

RELAÇÃO ENTRE PADRÕES DE AGROTÓXICOS PARA CLASSIFICAÇÃO DE CORPOS D'ÁGUA BRASILEIROS E ECOTOXICIDADE: QUANTO É PROPOSTO E QUANTO É TÓXICO PARA A BIOTA?

Esmeralda Pereira de Araújo(*), Eloisa Dutra Caldas, Eduardo Cyrino Oliveira Filho

* Faculdade de Planaltina, Universidade de Brasília, esmeraldaneta.a@gmail.com

RESUMO

O objetivo deste estudo foi comparar os valores máximos (VM) dos agrotóxicos listados nos parâmetros da Conama 357/05 com resultados de estudos ecotoxicológicos e avaliar se são seguros para a biota aquática. Para a realização do estudo foi feita uma revisão da literatura existente, considerando os idiomas português e inglês. Um total de 35 trabalhos avaliaram a toxicidade desses agrotóxicos para uma ou mais das 58 espécies utilizadas como organismo teste. Os VM previstos para alaclor não protegem algumas espécies de organismos produtores em cenário de água de classes 1-2, assim como o inseticida dieldrin não garante proteção no cenário de águas de classe 3. Para os organismos consumidores primários, os VM de clordano, 2,4-D, DDT, endossulfan, malation e paration na classe 3 são maiores que as concentrações que apresentam toxicidade para diferentes espécies, sendo que para endossulfan e malation, considerando o grupo de consumidores secundários, esses VM também são maiores em ambas as classes citadas. Esses resultados mostram que os VM previstos na legislação Conama 357/05 precisam ser revisados.

PALAVRAS-CHAVE: Ecossistema aquático, *Endpoints*, Regulação, Toxicidade aquática.

INTRODUÇÃO

Utilizados no manejo de várias culturas, o consumo de agrotóxicos tem crescido no Brasil (IBAMA, 2018). Um dos problemas decorrentes desse uso é o transporte dessas substâncias para áreas não alvos, como os corpos hídricos, que implica na biodisponibilidade para aos seres vivos, com possível impacto ecotoxicológico (OLIVER et al., 2012). Por isso, estudos ecotoxicológicos são necessários para auxiliarem na determinação de concentrações que não representem toxicidade para a biota, contribuindo nas tomadas de decisões das agências reguladoras (RONCO et al., 2004).

A resolução Conama 357/05 fornece Valores Máximos (VM) para classificação dos corpos hídricos conforme as características de qualidade das suas águas e assim indica seus usos (BRASIL, 2005). Nessa resolução os agrotóxicos são parâmetros previstos para classificação e enquadramento dos corpos d'água nas classes 1, 2 e 3, dentre as cinco classes. Como no Brasil não existe normativa específica para a proteção da vida aquática quanto aos riscos dos agrotóxicos, os valores estabelecidos para enquadramento dos corpos hídricos, de acordo com sua qualidade, são relevantes para a gestão e perpetuação da vida nesses ecossistemas.

Diante do conhecimento de que os estudos ecotoxicológicos auxiliam na elaboração de resoluções de qualidade da água, como a Conama 357/05, este estudo busca responder a seguinte pergunta: os VM previstos para os agrotóxicos que estão em seu escopo são realmente seguros para os organismos representantes dos ecossistemas aquáticos?

OBJETIVO

Comparar os valores máximos dos agrotóxicos listados nos parâmetros da Conama 357/05 com resultados de estudos ecotoxicológicos e avaliar se são seguros para a biota aquática.

METODOLOGIA

Para obtenção dos dados sobre ecotoxicidade foram realizadas buscas nas bases de dados Web of Science, Scopus e Google Acadêmico utilizando descritores como “aquatic freshwater toxicity”, “chronic”, “acute”, “LC50”, “CE50”, “LOEC” e o nome do agrotóxico, nos idiomas inglês e português. Os agrotóxicos e seus VM, estabelecidos para as classes de águas doces 1-2 e 3, foram considerados nesta avaliação (Tabela 1). Estudos sobre ecotoxicidade de gution, hexaclorobenzeno, metoxicloro, 2,4,5-T e 2,4,5-TP ainda serão pesquisados.

Tabela 1. Agrotóxicos que compõem a lista de padrões de qualidade de água da Conama 357/05 e seus VM. Fonte: Brasil, 2005.

