

AVALIAÇÃO DO RISCO DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA POR PESTICIDAS: COMPARAÇÃO ENTRE MODELOS

Carolina Lourencetti¹; Maria Lucia Ribeiro² & Mary Santiago-Silva³

Resumo - Vários modelos têm sido usados para avaliar a probabilidade de contaminação de água subterrânea. Estes modelos levam em consideração, isoladamente ou em conjunto, as propriedades físico-químicas dos pesticidas e do solo e as condições ambientais. A aplicação desses modelos é importante para selecionar os princípios ativos que devem ser prioritariamente analisados em programas de monitoramento ambiental e também para o estabelecimento de indicadores ambientais. Pode-se trabalhar com modelos mais simples (*screening* da EPA, GUS e LIX) ou mais complexos (AF, RF e TLPI), dependendo dos parâmetros disponíveis. A comparação destes modelos, para doze pesticidas foi efetuada, e os resultados obtidos mostram as limitações e as divergências entre os mesmos, particularmente quando fatores como tipo de solo e temperatura são computados nos cálculos dos modelos. Os resultados indicam que o TLPI (*temperature leaching potential index*) é o modelo mais adequado para a investigação de pesticidas em solos tropicais.

Abstract -The evaluation of potential groundwater contamination by pesticides has been done worldwide using several dispersion models. These risk analyses involve parameters as physical and chemical properties of pesticides, soil characteristics, and weather conditions. The application of models can be used as the first step of a tired approach for specifying which chemicals should deserve longer attention and expensive studies of leachability and can used to establish environmental indicators. There are simple models (screening EPA, GUS, and LIX) and complex ones (AF, RF, and TLPI): they depend on the parameters availablily. The comparison between these models, for twelve pesticides, shows the limitation and disagreement, mainly when the criteria of the kind of soil and its temperature are used in model utilized. The results pointed out that the TLPI is the more adequate model to investigate the pesticides in tropical soils.

¹ Auxiliar de pesquisa-Uniara, aluna de Doutorado IQ - Unesp, carolina@posgrad.iq.unesp.br

² Pesquisador do Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente - Uniara. Centro Universitário de Araraquara, Rua Voluntários da Pátria, 1309; 14801-320 - Araraquara, SP; Tel: (16) 2017126 - Fax: (16) 2017100. mestradoo@uniara.com.br

³ Pesquisador IQ - Unesp. Instituto de Química - Unesp, Rua Prof. Francisco Degni, s/n; 14801-970 - Araraquara, SP; Tel: (16) 2016600 - Fax: (16) 2227932. mssqam@iq.unesp.br

Palavras-Chave - Herbicida, contaminação, modelo de avaliação de risco.

INTRODUÇÃO

Atividades agrícolas são conhecidas como fonte de poluição não pontual de águas superficiais e subterrâneas, dentre elas a monocultura da cana-de-açúcar (HIRATA, 1995; TSIHRINTZIS, 1997; LAABS, 2002; MATALLO, 2003; GOMES, 2001). A intensa atividade agrícola desenvolvida sobre áreas de mananciais tem causado preocupação, uma vez que potencializa a vulnerabilidade natural dessas áreas às contaminações decorrentes das aplicações de pesticidas (LANCHOTE, 1999; PESSOA, 2003). É importante ressaltar que, em alguns casos, menos de 0,1% da quantidade de pesticidas aplicados alcançam a peste alvo, enquanto o restante (99,9%) tem potencial para se mover para outros compartimentos ambientais como as águas superficiais e subterrâneas (YOUNOS, citado por SABIK, 2000). Portanto, a contaminação da água subterrânea por pesticidas pode ocorrer pela lixiviação através da água no solo e através da erosão dos solos (FILIZOLA, 2002; BRIGANTE, 2003).

