

AVALIAÇÃO DE RISCO DE PESTICIDAS APLICADOS NO MUNICÍPIO DE ARARI, MARANHÃO, BRASIL: BASE PARA PROGRAMA DE CONTROLE AMBIENTAL DO RIO MEARIM

SIMONE MARIA F. S. GASPAR*
GILVANDA SILVA NUNES**
CLÁUDIO URBANO B. PINHEIRO***
OZELITO POSSIDÔNIO DO AMARANTE JÚNIOR****

Este artigo apresenta estudo sobre a realidade social, econômica e ambiental de trabalhadores rurais do município de Arari, Maranhão (Brasil). Para avaliar os impactos ocupacionais e ambientais, causados pelo uso intenso de pesticidas, foi aplicado questionário semi-estruturado e analisadas amostras de água provenientes do rio Mearim, principal fonte de abastecimento do município. Os resultados obtidos evidenciaram que 30% dos trabalhadores rurais são analfabetos, 68% não lêem os rótulos dos produtos, 12% sofreram intoxicação comprovada por agrotóxicos, 41,7% guardam as embalagens cheias dentro de suas próprias residências e 46% jogam as embalagens vazias nas roças. Cerca de 60% das amostras de água analisadas revelaram algum tipo de resíduo de agrotóxicos, incluindo resíduos de inseticidas organoclorados em concentrações bastante elevadas. Esses resultados evidenciaram ausência preocupante de políticas públicas visando a melhoria do nível de informação entre os agricultores. Somente mudança gradual no sistema produtivo local seria capaz de reverter tal situação.

PALAVRAS-CHAVE: AGROTÓXICOS; RISCOS AMBIENTAIS E OCUPACIONAIS.

- * Química Industrial, Mestre em Sustentabilidade de Ecossistemas Aquáticos e Continentais pela Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luis.
- ** Professora e pesquisadora, Departamento de Tecnologia Química, UFMA, membro efetivo do Núcleo de Análises de Resíduos de Pesticidas (NARP).
- *** Professor e pesquisador, Departamento de Oceanografia e Limnologia, UFMA.
- **** Professor e pesquisador, Departamento Acadêmico de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão (CEFET/MA) e membro colaborador do NARP (e-mail: vandasn@terra.com.br).

1 INTRODUÇÃO

O uso de pesticidas para combater pragas, doenças e ervas daninhas, é prática muito comum em todas as regiões do Brasil e vem se acentuando a cada ano. Tal situação exige controle e estudos que possibilitem o monitoramento de possíveis contaminações do meio ambiente.

As zonas agricultáveis do Maranhão são altamente dependentes de insumos químicos, dentre os quais estão os agrotóxicos. O uso indiscriminado desses produtos tem levado ao aparecimento de resíduos nos diferentes compartimentos ambientais (água, solo, ar) e nos alimentos, bem como o surgimento de inúmeros casos de intoxicação em trabalhadores rurais. Situações similares têm sido observadas em outras regiões brasileiras (CARVALHO, SCHLITTLER e TORNISIELO, 2000; CALDAS e SOUZA, 2000; RUEGG, 1991) e exigem políticas públicas mais eficazes para prevenir efeitos nocivos ao ambiente.

A Baixada Maranhense (BM), região que faz parte da Amazônia Legal, situa-se ao norte do estado e constitui complexo ecológico com muitos rios, lagos, estuários alagáveis e solos agricultáveis (CUNHA, 2003; PIRIS e PEREIRA, 1985). A BM apresenta solos formados por elementos aluviais com pequeno declive, que é insuficiente para o fluxo de água dos diversos rios que cortam a região. As grandes cheias dos rios, no período de chuvas, aliadas à baixa velocidade de infiltração de águas fluviais nos solos são responsáveis por inundações nos campos naturais (CUNHA, 2003). O clima é quente e úmido (tropical) e o regime pluviométrico define duas estações, uma chuvosa e outra seca. A agricultura de subsistência constitui o tipo mais comum de atividade de produção nos municípios que a compõem (SANTOS, 2002; SANTOS, 2001). Em alguns municípios, como é o caso de Arari, o uso de pesticidas ocorre em grande escala, não havendo preocupação com seus efeitos danosos à saúde humana e ao ambiente (SANTOS, 2001).

A região agrícola ribeirinha de Arari, composta por oito povoados que se encontram à margem do Rio Mearim são os principais responsáveis pela produção agrícola do município. Os produtos mais cultivados são o arroz, o milho, o feijão, a mandioca, a cana-de-açúcar e a melancia, sendo o arroz irrigado a maior produção agrícola do município.