Agrotóxico	Valor Máximo (µg/L)	
	Classes 1 e 2	Classe 3
Alaclor	20	-
Aldrin + Dieldrin	0,005	0,03
Atrazina	2	2
Carbaril	0,02	70
Clordano (cis e trans)	0,04	0,3
2,4-D	4	30
Demeton (Demeton-O e Demeton-S)	0,1	14
2,4-Diclorofenol	0,3	-
DDT (p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD)	0,002	1
Endosulfan (I, II e sulfato)	0,056	0,22
Endrin	0,004	0,2
Glifosato	65	280
Gution	0,005	0,005
Heptacloro + heptacloro epóxido	0,01	0,03
Hexaclorobenzeno	0,0065	-
Lindano (gama-BHC)	0,02	2
Malation	0,1	100
Metolacloro	10	-
Metoxicloro	0,03	20
Paration	0,04	35
Pentaclorofenol	9	9
Simazina	2	-
2,4,5-T	2	2
Toxafeno	0,01	0,21
2,4,5-TP (fenoprop)	10	10
Trifuralina	0,2	-

Os dados ecotoxicológicos obtidos foram tabulados no software Excel, padronizados em µg/L e os resultados apresentados conforme nível trófico para organismos do ecossistema aquático: produtores, consumidores primários e consumidores secundários. Apenas os resultados dos estudos em que os VM previstos na resolução 357/05 são maiores que as concentrações que apresentam toxicidade (VM > toxicidade), que indicam que as espécies não estão protegidas, estão apresentados neste trabalho. Observa-se que quanto menor a dose-efeito de uma substância para determinada espécie, mais tóxica ela é (OLIVEIRA-FILHO & SISINNO, 2013).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dados ecotoxicológicos de 35 estudos, com espécies representantes dos diferentes níveis tróficos do ecossistema aquático, foram incluídos neste trabalho. *Daphnia magna* (crustáceo) e *Lemna minor* (macrófita) foram as espécies mais estudadas das 58 utilizadas como organismos testes nos estudos de toxicidade (Quadro 1).

Quadro 1. Espécies utilizadas como organismos testes para estudos ecotoxicológicos sobre agrotóxicos.

Lista de Espécies			
<i>Acris crepitans</i>	<i>Chlorella vulgaris</i>	<i>Lemna minor</i>	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>
<i>Ambystoma maculatum</i>	<i>Clarias batrachus</i>	<i>Lithobates clamitans</i>	<i>Puntius ticto</i>
<i>Ambystoma maculatum</i>	<i>Culex pipiens fatigans</i>	<i>Litopenaeus vannamei</i>	<i>Rana catesbeiana</i>
<i>Ambystoma opacum</i>	<i>Danio rerio</i>	<i>Lymnaea stagnalis</i>	<i>Rana pipiens</i>
<i>Anabaena flosque</i>	<i>Daphnia carinata</i>	<i>Microcystis</i> sp.	<i>Rana sphenoccephala</i>

Lista de Espécies

<i>Azolla caroliniana</i>	<i>Daphnia magna</i>	<i>Myriophyllum heterophyllum</i>	<i>Rana sylvatica</i>
<i>Bombina bombina</i>	<i>Daphnia pulex</i>	<i>Najas</i> sp.	<i>Rhamdia quelen</i>
<i>Brachionus calyciflorus</i>	<i>Elodea canadensis</i>	<i>Neocaridina denticulata</i>	<i>Scenedesmus obliquus</i>
<i>Bufo americanus</i>	Fathead minnows	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	<i>Scenedesmus quadricauda</i>
<i>Carassius auratus</i>	<i>Gambusia affinis</i>	<i>Oreochromis niloticus</i>	<i>Selenastrum capricornutum</i>
<i>Ceratophyllum demersum</i>	<i>Heterandria formosa</i>	<i>Pacifastacus leniusculus</i>	<i>Silurana tropicalis</i>
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	<i>Heteropneustes fossilis</i>	<i>Paratya australiensis</i>	<i>Thamnocephalus platyurus</i>
<i>Channa punctatus</i>	<i>Hyaella azteca</i>	<i>Physa gyrina</i>	<i>Xenopus laevis</i>
<i>Chironomus ramosus</i>	<i>Hyaella meinerti</i>	<i>Pimephales promelas</i>	
<i>Chlamydomonas reinhardi</i>	<i>Ictalurus punctatus</i>	<i>Poecilia latipinna</i>	

Foram encontrados para os agrotóxicos mostrados na tabela 1 os parâmetros concentração letal (CL₅₀), concentração efetiva (CE₅₀), menor concentração de efeito observado (LOEC) e concentração máxima aceitável (MACT), que utilizaram como organismo teste uma ou mais das espécies descritas no quadro 1.

Para o nível trófico dos produtores, o VM do herbicida alaclor para as classes de corpos hídricos 1-2 são maiores que as concentrações de toxicidade encontradas para as algas *Pseudokirchneriella subcapitata* e *Selenastrum capricornutum*, assim como o VM do inseticida dieldrin para a classe 3 é maior que a concentração que representa toxicidade para o rotífero *Brachionus calyciflorus* (Tabela 2). Esses resultados sugerem que estas espécies estariam potencialmente desprotegidas em recursos hídricos com presença desses compostos em concentrações até mesmo abaixo dos VM previstos na resolução. No Brasil o alaclor é vigente para uso em culturas como algodão, amendoim, café, soja e cana-de-açúcar, mas dieldrin, considerado poluente orgânico persistente, é proibido (ANVISA, 2021).