Programas de monitoramento ambiental, realizados por meio de estudos de campo bem planejados, são considerados por diversos autores como melhor procedimento de avaliação e de minimização da poluição da água subterrânea (COHEN, 1995; ALBANIS, 1998; AZEVEDO, 2000; FILIZOLA, 2002). Estes estudos podem ser realizados analisando-se diretamente a água e/ou o solo, uma vez que o potencial de contaminação da água subterrânea por pesticidas depende da mobilidade dos mesmos no solo. Devido ao grande número de princípios ativos utilizados na agricultura, as análises exigem métodos multi-resíduos eficientes e capazes de detectar limites máximos de resíduos estabelecidos por legislação (LMR) e concentrações consideradas de alerta para a saúde humana (SABIK, 2000). Entretanto, estudos de monitoramento apresentam elevado custo e consomem muito tempo devido ao grande número de análises que devem ser realizadas. Além desse problema, quando se trabalha com a matriz de água subterrânea deve-se ressaltar outras limitações na interpretação dos resultados de monitoramento, tais como: fator de diluição e repetibilidade na coleta das amostras em um mesmo ponto.

Quando estes dados não estão disponíveis, o que ocorre na maioria dos casos, outro caminho deve ser encontrado para simular a realidade. Segura (2001) e Cohen (1995) relatam metodologias para avaliação da probabilidade de contaminação de água subterrânea por pesticidas, com diferentes graus de dificuldades, desde as mais simples até a construção de mapas de vulnerabilidade usando SIG (Sistema de Informações Geográficas) e cálculos de probabilidade de contaminação mediante modelos matemáticos.

Neste sentido, a avaliação da mobilidade de pesticidas no solo pode envolver aproximações diretas ou indiretas. Estimativas diretas envolvem a aplicação dos pesticidas no campo, onde as condições ambientais são naturais, ou em colunas de solo, podendo-se portanto controlar as condições ambientais, com análises de amostras do solo em diferentes profundidades (RACKE, 1997; OLIVEIRA, 2001). Já as estimativas indiretas são baseadas na medida de parâmetros que utilizam modelos para classificação da mobilidade dos pesticidas no solo (OLIVEIRA, 2001), tais como, índice de GUS (*Groundwater Ubiquity Score*) (FUNARI, citado por FERRACINI, 2001), critérios de *screening* da EPA (COHEN, 1995), fatores de atenuação (AF) e retardamento (RF) (MATTOS, 1999), índice de LIX (*screening leachability index*) (SPADOTTO, 2002) e TLPI (*temperature leaching potential index*) (PARAÍBA, 2003).

Esses modelos podem ser utilizados para selecionar quais produtos devem receber mais atenção durante estudos mais específicos de estimativa da mobilidade e também são fatores considerados na obtenção de indicadores ambientais e na avaliação de risco à saúde humana em locais contaminados. Estes modelos levam em consideração alguns dos parâmetros que influenciam no transporte da molécula de pesticida do solo para água subterrânea. Tais parâmetros são: propriedades do pesticida (solubilidade, pressão de vapor, coeficiente de partição carbono orgânico/água (K_{oc}) e coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) do solo), condições ambientais (clima, textura e conteúdo de água do solo), características da paisagem (topografia e presença de sistemas de drenagem e redes de entrada de escoamento de águas superficiais) e práticas de manejo (agricultura, seleção da cultura e método de aplicação do pesticida) (ALBANIS, 1998; SABIK, 2000; MARTÍNEZ, 2000). Entretanto, Cohen (1995), em sua revisão, alerta para as incertezas inerentes a esses modelos de representação do ambiente que variam com o tipo de solo, clima, cultura, entre outros.

Este trabalho tem como objetivo calcular e comparar os modelos mais empregados para avaliação da probabilidade de contaminação de água subterrânea por herbicidas, tendo como base trabalhos descritos na literatura.

HERBICIDAS ESTUDADOS

Como o objetivo deste trabalho é de comparar modelos, os herbicidas estudados foram os referenciados por Paraíba (2003) que estão na lista de ingredientes ativos das monografias da ANVISA (2004) permitidos para uso na cultura de cana-açúcar. O potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por esses herbicidas tem sido objeto de pesquisas nacionais (PESSOA, 2003; FILLIZOLA, 2002; MATALLO, 2003; BRONDI, 2004) e internacionais (BENGTSON, 1998; WOOD, 2002).

Um levantamento efetuado junto à Associação dos Plantadores de Cana-de-Açúcar da região de Araraquara-SP e em casas agropecuárias da mesma cidade para obtenção dos pesticidas mais freqüentemente aplicados na cultura da cana nessa região, confirmou que os herbicidas são os mais empregados como pré e pró-emergenciais.

