um indicador da existência potencial de agentes verdadeiramente patogênicos nas águas, tais como o vírus da hepatite e bactérias patogênicas como a *Salmonellae* outros, sendo um importante parâmetro para determinação da qualidade da água de um sistema (CETESB,2009).

Considerando o limite permissível para Classe II de 1000 por 100 mL a ocorrência de coliformes termotolerantes nos dois pontos de amostragem, principalmente no período seco, indica a uma maior concentração de poluentes em virtude da baixa vazão do rio, como também aliado a presença de efluentes domésticos e/ou agropastoris, situação que se agrava ao passar pelo perímetro urbano (Figura 5A).

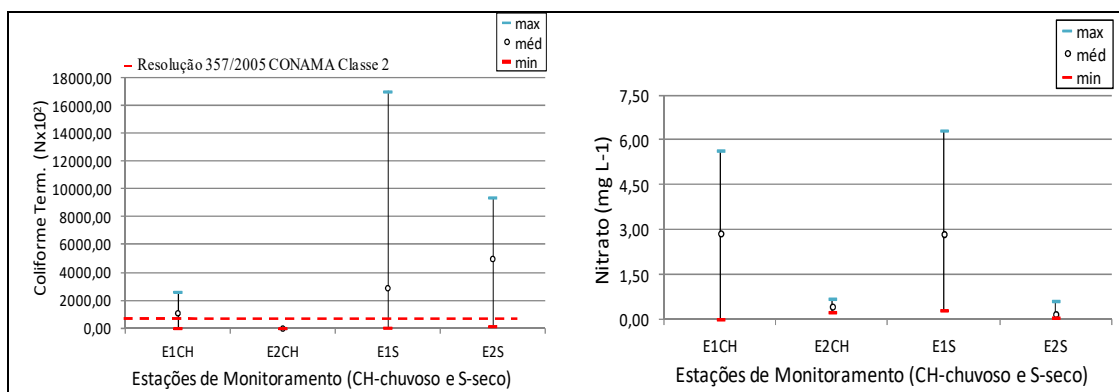


Figura 5: Valores máximos, médios e mínimos de CT(A) e Nitrato (B) na bacia do riacho da Onça, Sergipe, no período chuvoso e seco, nas diferentes estações de monitoramento.

Segundo Fritzsons et al. (2003), a presença de nitrato, cloreto e sódio pode ser indicativo de contaminação por efluentes domésticos. O nitrato é facilmente dissolvido nas águas subterrâneas e é muito móvel em fluxos subsuperficiais, difundindo-se muito rápido através do meio fraturado em subsuperfície

(Scopel et al., 2005). Durante monitoramento os valores encontrados ficaram abaixo do limite estabelecido pelo CONAMA 357/2005 (Figura 5B).

Fósforo e Clorofila-a

O fósforo é constituinte em sólidos em suspensão e sólidos solutos, na natureza é proveniente da dissolução dos solos e decomposição de matéria orgânica, já sua ocorrência antrópica pode advir do uso de fertilizantes, despejos domésticos e industriais, detergentes e excrementos animais (Pereira, 2010).

Os valores de fósforo se apresentam na E1, acima do limite permitido pelo CONAMA 357/2005, possivelmente decorrente das atividades agrícolas. O uso de fertilizantes químicos que contém em sua composição fósforo, pode está sendo carregado por escoamento superficial, adsorvido nas partículas de solo, pelas águas pluviais ao leito do riacho da onça (Figura 6A).

As concentrações da clorofila é um parâmetro muito utilizado em estudos para caracterização de corpos hídricos que indica o estado trófico dos ambientes aquáticos (CLOERN, JASSBY, 2010; GAMEIRO; BROTAS, 2011). Na E1, houve em 09/2014 a elevação da Clorofila-a, que pode ter ocorrido por diversos agentes externos, sejam antropogênicos ou naturais, que interferem na biomassa fitoplanctônica (Figura 6B).

De acordo com Varela e Prego (2003), no Porto de La Coruña (Espanha) os maiores teores de clorofila-a durante o período de estiagem, foram em função de uma maior transparência da água associado ao bom suprimento de sais nutrientes, visto que no período chuvoso esta transparência reduziu em decorrência de maiores concentrações de material em suspensão.