Tabela 2: Agrotóxicos que apresentaram toxicidade para algumas espécies aquáticas. CL: concentração letal; CE: concentração efetiva; LOEC: menor concentração com efeito observado; MACT: concentração máxima aceitável. * VM maiores que as concentrações de toxicidade.

PRODUTOR						
Agrotóxico	Classes 1 e 2	Classe 3	Parâmetro (µg/L)		Espécie	Referência
Alaclor	20*	-	CE ₅₀ (72h)	6,69	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Souissi et al., 2013
			CE ₅₀ (96h)	10	<i>Selenastrum capricornutum</i>	Fairchild et al., 1998
Dieldrin	0,005	0,03*	LOEC crescimento da população	0,001	<i>Brachionus calyciflorus</i>	Huang et al., 2013
			LOEC proporção de fêmeas ovíferas para fêmeas não ovíferas	0,01	<i>Brachionus calyciflorus</i>	Huang et al., 2013
CONSUMIDOR PRIMÁRIO						
Agrotóxico	Classes 1 e 2	Classe 3	Parâmetro (µg/L)		Espécie	Referência
Clordano	0,04	0,3*	CL ₅₀ (96h)	0,127	<i>Neocaridina denticulata</i>	Huang and Chen, 2004
2,4-D	4	30*	LOEC	29	<i>Hyaella meinerti</i>	Pinto et al., 2021
DDT	0,002	1*	CL ₅₀ (96h)	0,04	<i>Litopenaeus vannamei</i>	Castro-Castro et al., 2005
			CL ₅₀ (168h)	0,03	<i>Litopenaeus vannamei</i>	Castro-Castro et al., 2005

			CE ₅₀ (168h) redução de crescimento	0,04	<i>Litopenaeus vannamei</i>	Castro-Castro et al., 2005
			MACT	<0,02	<i>Litopenaeus vannamei</i>	Castro-Castro et al., 2005
Endossulfan	0,056	0,22*	CL ₅₀ (96h)	0,11	<i>Litopenaeus vannamei</i>	Castro-Castro et al., 2005
			CL ₅₀ (168h)	0,10	<i>Litopenaeus vannamei</i>	Castro-Castro et al., 2005
			MACT	<0,06	<i>Litopenaeus vannamei</i>	Castro-Castro et al., 2005
Malation	0,1	100*	CL ₅₀ (24h)	3,8	<i>Daphnia magna</i>	Ren et al., 2007
			CL ₅₀ (48h)	0,9	<i>Daphnia magna</i>	Ren et al., 2007
Paration	0,04	35*	CL ₅₀ (24h)	1,25	<i>Daphnia magna</i>	Ren et al., 2007
			CL ₅₀ (48h)	0,38	<i>Daphnia magna</i>	Ren et al., 2007

CONSUMIDOR SECUNDÁRIO

Agrotóxico	Classes 1 e 2	Classe 3	Parâmetro (µg/L)	Espécie	Referência	
Endossulfan	0.056*	0,22*	CL ₅₀ (24h)	0,0004	<i>Chironomus ramosus</i>	Majumdar & Gupta, 2009
			CL ₅₀ (96h)	0,006	<i>Chironomus ramosus</i>	Majumdar & Gupta, 2009
Malation	0,1*	100*	CL ₅₀ (24h)	0,00139	<i>Chironomus ramosus</i>	Majumdar & Gupta, 2009
			CL ₅₀ (96h)	0,000032	<i>Chironomus ramosus</i>	Majumdar & Gupta, 2009

A respeito do grupo de consumidores primários, os VM estabelecidos para clordano, 2,4-D, DDT, endossulfan, malation e paration não garantem proteção para os crustáceos *Neocaridina denticulata*, *Hyalella meinerti*, *Litopenaeus vannamei* e *Daphnia magna* no cenário de corpos d'água classe 3 (Tabela 2). Os VM para endossulfan e malation também são maiores que as concentrações de toxicidade relatadas nos estudos para o consumidor secundário *Chironomus ramosus*, inseto, em cenários de corpos hídricos classes 1-2 e 3. Clordano, DDT, endossulfan e paration foram banidos no Brasil, mas o herbicida 2,4-D é usado em culturas como arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, soja, milho e trigo, e o inseticida e acaricida malation em trigo, soja, milho, sorgo, pastagem e hortaliças (ANVISA, 2021).