As propriedades físico-químicas dessas moléculas estão apresentadas na Tabela 1, respectivamente.

Tabela 1 - Propriedades dos herbicidas estudados.

Herbicida	Pm (g mol ⁻¹)	Pv (Pa)	S (g m ⁻³)	Koc (m ³ kg ⁻¹)	t½ (dia)	k (dia ⁻¹)	K _H (Pa m ³ mol ⁻¹)
2,4-D	221	1,86E-02	20031	2,00E-02	10	0,0693	8,424E-05
Alaclor	269,8	2,00E-03	170,31	1,50E-01	15	0,0462	1,301E-03
Atrazina	215,7	3,85E-05	33	1,00E-01	77	0,0090	10,33E-05
Ciazina	240	2,13E-07	171	1,90E-01	14	0,0495	1,227E-07
Clomazona	239	1,92E-03	1100	3,00E-01	30	0,0231	17,12E-05
Fluazifop-P- butílico	383,4	3,33E-05	1,1	5,70E+00	15	0,0462	4,765E-03
Metribuzim	214,3	5,80E-05	1050	6,00E-02	40	0,0173	4,859E-06
Pendimetalina	281,3	4,00E-03	0,3	5,00E+00	90	0,0077	1,539
Picloram	241,5	8,40E-05	430	5,00E+00	30	0,0231	1,937E-05
Simazina	201,7	2,94E-06	6,2	9,50E-02	60	0,0116	3,926E-05
Sulfentrazona	387,2	1,30E-07	0,11	4,20E-02	540	0,0013	18,78E-05
Trifluralina	335,3	6,10E-03	0,18	8,00E+00	60	0,0116	4,664

Pm - peso molecular; Pv - pressão de vapor; S - solubilidade em água; Koc - coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo; t½ - tempo de meia-vida do pesticida no solo; k - constante de velocidade de reação de primeira ordem do pesticida ($k = \ln 2 / t_{1/2}$); K_H - constante de Henry.

FERRAMENTAS/MODELOS PARA AVALIAÇÃO DA PROBABILIDADE DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

As ferramentas/modelos para avaliação da probabilidade de contaminação de água subterrânea levam em consideração, isoladamente ou em conjunto, as propriedades dos pesticidas, as condições ambientais, as características da paisagem e as práticas de manejo. Há, portanto, modelos mais simples, como o índice de GUS, critério de *screening* da EPA e LIX, que consideram

somente as propriedades do pesticida, e modelos mais complexos, como AF, RF e TLPI que necessitam de todas as variáveis descritas anteriormente.

Nos Quadros 1 e 2 estão apresentados e comparados os modelos mais aplicados para a avaliação de risco de contaminação por pesticida e os critérios de avaliação desses modelos, respectivamente. As expressões que definem estes modelos estão apresentadas nas equações de 1 a 5e.

Quadro 1 - Comparação dos modelos utilizados para avaliar a probabilidade de contaminação de pesticidas.

	<i>GUS</i>	<i>EPA</i>	<i>LIX</i>	<i>AF/RF</i>	<i>TLPI</i>
<u>Propriedades dos pesticidas</u>					
K_{oc}	X	X	X	X	X
K_H	-	X	-	X	X
t^{1/2} (solo)	X	X	-	X	X
t^{1/2} (água)	-	X	-	-	-
S	-	X	-	-	X
ΔH_v	-	-	-	-	X
P_v	-	-	-	-	X
k_D	-	-	-	-	X
E_a	-	-	-	-	X
K	-	-	X	-	X
<u>Propriedades do solo</u>					
FC ou θ_{FC}	-	-	-	X	X
ρ_b	-	-	-	X	X
ρ_p	-	-	-	X	X
OC ou f_{OC}	-	-	-	X	X
<u>Características climáticas e hidrológicas</u>					
T	-	-	-	-	X
L, d ou z	-	-	-	X	X
q ou J_w	-	-	-	X	X