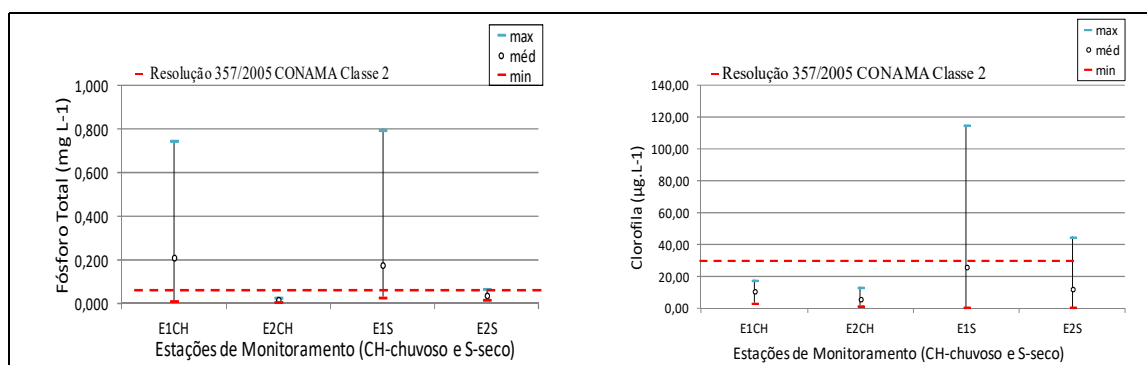


Figura 6: Valores máximos, médios e mínimos de P (A) e Clorofila(B) na bacia do riacho da Onça, Sergipe, no período chuvoso e seco, nas diferentes estações de monitoramento.

Monitoramento de Pesticidas

Foram identificados 10 princípios ativos comumente utilizados (Tabela6) formulados isoladamente ou em misturas, compreendendo nove marcas comerciais, distribuídos ao longo de oito grupos químicos diferentes. Desde à criação do perímetro irrigado Califórnia, vem-se realizando frequentemente práticas agrícolas entre as quais, a aplicação dos pesticidas, que tem como objetivo manter a produtividade e combater as pragas.

Tabela 6: Propriedades físico-químicas dos princípios ativos dos pesticidas, a 20-25 °C, usados na região da bacia hidrográfica do riacho da Onça.

Princípio Ativo*	Grupo Químico	Uso ^a	T ^{1/2} Solo ^b	T ^{1/2} Água ^c	Koc ^d	Ws ^e	Vp ^f	KH ^g	Clas Toxic ^h
1-Abamectina	Avermectina	O	28	7	5000	5	1,50E-09	2,7E-03	I
2-Atrazina	Triazina	R/O	54	9,5	128	33	4,27E-08	6,20E-06	III
3-Clorpirifós	Organofosforados	R/O	50	25,5	8151	1,05	4,78E-01	2,40E-05	II
4-Clorantranilprole	Antranilamid	O	210	36	328	1,02	1,5	2,00E-02	III
5- Ciproconazole	Triazol	O	142	-	364	364	-	5,00E-05	III
6-Ivermectina	Avermectina	O	36	45	14100	7,50E-03	4,1E-08	1,10E-11	I
7-Lambda-cialotrina	Piretroide	O	25	7	0,18	5,00E-03	2,00E-02	2,00E-04	III
8-Metomil	Metilcarbamato de oxima	O	30	83	72	58000	176	2,13E-06	II
9-Tetraconazole	Triazol	O	403	-	3,2838	1500	-	1,80E-01	II
10-Tiametoxam	Neonecotinoide	R/O	50	180	56,2	4100	4,70E-10	6,6E-06	III

Nomenclatura de acordo com as regras brasileiras*; “-” valor não encontrado na literatura ou não calculado por falta de parâmetros; a = usos na cultura da cana-de-açúcar: R - Pré-emergente; O - Pós-emergente; M - Maturador; b = meia-vida no solo, em dias; c = meia-vida na água, em dias; d = coeficiente de adsorção normalizado pela fração de carbono orgânico do solo (L kg⁻¹); e = solubilidade em água (mg L⁻¹); f = pressão de vapor, em MPa.; g = constante de Henry kH.; h = classe toxicológica (I – extremamente tóxico; II – altamente tóxico; III – medianamente tóxico; IV – pouco tóxico). Dados extraídos de: (PPDB, 2010 e Extoxnet, 2010).