Este estudo teve como objetivo principal caracterizar a história da sustentabilidade da produção agrícola do município de Arari, localizado na bacia hidrográfica do rio Mearim, avaliando-se o risco de contaminação das águas por agrotóxicos e sua relação com os problemas de saúde da população. Especificamente, efetuou-se a caracterização histórica do uso e efeitos dos agrotóxicos conforme relato dos agricultores da região. Também foram levantados os impactos ambientais significativos relacionados aos agrotóxicos a partir dos resultados de análises químicas (detecção de resíduos) em amostras de água do rio Mearim.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO E USO DE AGROTÓXICOS

Na parte inicial do estudo foram levantados dados meteorológicos, pedológicos e topográficos, bem como avaliadas as condições de trabalho e os problemas de saúde ocupacional. Para tanto, foram realizadas diversas visitas aos principais povoados que compõem a região agrícola ribeirinha do município de Arari (Bonfim, Barreiro, Santo Antonio, Nova Trizidela, Trizidela II, Macaquiçal, Estirão Grande e Santa Inês). A história do uso de agrotóxicos na região de Arari, reconstruída a partir de fatos cronológicos, foi relatada pelos agricultores da região que ajudaram a compor a retrospectiva e o comparativo com a situação atual.

População amostral de 132 trabalhadores respondeu questionário, tipo semi-estruturado, sobre a aplicação de agrotóxicos por famílias ribeirinhas envolvidas em algum tipo de cultivo agrícola.

2.2 AVALIAÇÃO DE RISCO DOS PRINCIPAIS AGROTÓXICOS APLICADOS NA REGIÃO

A partir das informações obtidas no campo efetuou-se o levantamento dos principais agrotóxicos aplicados no cultivo do arroz de sequeiro e irrigado, além de outros cultivos de menor extensão como o milho e a mandioca. Em seguida, foram aplicados modelos para efetuar a avaliação preliminar do risco potencial desses agrotóxicos em função das características dos seus princípios ativos. Os modelos selecionados foram: 1) critérios da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), que envolvem os valores de solubilidade em água (25°C), o coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (K_{oc}) e a meia-vida do composto no solo e na água (DT_{50}) para avaliar os riscos de contaminação ambiental, e 2) o índice de GUS (Groundwater Ubiquity Score), que inclui o valor de meia-vida do composto no solo (DT_{50}) e o coeficiente de adsorção desse à matéria orgânica do solo (K_{oc}) (MARQUES et al., 2003; MAGALHÃES et al., 2002; BRITO et al., 2001; DORES e LAMINICA-FREIRE, 1999). Pelo índice de GUS avalia-se o potencial de determinado composto ser lixiviado e atingir águas subterrâneas, utilizando as propriedades do próprio princípio ativo e desconsiderando as propriedades do solo (MARQUES et al., 2003). Para a determinação desse índice empregou-se a equação: $GUS = (\log DT_{50(solo)}) \times (4 - \log K_{oc})$ (MARQUES et al., 2003; MAGALHÃES et al., 2002; BRITO, 2001).

2.3 MEDIDA DOS NÍVEIS DE CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS

Foram realizadas coletas de águas de superfície e a 1,5 m de profundidade, em sete pontos ao longo do rio Mearim. As amostras (350 mL) de água foram coletadas em frascos âmbar e conservadas sob refrigeração até o momento da análise de resíduos de agrotóxicos. Os pontos de amostragem foram definidos em função da sua proximidade com áreas agrícolas (Quadro 1).

QUADRO 1 – DEFINIÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM DE ÁGUA NO RIO MEARIM, MUNICÍPIO DE ARARI/MA

AMOSTRA (Código)	LOCAL DE COLETA
A1 – sup	Água de superfície, coletada próximo ao povoado de Santa Helena
A1 – prof	Água de profundidade (1,5 m), coletada próximo ao povoado de Santa Helena
A2 – sup	Água de superfície, coletada em uma das plantações de arroz, localizada entre os povoados de Macaquiçal e Santa Helena
A2 – prof	Água de profundidade (1,5 m), coletada em uma das plantações de arroz localizada entre os povoados de Macaquiçal e Santa Helena
A3 – sup	Água de superfície, coletada próximo ao povoado Trizidela II
A3 – prof	Água de profundidade (1,5 m), coletada próximo ao povoado Trizidela II
A4 – sup	Água de superfície, coletada nas proximidades da empresa Bom Sucesso
A4 – prof	Água de profundidade (1,5 m), coletada nas proximidades da empresa Bom Sucesso
A5 – sup	Água de superfície, coletada próximo ao povoado Barreiro
A5 – prof	Água de profundidade (1,5 m), coletada próximo ao povoado Barreiro
A6 – Água de arraste	Água coletada na plantação de arroz da empresa Bom Sucesso
A7 – sup	Água de superfície, coletada próximo ao povoado de Macaquiçal
A7 – prof	Água de profundidade (1,5 m), coletada próximo ao povoado de Macaquiçal

Sup = água superficial; prof = água de profundidade.