OC ou f_{OC} - carbono orgânico do solo; ρ_b - densidade específica do solo (ou global); ρ_p - densidade de partícula do solo; FC ou θ_{FC} - capacidade de campo do solo; T - temperatura do solo; L, d ou z - distância da água subterrânea (ou de uma profundidade desejada) a uma superfície; q ou J_w - recarga líquida da água subterrânea; K_{oc} - coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo; K_H - coeficiente de partição ar-água do pesticida; S - solubilidade do pesticida em água; P_v - pressão de

vapor do pesticida; k - velocidade de degradação do pesticida no solo; k_D - coeficiente de sorção do pesticida; E_a - energia de ativação da degradação do pesticida; ΔH_v - entalpia de volatilização; $t_{1/2}$ - tempo de meia vida do pesticida

Quadro 2 - Critérios de avaliação de modelos utilizados para avaliar a probabilidade de contaminação de pesticidas.

<i>Modelo</i>	<i>Classificação</i>	<i>Modelo</i>	<i>Classificação</i>
GUS	Potencial de Lixiviação	LIX	Potencial de lixiviação
< 1,8	Não sofre	0	Mínimo
1,8 a 2,5	Zona de transição	0,0 a 0,1	Zona de transição
≥ 2,8	Apresenta potencial	≥ 1	Apresenta potencial
Screening EPA		LTPI	Potencial de lixiviação
Solubilidade em água	> 30 mg/L	0 a 24	Muito baixo
K_{oc}	< 300-500 mL/g	24 a 49	Baixo
K_H	< 10^{-2} Pa m ³ /mol	49 a 74	Moderado
DT ₅₀ no solo	> 14-21 dias	74 a 89	Alto
DT ₅₀ na água	> 175 dias	89 a +∞	Muito alto
Fator de atenuação (AF)	Potencial de lixiviação	Fator de retardamento (RF)	Potencial de adsorção
0,0	Nulo	1,0	Muito baixo
0,0 a 1,0E-04	Muito baixo	1,0 a 2,0	Baixo
1,0E-04 a 1,0E-02	Baixo	2,0 a 3,0	Médio
1,0E-02 a 1,0E-01	Médio	3,0 a 10,0	Alto
1,0E-01 a 2,50E-01	Alto	> 10,0	Muito alto
2,5E-01 a 1,0	Muito alto		

$$GUS = \log\left(t_{\frac{1}{2}}\right)(4 - \log K_{oc}) \quad (1)$$

$$LIX = \exp(-kxK_{oc}) \quad (2)$$

$$AF = \exp\left(\frac{-0,693LRFFC}{qt_{\frac{1}{2}}}\right) \quad (3)$$

$$RF = 1 + \left(\frac{\rho_b OCK_{OC}}{FC}\right) + \left(\frac{\left\{\left[\left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_p}\right) - FC\right] K_H\right\}}{FC}\right) \quad (4)$$

$$TLPI = \frac{1000q}{k(L,t)LRF(L,h)FC} \quad (5)$$

$$k(L,t) = \left(\frac{\ln(2)}{t_{\frac{1}{2}}}\right) \exp\left(\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_r + 273} - \frac{1}{T(L,t)}\right)\right) \quad (5a)$$

$$K_D(L,t) = (OCK_{OC}) \exp\left(\frac{\Delta H_a}{R}\left(\frac{1}{T_r + 273} - \frac{1}{T(L,t)}\right)\right) \quad (5b)$$

$$RF(L,t) = 1 + \frac{\rho k_D(L,t)}{FC} + \frac{\delta H(L,t)}{FC} \quad (5c)$$

$$H(L,t) = \left(\frac{PmPv}{SR(T_r + 273)}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_v}{R}\left(\frac{1}{T_r + 273} - \frac{1}{T(L,t)}\right)\right) \quad (5d)$$

$$k_D(L,t) = (OCK_{OC}) \exp\left(\frac{AH_a}{R}\left(\frac{1}{T_r + 273} - \frac{1}{T(L,t)}\right)\right) \quad (5e)$$

Além dos parâmetros descritos no Quadro 2, Cohen (1995) sugere acrescentar aos critérios de screening da EPA condições de vulnerabilidade do campo, tais como: recarga (precipitação > 25cm/ano), presença de nitrato (altos níveis em água subterrânea são indícios de contaminação por pesticidas) e características do aquífero (não confinado, solo poroso sobre o aquífero). Conforme os

autores, quando todas as características químicas e as condições de campo concordam com os critérios deste modelo, o potencial de contaminação de água subterrânea é alto.