No perímetro irrigado Califórnia por conta das práticas realizadas na região, é encontrada facilmente a utilização de pesticidas dos grupos químicos organofosforado, avermectina, triazoletriazina, sendo todos eles registrados junto ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento e na Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de Sergipe.

Segundo SILVA et al. 2007 a persistência de um determinado composto no ambiente é determinado geralmente pela meia-vida, que significa o tempo necessário para que ocorra a dissipação de pelo menos 50% da quantidade de pesticida aplicada inicialmente. Alguns princípios ativos (Tabela 6) apresentaram elevados valores de persistência no solo e água como por exemplo: tetraconazole e tiametoxam. Porém durante as campanhas foi constatada a presença do ciproconazole e ivermectina no solo, como também o atrazina e clorpirifós na água.

Na tabela 7 é possível observar os resultados da análise de potencial de contaminação da água subterrâneas pelos princípios ativos mais utilizados no perímetro irrigado Califórnia, conforme os critérios “screening”, sugeridos pelo EPA e pelo índice GUS. Perante o índice GUS os princípios ativos atrazina, clorantranilprole, ciproconazole, lambda-cialotrina, metomil, tetraconazol e tiametoxam apresentaram possíveis contaminações das águas subterrâneas. Vale salientar que ivermectina foi encontrado apenas no solo em 07/2013 e segundo o índice de GUS, este princípio ativo não sofre lixiviação. Já os demais princípios ativos quando analisados pelo EPA mostraram tendência a contaminação.

Tabela 7: Avaliação de risco de contaminação de águas subterrâneas, pelo índice de GUS, e critérios da EPA.

Princípio Ativo*	GUS	EPA	GOSS		
			Sedimento	Dissolvido	
1-Abamectina	NL	0,435638	L	M	M
2-Atrazina	L	3,279058	L	M	A
3-Clorpirifós	NL	0,150850	L	A	A
4-Clorantranilprole	L	3,446467	L	M	A
5- Ciproconazole	L	3,102513	L	M	A
6-Ivermectina	NL	-0,232230	L	M	M
7-Lambda-cialotrina	L	6,632845	L	M	B
8-Metomil	L	3,16498	L	B	M
9-Tetraconazole	L	9,075902	L	M	A
10-Tiametoxam	L	3,823131	L	M	A

Resultados fornecidos pelo programa AGROSCORE, GUS = Índice do potencial de lixiviação, onde L = Provável lixiviação; NL = Não lixivia; T = Faixa de transição; EPA = avaliação pelo critério da EPA (onde NA= Não avaliado por falta de informações; L = Provável lixiviação, NL = Não sofre lixiviação) A - Alto potencial de transporte; B - baixo potencial de transporte; M - médio potencial de transporte e NA - não analisado.

Para o Método de Goss, o clorpirifós apresentou alto potencial de transporte de pesticidas associado a sedimento e o atrazina, clorpirifós, clorantraniliprole, ciproconazole, tetraconazol e tiametoxam alto potencial dissolvido em água superficial.

De acordo com o índice GUS os resultados da FIGURA7, demonstram que dos dez princípios ativos mais utilizados e calculados pelo método GUS, sete princípios ativos apresentaram valores que indicam um provável risco de lixiviação ($GUS \geq 2,8$), sendo que o tetraconazole e lambda-cialotrina apresentaram os maiores valores para o índice GUS, de 9,07 e 6,63 respectivamente. Já os princípios ativos abamectina, clorpirifós, e ivermectina não sofrerem lixiviação ($GUS \leq 1,8$) e nem mesmo percolação.