Após coleta e rápido transporte ao laboratório, as amostras foram submetidas à filtração a vácuo em membranas de 0,45 μm de diâmetro (acetato de celulose). Utilizou-se a técnica de extração de pesticidas em fase sólida (SPE), empregando cartuchos de C_{18} (octadecil sílica) pré-condicionados com metanol puro (BARCELÓ e HENNION, 1997; SUSUKI, YAGUCHI e YAMAGISHI, 1994). Os compostos retidos no cartucho, após passagem em fluxo de 2,5 mL min^{-1} , foram removidos com mistura de metanol/acetonitrila (1:1). Os extratos obtidos foram guardados em freezer (-18°C) até a análise.

Para determinação dos teores de pesticidas nas amostras foram empregados kits comerciais de imunoenaios (EnviroLogix®, Portland, Maine, EUA), cujas especificações encontram-se no Quadro 2. Procurou-se selecionar sistemas analíticos com limites de detecção abaixo de 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$, valor máximo estabelecido internacionalmente para resíduos de pesticidas individuais (BARCELÓ e HENNION, 1997). Imediatamente antes da aplicação dos métodos imunológicos, os extratos foram diluídos com tampão fosfato pH 7,0 a fim de eliminar o efeito dos solventes orgânicos (NUNES et al., 1998).

QUADRO 2 – KITS DE ANÁLISES UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DOS RESÍDUOS DE PESTICIDAS

Identificação do Kit	Pesticida ou grupo de pesticidas analisado	Tipo de ensaio	Faixa de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)
EP-001	Acetanilidas (grupo de herbicidas sistêmicos seletivos)	Imunoensaio ELISA (kit contendo placas com micro-orifícios cobertos com anticorpos)	0,04 – 1,0	0,03
EP-014	Inseticidas inibidores da enzima acetilcolinesterase (carbamatos e organofosforados)	Imunoensaio ELISA (kit contendo placas com micro-orifícios cobertos com antígenos)	0,2 - 50	0,1
EP-021	Inseticidas organoclorados (não-sistêmicos, como ciclodienos e DDT)	Imunoensaio ELISA (kit contendo placas com micro-orifícios cobertos com anticorpos)	10 - 20	6
EP-012	Piretróides sintéticos	Idem	-	0,5
EP-003	Triazinas (herbicidas sistêmicos seletivos)	Idem	0,04 - 4	0,01
EP-026	Benomil/Carbendazim (fungicidas sistêmicos)	Idem	50 - 100	40
EP-023	Paraquat (herbicida de contato não-seletivo)	Idem	0,02 – 1,0	0,01
EP-025	Paration (inseticida organofosforado)	Idem	0,04 – 4,0	0,023
EP-019	Isoproturon (herbicida sistêmico seletivo)	Idem	0,05 – 2,0	0,005
EP-002	Aldicarb (inseticida sistêmico, acaricida e nematocida)	Idem	3 - 100	2,6
EP-004	Clorpirifós (inseticida organofosforado, não-sistêmico)	Idem	0,3 – 6,0	0,3

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO E RECONSTRUÇÃO DA HISTÓRIA

A agricultura praticada no município de Arari até 1975 era totalmente itinerante e de subsistência,

caracterizada pela exploração do consórcio mandioca/arroz com milho ou do consórcio arroz/milho com feijão caupi. Pequena parte dos agricultores ainda explorava a mandioca solteira e o feijão caupi solteiro no sistema “abafado”. Esses plantios eram efetuados nas roças de toco que consistiam na broca, derrubada, queima, encoivramento e confecção de cerca artesanal com materiais juntados durante o encoivramento. A produtividade desse sistema era pequena, o controle de ervas daninhas manual e não havia uso de adubo. A fertilidade era adquirida mediante queimada e poucos faziam o controle de pragas.