Embora os resultados previstos pelo método de GUS, descritos na literatura, concordem na sua maioria com estudos de monitoramento ambiental, o índice de GUS prediz valores negativos para moléculas com tempo de meia vida curta e/ou alto coeficiente de sorção (SPADOTTO, 2002). Esta é uma limitação desta ferramenta.

Os índices AF (Attenuation factor) e RF (Retardation factor) exigem levantamento de informações pedológicas, climáticas, hidrológicas, além das propriedades físico-químicas dos pesticidas. Os resultados são expressos em “rankings” (Quadro 2) comparativos de potencial de mobilidade inerente dos pesticidas e de susceptibilidade dos solos de sofrerem lixiviação e, conseqüentemente, dos pesticidas atingirem a água subterrânea.

O índice TLPI além dos mesmos parâmetros exigidos para o cálculo de AF e RF, inclui a temperatura do solo.

COMPARAÇÃO DE MODELOS PARA AVALIAÇÃO DA PROBABILIDADE DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

A comparação dos modelos utilizados para a avaliação da probabilidade de contaminação de água subterrânea foi realizada a partir de um trabalho da literatura que aplica o modelo TLPI a 31 moléculas de pesticidas utilizadas na cultura de milho e soja. Dentre os 31 herbicidas estudados, 12 são aplicados também na cultura de cana-de-açúcar.

Como o modelo TLPI (PARAÍBA, 2003) requer todos os parâmetros listados no Quadro 1, foi possível calcular, com as equações de 1 a 4, 4 modelos de avaliação de risco para 12 herbicidas, utilizados na cultura de cana-de-açúcar, com os valores do trabalho de Paraíba (2003). Este autor estudou dois tipos de solo, TONQ (neossolo quartzarênico) e TDRL (latossolo vermelho) cujos principais constituintes são areia e argila, respectivamente. Assim, os valores de TLPI e AF/RF serão apresentados para os dois tipos de solo. Os resultados obtidos para todos os modelos estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados obtidos após aplicação dos modelos.

<i>Herbicida</i>	<i>TLPI</i>		<i>AF</i>		<i>RF</i>		<i>GUS</i>	<i>LIX</i>	<i>EPA</i>
	TONQ	TDRL	TONQ	TDRL	TONQ	TDRL			
2,4-D	19 (MB)	11 (MB)	0,0589 (M)	1,4E-35 (N)	0,1962 (N)	1,000 (MB)	5,699 (PL)	0,25 (PL)	PL
Alaclor	34 (B)	7 (MB)	7,00E-07 (N)	3,7E-169 (N)	1,472 (B)	0,6442 (N)	5,673 (PL)	9,766E-(M)	PL
Atrazina	89 (A)	47 (B)	0,1592 (A)	1,4E-38 (N)	0,9805 (MB)	0,2174 (N)	9,432 (PL)	0,4065 (PL)	PL
Ciazina	11 (MB)	6 (MB)	5E-09 (N)	4,5E-229 (N)	1,862 (B)	0,6902 (N)	5,411 (PL)	8,215E-05 (M)	PL
Clomazona	18 (MB)	9 (MB)	7E-07 (N)	5,4E-169 (N)	2,941 (M)	0,3221 (N)	6,681 (PL)	9,766E-04 (M)	PL
Fluazifop-P- butílico	1 (MB)	0 (MB)	3E-234 (N)	0 (N)	55,88 (MA)	0,6442 (N)	3,815 (PL)	4,06E-115 (M)	I
Metribuzim	57 (Md)	31 (B)	0,1197 (A)	3,5E-33 (N)	0,5882 (N)	0,3107 (N)	8,366 (PL)	0,3535 (PL)	PL
Pendimetalina	5 (MB)	2 (MB)	4E-36 (N)	0 (N)	50,83 (MA)	0,1074 (N)	6,451 (PL)	1,888E-17 (M)	N
Picloram	2 (MB)	1 (MB)	4E-103 (N)	0 (N)	49,02 (MA)	0,3221 (N)	4,876 (PL)	6,735E-51 (M)	I
Simazina	71 (Md)	38 (B)	0,1064 (A)	1,6E-37 (N)	0,9314 (N)	0,2225 (N)	8,930 (PL)	0,3337 (PL)	I
Sulfentrazone	856 (MA)	488 (MA)	0,8957 (MA)	7,1E-40 (N)	0,412 (N)	0,5350 (N)	14,69 (PL)	0,9475 (PL)	I
Trifluralina	2 (MB)	1 (MA)	2E-88 (N)	0 (N)	83,92 (MA)	0,1610 (N)	5,507 (PL)	7,289E-41 (M)	M