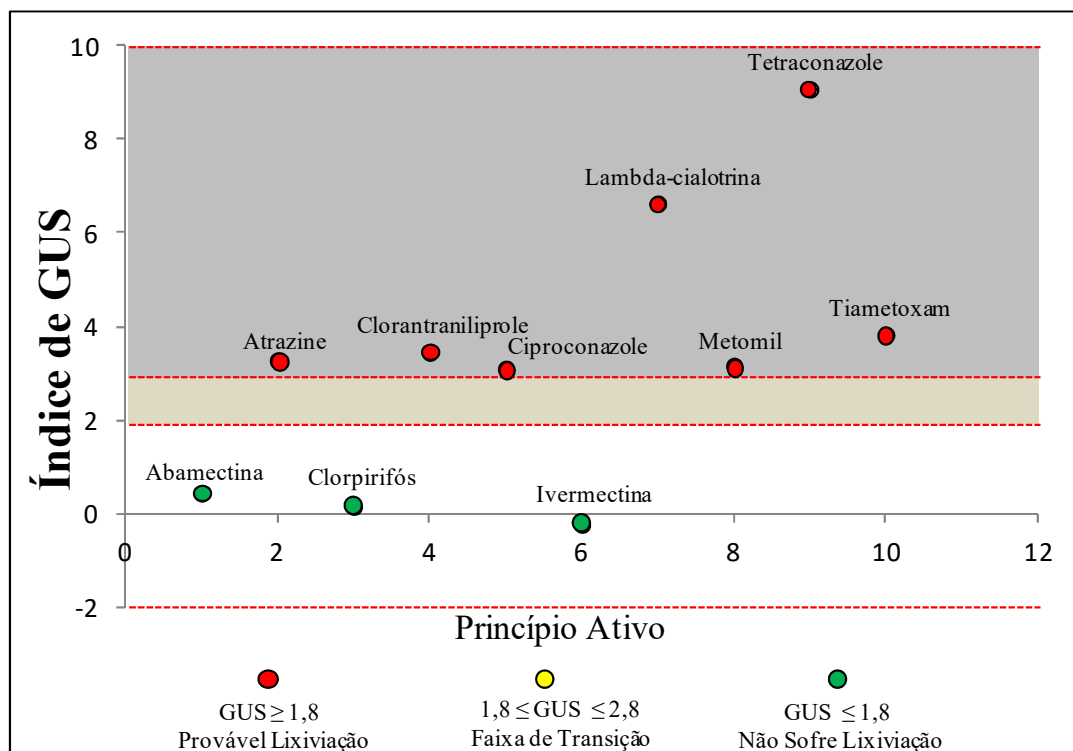


Figura 7: Resultados da avaliação de risco de contaminação de águas subterrâneas com base no índice de GUS, na bacia hidrográfica do rio Betume.

Estes valores indicam uma grande possibilidade destas moléculas acabarem lixiviando e podendo assim, atingir os rios, lagos, e as águas subterrâneas da região onde foram utilizados. Resultados semelhantes foram encontrados na bacia do Pantanal Mato-Grossense e em lavouras de arroz irrigado com água da Lagoa Mirim no Rio Grande do Sul (DORES & CALHEIROS, 2008; GOMES & BARIZON, 2014).

Nas coletas de água bimensais, realizadas durante o período de março de 2013 a dezembro de 2014, foram detectados 4(quatro) princípios ativos utilizados nas práticas agrícolas da região do perímetro irrigado Califórnia, são eles: clorpirifós, atrazina, ivermectina e ciproconazole com seus respectivos nomes comerciais colosso, nortox, ivomece, alto 100. A presença destes pesticidas clorpirifós, atrazin e na bacia hidrográfica do riacho da Onça foi detectada nos meses de março e dezembro de 2014.

Para o solo foi feita uma campanha em 2013 e outra em 2014. Foi encontrado o ivermectina e ciproconazole na plantação de goiaba nos meses de julho de 2013 e dezembro de 2014. Para a água, as

demais amostras realizadas não foram encontradas concentração que ultrapassassem o Limite de Quantificação (LQ) 0,02 µg/L (Tabela 8).

Tabela 8: Concentração do clorpirifós, atrazina, ivernectina e ciproconazole no período chuvoso e seco.