CONCLUSÃO

Comparar um conjunto de dados de estudos ecotoxicológicos com a normativa sobre qualidade de água no Brasil colabora para o desenvolvimento da gestão dos recursos hídricos no país e na proteção da sua biota aquática. Assim sendo, os valores máximos da Conama 357/05 para os agrotóxicos alaclor, dieldrin, clordano, 2,4-D, DDT, malation, paration e endossulfan não garantem proteção para alguns representantes dos ecossistemas de águas doces superficiais em cenários das classes 1-2 e/ou 3. Embora clordano, DDT, endossulfan e paration tenham sido banidos no Brasil, a manutenção desses compostos na lista de parâmetros da Conama 357/05, considerando os valores de toxicidade para a biota aquática, é necessária tendo em vista a possibilidade da ocorrência de usos irregulares. Adicionalmente, os VM de 2,4-D e malation também devem ser ajustados, principalmente por serem substâncias utilizadas no país.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Anvisa. **Monografia de agrotóxicos – em vigência**. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acesoainformacao/dadosabertos/informacoes-analiticas/monografias-de-agrotoxicos>. Acesso em: 07, outubro de 2021.
2. Castro-Castro, V., Siu-Rodas, Y., Gonzalez-Huerta, L., Sokolov, M. Y. **Toxic effect of DDT and endosulfan in white shrimp postlarvae *Litopenaeus vannamei* (Decapoda: Penaeidae) from Chiapas, Mexico**. Revista de Biología Tropical, v. 53, n. 1–2, 2005.
3. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357, 17 de março de 2005**. Estabelece normas e padrões para qualidade das águas, lançamentos de efluentes nos corpos receptores e dá outras providências.
4. Fairchild, J.F., Ruessler, D.S., Carlson, A.R. **Comparative sensitivity of five species of macrophytes and six species of algae to atrazine, metribuzin, alachlor, and metolachlor**. Environmental Toxicology and Chemistry, v. 17, n. 9, p. 1830–1834, 1998.

5. Huang, D.J.; Chen, H.C. **Effects of chlordane and lindane on testosterone and vitellogenin levels in green neon shrimp (*Neocaridina denticulata*)**. International Journal of Toxicology, v. 23, n. 2, p. 91–95, 2004.
6. Huang, L., Xi, Y., Zha, C., Wen, X. **Responses in the population growth and reproduction of freshwater rotifer *Brachionus calyciflorus* to four organochlorine pesticides**. International Journal of Limnology, v. 49, 79-85, 2013.
7. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). **Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto 4.074/2002**. Dados atualizados: 25/06/2018. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=594&Itemid=54>. Acesso em: 20 out. 2019.
8. Majumdar, T.N., Gupta, A. **Acute toxicity of endosulfan and malathion on *Chironomus ramosus* (Insecta: Diptera: Chironomidae) from north Cachar hills, Assam, India**. Journal of Environmental Biology, v. 30, n. May, p. 469–470, 2009.
9. Oliver, D.P., Kookana, R.S., Anderson, J.S., Cox, J.W., Waller, N., Smith, L.H. **Off-site transport of pesticides in dissolved and particulate forms from two land uses in the Mt. Lofty Ranges, South Australia**. Agricultural Water Management, v. 106, p. 78–85, 2012.
10. Pinto, T.J.S., Moreira, R.A., Silva, L.C.M., Yoshi, M.P.C., Goulart, B.V., Fraga, P.D., Rolim, V.L.S., Montagner, C.C., Daam, M.A., Espindola, E.L.G. **Toxicity of fipronil and 2,4-D formulations (alone and in a mixture) to the tropical amphipod *Hyalella meinerti***. Environmental Science and Pollution Research, v. 28, p. 38308–38321, 2021.
11. Ren, Z., Zha, J., Ma, M., Wang, Z., Gerhardt, A. **The early warning of aquatic organophosphorus pesticide contamination by on-line monitoring behavioral changes of *Daphnia magna***. Environmental Monitoring and Assessment, v. 134, 373–383, 2007.
12. Ronco, A., Báez, M.C.D., Granados, Y.P. Conceptos generales. In: Morales, G.C. (ed.). **Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas - Estandarización, Intercalibración, Resultados y Aplicaciones**. 1 ed. México: IMTA, 2004. Canadá: IDRC, 2004. p. 17-22.
13. Souissi, Y., Bouchonnet, S., Bourcier, S., Kusk, K.O., Sablier, M.; Andersen, H.R. **Identification and ecotoxicity of degradation products of chloroacetamide herbicides from UV-treatment of water**. Science of the Total Environment, v. 458–460, p. 527–534, 2013.
14. Oliveira Filho, E.C., Sisinho, C.L.S. Histórico, evolução e conceitos básicos da toxicologia. In: Sisinho, C.L.S.; Oliveira Filho, E.C. (org.). **Princípios de toxicologia ambiental: conceitos e aplicações**. 1 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2013. p. 135-153.