MB – muito baixo; B – baixo; Md- moderado; A – alto; MA – muito alto; N – nulo; M – mínimo; PL – potencial de lixiviação; I - inconclusivo.

Os índices mais simples, GUS, LIX e EPA, que consideram apenas as propriedades físico-químicas dos pesticidas são úteis para uma análise preliminar, especialmente em regiões de monocultura, que empregam muitos princípios ativos, localizadas em áreas que apresentam elevada vulnerabilidade à contaminação de água subterrânea, como por exemplo, áreas de recarga/afloramento de aquíferos. Os resultados podem indicar quais pesticidas e eventualmente seus produtos de degradação devem ser investigados prioritariamente. Os critérios de GUS e LIX apresentam faixas de classificação (Quadro 2), enquanto que para trabalhos que utilizam o critério de *screening* da EPA há divergências para o estabelecimento do número de parâmetros utilizados na aplicação do modelo e na identificação do potencial de contaminação dos pesticidas (FERRACINI, 2001; BRITO, 2001; COHEN, 1995)

Os modelos AF, RF e TLPI envolvem um número maior de informações a respeito do solo e do clima, entretanto essas constantes são identificados nos trabalhos (SPADOTTO, 2001; MATTOS, 1999; PARAIBA, 2003) com símbolos diferentes, o que pode dificultar a comparação entre os modelos. Sendo assim, para facilitar o entendimento dos símbolos, no Quadro 1 foram apresentadas as simbologias empregadas nos trabalhos da literatura.

Os dados da Tabela 2 mostram que o índice de GUS apresenta potencial de lixiviação para todos os herbicidas estudados. Entretanto, o índice de LIX, que também utiliza somente as propriedades dos pesticidas, apresenta potencial de lixiviação para 5 dos 12 herbicidas estudados. Estes resultados sugerem que o uso de um único índice que considera somente as propriedades físico-químicas dos pesticidas, não é um procedimento adequado para prever a probabilidade de contaminação de água subterrânea por pesticidas.

Ao comparar os índices AF e RF, observa-se que os diferentes valores das propriedades dos dois solos estudados influenciam no resultado desse índice para os herbicidas atrazina, metribuzim, simazina, sulfentrazone e 2,4-D, uma vez que o solo, cujo maior componente é a argila, apresenta maior potencial de adsorção e conseqüentemente menor potencial de lixiviação.

Quando os índices TPLI e AF são comparados, para o mesmo herbicida e o mesmo tipo de solo, diferentes potenciais de lixiviação são obtidos para os herbicidas simazina, sulfentrazone e 2,4-D.

Em seu trabalho, Paraíba (2003) sugere que a contaminação de água subterrânea é dependente de condições hidrológicas e climáticas e das propriedades do solo e dos pesticidas. Além desses parâmetros, a inclusão da temperatura do solo nesses modelos de avaliação é importante e essencial para estimar o potencial de lixiviação de herbicidas em solos tropicais, o que também é enfatizado por Racke (1997), uma vez que o comportamento de pesticidas em solos tropicais é ainda pouco investigado (RACKE, 1997; RACKE, 2003).

A análise comparativa dos resultados de aplicação de índices é restrita devido principalmente a três fatores: 1) variação dos valores das constantes físico-químicas dos pesticidas, 2) para um grande

número de princípios ativos algumas constantes não estão disponíveis na literatura (FERRACINI, 2001) e 3) para muitos princípios ativos não há investigações sobre os metabólitos (produtos de degradação) que podem apresentar maior probabilidade de contaminação ambiental e terem igual, menor ou maior toxicidade do que os compostos pais (SABIK, 2000; GILLIOM, 2001).