Data da coleta	Precipitação pluvial (mm)	Período	Riacho da Onça				
			Água		Solo		
			clorpirifós	(µ.gL ⁻¹)	Atrazina (µ.gL ⁻¹)	Ivernectina (µ.gL ⁻¹)	Ciproconazole (µ.gL ⁻¹)
14/03/2013	5	seco	<LD	<LD	<LD	--	--
27/05/2013	69,70	chuvoso	<LD	<LD	<LD	--	--
25/07/2013	135,40	chuvoso	<LD	<LD	<LD	0,03	--
23/09/2013	1,90	seco	<LD	<LD	<LD	--	--
20/11/2013	15	seco	<LD	<LD	<LD	--	--
28/01/2014	8,50	seco	<LD	<LD	<LD	--	--
17/03/2014	1,50	seco	0,04	<LD	<LD	--	--
14/05/2014	121,25	chuvoso	<LD	<LD	<LD	--	--
15/07/2014	84,25	chuvoso	<LD	<LD	<LD	--	--
20/08/2014	57,25	chuvoso	<LD	<LD	<LD	--	--
14/10/2014	58,50	seco	<LD	<LD	<LD	--	--
03/12/2014	10	seco	<LD	<LD	0,03	--	0,068

Nota: <LD - Valor abaixo do Limite de Detecção do método.

No Brasil, a Resolução CONAMA nº 357/05 que estabelece os limites máximos de contaminantes em águas, para o atrazina é de 2µ.gL⁻¹ os demais princípios ativos não são contemplados pela referida resolução, portanto o valor encontrado ficou abaixo do limite de tolerância.

Para a Portaria MS Nº 2914/2011 o Valor máximo permitido (VMP) para o clorpirifós é 30µg.L⁻¹ e 2µg.L⁻¹ para o atrazina, em água destinada ao consumo humano proveniente de sistema e solução alternativa de abastecimento de água. Comparando aos valores detectados no monitoramento, estes estão abaixo do VMP, para os demais não se tem limite de tolerância (BRASIL, 2011).

Ainda quando comparados com a Comunidade Europeia esta admite concentração máxima de 0,1 µg.L⁻¹ para qualquer pesticida em águas destinadas para consumo humano e em 0,5 µg.L⁻¹ para o total de resíduos, sem deixar claro se deve, ou não, considerar também produtos de transformação (FILIZOLA et al., 2002; ARMAS et al., 2007). O clorpirifós, atrazina, ivernectina e ciproconazole apresentaram valores abaixo do limite de tolerância.

Após ingestão da atrazina em doses iguais ou superiores a 10 g, pode ocorrer transtornos de memória e alteração citolítica hepática. A ingestão do ciproconazole em ratos pode provocar sintomas de intoxicação, fraqueza, pelo áspero e retardo no ganho de peso (Coutinho, et al. 2005).

A ivermectina é um medicamento **antiparasitário com ação vermífuga** usado há anos na medicina veterinária em grandes animais (cavalos e vacas). Os sintomas típicos de intoxicação aguda são efeitos no sistema nervoso central, evidenciado principalmente nos estudos com roedores. O clorpirifós é um

carrapaticida que em dosagens elevadas pode causar inibição das colinesterases e depressão do sistema nervoso central (Medeiros, et al. 2004).

As principais vias de penetração dos pesticidas no corpo humano, em ordem crescente, são: por ingestão, pela respiração e por absorção dérmica (GARCIA, 2001). A intoxicação crônica manifesta-se através de inúmeras patologias, do tipo hepáticas, neurológicas, malformações congênitas e tumores. Por esse motivo é mais difícil de ser diagnosticada, uma vez que os pacientes apresentam sintomatologia vaga, como cefaléia difusa, mal estar geral, epigastralgia, inapetência, e que muitas o diagnóstico corre depois de diversas consultas, e então o estado clínico se torna irreversível (FARIA, 2004).

CONCLUSÕES

As concentrações de atrazina, clorpirifós, ivernectina e ciproconazole encontrados no perímetro irrigado Califórnia apresentaram valores abaixo, quando comparados com os padrões de ingestão diária aceitável (IDA) da Anvisa, EPA e Comunidade Europeia. A presença destes pesticidas sem um monitoramento contínuo, pode prejudicar a cadeia produtiva da região ou uma contaminação ambiental e dos alimentos, tornando esta problemática, uma questão ainda mais grave de saúde pública.