Embora os índices sejam estabelecidos para os compostos individuais, a aplicação agrícola de pesticidas é, algumas vezes, realizada utilizando-se misturas, o que pode acarretar mudança do comportamento da molécula no ambiente; os efeitos sinérgicos são ainda pouco estudados (GILLIOM, 2001; FALCONER, 2002).

Os modelos são ferramentas valiosas para avaliação dos pesticidas no ambiente, mas é importante ressaltar que eles não refletem exatamente a realidade, mas representam de forma simplificada o comportamento dos pesticidas no ambiente (COHEN, 1995). Assim, os modelos que incluem outros fatores, tais como: as propriedades do solo, dos pesticidas e condições climáticas, levam a uma melhor simulação da realidade ambiental.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso de modelos que avaliem o potencial de contaminação de água subterrânea por pesticidas pode ser utilizado para escolher quais compostos deveriam receber maior atenção em estudos mais complexos, como os estudos de monitoramento ambiental. Estes modelos relacionam separadamente ou em conjuntos as propriedades do pesticida, do solo e condições climáticas e hidrológicas. Os resultados desses modelos simulam o mais próximo possível a realidade quando levam em consideração o maior número de parâmetros. Portanto dentre os modelos comparados neste trabalho, o TPLI é o mais completo, sendo o mais adequado para investigações do comportamento de pesticidas em solos tropicais, onde há um grande consumo dos mesmos devido á agro-indústria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALBANIS, T. A.; HELA, D. G.; SAKELLARIDES, T. M.; KONSTANTINOU, I. K.
Monitoring of pesticide residues and their metabolites in surface and underground waters of Imathia (N. Greece) by means of solid-phase extraction disk and gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 823, p. 59-71, 1998.
- [2] ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) Monografias (ingredientes ativos utilizados – herbicidas - na cultura da cana-de-açúcar). Disponível em:
<http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm_pesquisa_ingrediente.asp>. Acesso em: 29 abr. 2004.

- [3] AZEVEDO, D. A.; LACORTE, S.; VINHAS, T.; VIANA, P.; BARCELÓ, D. Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river water from Portugal by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 879, p. 13-26, 2000.
- [4] BENGTON, R. L.; SELIM, H. M.; RICAUD, R. Water quality from sugarcane production on alluvial soils. **Transactions of the ASAE**, v. 41, n. 5, p. 1331-1336, 1998.
- [5] BRIGANTE, J.; ESPÍNDOLA, E. L. G.; POVINELLI, J.; ELER, M. N.; SILVA, M. R. C.; DORNFELD, C. B.; NOGUEIRA, A. M. **Avaliação ambiental do rio Mogi-Guaçu: resultados de uma pesquisa com abordagem ecossistêmica**. São Carlos: Rima Editora, 2002, 60 p.
- [6] BRITO, N. M.; AMARANTE Jr., O. P.; ABAKERLI, R.; SANTOS, T. C.; RIBEIRO, M. L. Risco de contaminação de águas por pesticidas aplicados em plantações de eucaliptos e coqueiros: análise preliminar. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, p. 93-104, 2001
- [7] BRONDI, S. H. G.; LANÇAS, F. M. HPLC determination of pesticide residues widely employed in sugar-cane cultures in river water samples. **Journal of liquid chromatography & related technologies**, v. 27, n. 1, p. 171-179, 2004.
- [8] COHEN, S. Z.; WAUCHOPE, R. D.; KLEIN, A. W.; EADSFORTH, C. V.; GRANNEY, R. Offsite transport of pesticides in water mathematical models of pesticide leaching and runoff. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 12, p. 2109-2148, 1995.
- [9] FALCONER, K. Pesticide environmental indicators and environmental policy. **Journal of Environmental Management**, v. 65, p. 285-300, 2002.
- [10] FERRACINI, V. L.; PESSOA, M. C. Y. P.; SILVA, A. S.; SPADOTTO, C. A. Análise de risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais da região de Petrolina (PE) e Juazeiro (BA). **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, p. 1-16, 2001
- [11] FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, C. J. A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília**, v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002.
- [12] GILLIOM, R. Pesticides in the hydrologic system-what do we know and what is next? **Hydrological processes**, v. 15, p. 3197-3201, 2001.
- [13] GOMES, M. A.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. L. Ocorrência do herbicida tebuthiuron na água subterrânea da microbacia do córrego espraçado, Ribeirão Preto-SP. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, p. 65-76, 2001