A presença destes pesticidas no meio ambiente pode causar inúmeras doenças crônicas, mas com sintomas iniciais diversos e comuns a outras patologias, como diarreia, diminuição de peso, irritação da pele e olhos, tontura. Portanto o exame médico direcionado a saúde ocupacional e associada aos exames complementares, podem mostrar relação entre os sintomas ditos acima e a exposição do trabalhador às substâncias tóxicas no ambiente laboral.

Apenas o atrazina está estabelecido no CONAMA 357/2005 dos princípios ativos detectados durante o monitoramento. A atualização destes parâmetros, dos pesticidas liberados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento - MAPA, no Brasil, nos conduz a ter informações sobre os limites de tolerâncias máximos, permitidos no meio ambiente, nos alimentos e nos trabalhadores rurais quanto a contaminação e prejuízo a saúde.

No rio São Francisco (E2) observou-se que a turbidez, clorofila-a, OD, DBO e coliformes termotolerantes, no período seco apresentou valores acima do limite estabelecido pelo CONAMA/2005, classe 2, enquanto no riacho da Onça (E12) a DBO, OD, nitrato, TDS, condutividade elétrica cloretos, fósforo, clorofila-a e coliformes termotolerantes apresentou valores bastante elevados, no período seco e chuvoso, que caracterizam uma tendência de eutrofização do ambiente aquático.

Os meios de produção do perímetro irrigado Califórnia vem influenciando a qualidade da água da bacia hidrográfica do riacho da Onça e a sustentabilidade ambiental desta região. A continuidade no monitoramento da qualidade da água possibilitará a identificação de possíveis novos princípios ativos aplicados na região, e assim preservar e proteger o corpo hídrico de possíveis contaminações do meio ambiente e dos habitantes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao projeto Águas do São Francisco, patrocinado pela PETROBRAS por meio do Programa PETROBRAS Socioambiental.