- [14] HIRATA, R.; RODRIGUES, L.; PARAÍBA, L.; BUSCHINELLI, C. Groundwater contamination risk from agricultural activity in São Paulo State (Brasil). BGS (British Geological Survey) Technical Report WD/95/26: 93-101. Nottingham, UK, 1995
- [15] LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.; ZECH, W. Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, p. 256-268, 2002.
- [16] LANCHOTE, V. L.; BONATO, P. S.; CERDEIRA, A. L.; SANTOS, N. A. G.; CARVALHO, D.; GOMES, M. A. HPLC screening and GC-MS confirmation of triazine herbicides residues in drinking water from sugar cane área in Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 118, p. 329-337, 2000.
- [17] MARTÍNEZ, R. C.; GONZALO, E. R.; LAESPADA, M. E. F.; ROMÁN, F. J. S. S. Evaluation of surface- and ground-water pollution due to herbicides in agricultural areas of Zamora and Salamanca (Spain). **Journal of Chromatography A**, 869, p. 471-480, 2000.
- [18] MATALLO, M. B.; LUCHINI, L. C.; GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; CERDEIRA, A. L.; MARIN, G. C. Lixiviação dos herbicidas tebutiuron e diuron em colunas de solo. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 83-90, 2003.
- [19] MATTOS, L. M.; SILVA, E. F. Influência das propriedades de solo e de pesticidas no potencial de contaminação de solos e águas subterrâneas. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 9, p. 103-124, 1999.
- [20] OLIVEIRA Jr, R. S.; KOSHINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**, v. 41, p. 97-110, 2001.
- [21] PARAÍBA, L. C.; CERDEIRA, A. L.; SILVA, E. F.; MARTINS, J. S.; COUTINHO, H. L. C. Evaluation of soil temperature effect on herbicide leaching potential into groundwater in the Brazilian Cerrado. **Chemosphere**, v. 53, p. 1087-1095, 2003.
- [22] PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M. A. F.; NEVES, M. C.; CERDEIRA, A. L.; SOUZA, M. D. Identificação de áreas de exposição ao risco de contaminação de águas subterrâneas pelos herbicidas atrazina, diuron e tebutiuron. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p.111-122, 2003.
- [23] RACKE, K. D. Release of pesticides into the environmental and initial concentrations in soil, water, and plants. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 75, n. 11-12, p. 1905-1916, 2003.
- [24] RACKE, K. D.; SKIDMORE, M. W.; HAMILTON, D. J.; UNSWORTH, J. B.; MIYAMOTO, J.; COHEN, S. Z. Pesticides fate and tropical soils. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 69, n. 6, p. 1349-1371, 1997.

- [25] SABIK, H.; JEANNOT, R.; RONDEAU, B. Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters. **Journal of Chromatography A**, v. 885, p. 217-236, 2000.
- [26] SEGURA, J. E. S.; LOUREIRO, C. O. Proposta metodológica para a avaliação da probabilidade de contaminação da água subterrânea com praguicidas. **Anais do X Congresso da Associação Brasileira de Águas Subterrâneas**, 2001.
- [27] SPADOTTO, C. A. Screening method for assessing pesticide leaching potential. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, Curitiba, v. 12, p. 69-78, 2002.
- [28] SPADOTTO, C. A.; FILIZOLA, H.; GOMES, M. A. F. Avaliação do potencial de lixiviação de pesticidas em latossolo da região de Guaíra. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, p. 127-136, 2001.
- [29] TSIHRINTZIS, V. A.; FUENTES, H. R.; GADIPUDI, R. K. GIS-Aided modeling of nonpoint source pollution impacts on surface and ground waters. **Water Resources Management**, v. 11, p. 207-218, 1997.
- [30] WOOD, B. P.; GUMBS, F.; HEADLEY, J. V. Distribution and occurrence of atrazina, deethylatrazine, and ametryne residues in groundwater of the tropical Island Barbados. **Communications in soil science and plant analysis**, v. 33, n. 15-18, p. 3501-3515, 2002.