REFERÊNCIAS

- COHEN, S. Z.; WAUCHOPE, R.D.; KLEIN, A.W.; EADSPORTH, C.V.; GRANCY, R.. **Offsite transport of pesticides in water – mathematical models of pesticide leaching and runoff.** Pure and Applied Chemistry, v.67, p.2109- 2148, 1995.
- COUTINHO, C. F. B.; TANIMOTO, S. T.; GALLI, A.. Pesticidas: Mecanismo de ação, degradação e toxidez. **Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v.15, p.65-72, 2005.
- DORES, E. F. G. C.; CALHEIROS, D. F.. Contaminação por agrotóxicos na bacia do rio Miranda, Pantanal (MS). **Revista Brasileira de Agroecologia**, v.3, 2008.
- EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK (EXTOXNET). **Pesticides active ingredient profiles.** 2010.
- FARIA, N. M. X.. Rural work and pesticides poisoning. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v.20, n.5, p.1298-1306, 2004.
- FILIZOLA, H. F.. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaira. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.37, n.05, p.659-667, 2002.
- FRITZSONS, E.; HINDI, E. C.; MANTOVANI, L. E.RIZZI, N. E.. As alterações da qualidade da água do rio Capivari com o deflúvio: um instrumento de diagnóstico de qualidade ambiental. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.8, n.4, p.239-248, 2003.
- GAMEIRO, C.; ZWOLINSKI, J.; BROTAS, V.. Light control on phytoplankton production in a shallow and turbid estuarine system. **Hydrobiologia**, v.669, p.249-263, 2011.
- GARCIA, E. G.. **Segurança e saúde no trabalho rural: a questão dos agrotóxicos.** São Paulo: Fundacentro, 2001.
- GOMES, N. S.; SILVA, G. A.; PESSOA, A. R. N.. Estudo de Parâmetros Químicos nas Águas do Rio Imbassaí no Trecho do Município de Dias D'ávila – Ba, Candombá. **Revista Virtual**, v.3, n.1, p.1-14, 2007.
- GOMES, C. S. G.. Perfil da produção agrícola no perímetro irrigado Califórnia-SE. **Revista Verde**, Mossoró, v.4, n.1, p.33-40, 2009.
- GOMES, M. A. F.; BARIZON, R. R. M.. **Panorama da Contaminação Ambiental por Agrotóxicos e Nitrato de origem Agrícola no Brasil: Cenário 1992/2011.** Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2014.
- GOSS, D. W.. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. **Weed Technology**, v.6, n.3, p.701-708, 1992.
- GUSTAFSON, D. I.. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.8, n.4, p.339-357, 1989.
- LATUF, M. O.. Diagnóstico das águas superficiais do córrego São Pedro, Juiz de Fora - MG. **Geografia**, Londrina, v.13, n.1, 2004.
- LIMA, J. O. G.; FRANÇA, A. M. M.; LOIOLA, H. G.. Implicações hidroquímicas da condutividade elétrica e do íon cloreto na qualidade das águas subterrâneas do semiárido Cearense. **Rev. Virtual Quim.**, v.6, n.2, p.279-292, 2014.
- LIMA, W. P.. **Hidrologia Florestal aplicada ao Manejo de Bacias Hidrográficas.** 2 ed. Piracicaba: USP/ESALQ, 2008.
- MACÊDO, J. A. B.. **Métodos Laboratoriais de Análises Físico-Químicas e Microbiológicas.** 2 ed. Belo Horizonte: CRQ/MG, 2003.
- MEDEIROS, J. P.; SILVA, V. C. L.; MENDONÇA, F. S.; EVÊNCIO-NETO, J.; BARATELLA-EVÊNCIO, L.; SIMÕES, M. J.. Estudo da toxicidade neonatal da ivermectina em ratos da linhagem Wistar (*Rattus norvegicus albinus*). **Arquivos do Instituto Biológico**, v.7, n.1, p.451-453, 2004.
- NOGUEIRA, P. F.. Análise da concentração dos sólidos em suspensão, turbidez e tds nos principais afluentes. **Revista Geonorte**, v.3, n.4, p.485-494, 2012.
- PEREIRA, M. G.; LOSS, A.; BEUTLER, S. J.; TORRES, J. L. R.. Carbono, matéria orgânica leve e fósforo remanescente em diferentes sistemas de manejo do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.45, n.5, p.508-514, 2010.
- PINHEIRO, A. S.. **Utilização De Agrotóxicos No Perímetro Irrigado Califórnia e suas Influências na Saúde do Trabalhador Rural.** Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2004.
- SCOPEL, R. M.; TEIXEIRA, E. C.; BINOTTO, R. B.. Caracterização hidrogeoquímica de água subterrânea em área de influência de futuras instalações de usinas hidrelétricas - bacia hidrográfica do rio Taquari-Antas/RS, Brasil. **Quím. Nova**, v.28, n.3, p.383-392, 2005.
- SERGIPE. Superintendência de Recursos Hídricos. **Atlas Digital sobre os Recursos Hídricos de Sergipe.** Aracaju: SEPLANTEC-SRH, 2012.
- SILVA, A. A.. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F.. **Tópicos em manejo de plantas daninhas.** Viçosa: UFV, 2007. p.189-248
- SPERLING, M.. **Princípio do tratamento biológico de águas residuárias.** 3 ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

STRASSBURGER, L.. **Uso da terra nas Bacias Hidrográficas do rio do Peixe (SC) e do rio Pelotas (RS/SC) e sua influência limnologia do reservatório da UHE-ITÁ (RS/SC)**. Dissertação (Mestrado em Geografia e Geociências) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

TAVARES, A.R.. **Monitoramento da qualidade das águas do rio Paraíba do Sul e diagnóstico de conservação**. Dissertação (Mestrado) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2005.

VARELA, M., PREGO, R.. Hydrography and phytoplankton in an isolated and non-pristine ria area: the A Coruña Harbour (NW Spain). **Acta Oecologica**, v.24, p.113–124, 2003.

VASCO A. N.. Qualidade da água que entra no estuário do rio Vaza Barris pelo principal fluxo de contribuição de água doce. **Scientia Plena**, v. 6, 2010.

VASCONCELOS, V. M. M.; SOUZA, C. F.. Caracterização dos parâmetros de qualidade da água do manancial Utinga, Belém, PA, Brasil. **Ambi-Agua**, Taubaté, v.6, n.2, p.305-324, 2011.