O Departamento de Pesquisa e Experimentação (DEP) da antiga Secretaria de Agricultura do Estado do Maranhão (SAGRIMA), em Arari, fundou campo experimental, em 1975, com o objetivo de comprovar o potencial das campinas herbáceas da Baixada Maranhense (BM) para a exploração da cultura do arroz irrigado. Em 1977, o referido Departamento foi transformado na Empresa Maranhense de Pesquisa Agropecuária (EMAPA). Devido ao sucesso obtido na área de melhoramento vegetal, fertilidade de solo, controle químico de ervas daninhas e de pragas, além de manejo do solo, a EMAPA transformou o campo experimental na Unidade da Execução de Pesquisa de Âmbito Regional (UEPAR/Arari) em 1980. Naquela época existiam três sistemas de produção para exploração da cultura do arroz irrigado: o de plantio convencional (transplântio em curva de nível), o de plantio com semente pré-germinada a lanço e o sistema de plantio em regime de transplântio. Para controle das ervas daninhas eram utilizados os produtos Machete e Herbadox (herbicidas da classe das dinitroanilinas). Mais tarde, esses herbicidas foram substituídos pela mistura do Propanin (propanil, herbicida da classe das propioanilidas) com o DMA BR 803 (2,4-D, herbicida da classe dos ácidos ariloxialcanóicos). Os pequenos agricultores aplicavam e continuam aplicando os produtos com bomba costal manual, enquanto que os grandes agricultores utilizavam pulverizador automático acoplado em trator.

Somente em 1980 surgiu o sistema de plantio mecanizado, tanto para o cultivo de arroz de sequeiro favorecido em terra baixa, como para irrigação em curvas de nível. A partir da década de 90, a maioria dos agricultores passou a praticar a agricultura mecanizada de arroz no período chuvoso com sucessão de feijão caupi ou melancia. O cultivo de arroz é efetuado com o uso de sementes de variedades melhoradas e o controle de ervas daninhas com a mistura Propanin/DMA BR 803. O manejo das pragas (lagarta elasmó, *Elasmopalpus lignosellus*; lagarta militar, *Spodoptera frugiperda*, e “chupão dos grãos”, *Oebalus poecila*) tem sido efetuado com o uso dos produtos comerciais Folimate ou Folisuper (paration metílico, inseticida da classe dos organofosforados) ou Decis 2,5 (decametrina, inseticida piretróide). As pragas conhecidas como “cangapara” (*Tibraca limbativentris*) e “broca do colmo” (*Diatraea saccharalis*) têm sido controladas com o Metafós ou Azodrin (monocrotofós, inseticida organofosforado) e a “bicheira da raiz do arroz” (*Oryzophagus oryzae*) com Furadan 5G granulado (carbofuran, inseticida carbamato), ou Sevin (carbaril, inseticida carbamato).

A partir de 1999 foi introduzida nas áreas de cultivo irrigado dos pequenos rizicultores do povoado Nova Trizidela, a metodologia de plantio em regime de transplântio devido ao problema de infestação do capim-macho (*Ischaemum rugosum*), arroz-vermelho (*Oryza sativa*) e arroz-preto (*Oryza sativa*). Isso permitiu recuperar boa parte da produtividade, além do controle das ervas daninhas apenas com a lâmina d’água, eliminando-se o uso de herbicidas ainda muito explorado nas áreas que ficam às margens do rio Mearim. Tal prática tem contribuído para o assoreamento do leito do rio, devido à destruição da mata ciliar com conseqüente arraste de partículas do solo para as águas. Esses problemas foram se agravando ao longo do tempo, principalmente com a extinção da maioria dos órgãos que prestavam assistência técnica rural e a conseqüente interrupção de diversos programas que beneficiavam o pequeno agricultor. Nesse sistema de plantio de terra baixa, após a colheita do arroz, a maioria dos agricultores planta melancia ou feijão caupi. O plantio da melancia tem ocorrido sobre a palhada do arroz e o controle da praga, denominada pulgão (*Rhopalosiphum rufiabdominale*), efetuado com a aplicação dos inseticidas Folimate (ou Folisuper) ou Malaton 50AE (malation, inseticida organofosforado). O feijão caupi é plantado na palhada do arroz ou pelo sistema mecanizado, sem adubo, sendo realizado o controle da broca do colmo com a combinação de Azodrin com Metafós.

3.2 NÍVEL DE ESCOLARIDADE/INFORMAÇÃO DOS ENTREVISTADOS

A maioria dos trabalhadores entrevistados, composta por homens jovens, tinha idade média de 30 anos, dos quais 25% declararam aplicar agrotóxicos há cerca de 10 anos. Aproximadamente 30% dos entrevistados enquadravam-se na faixa entre 50 e 65 anos. Quase 80% desses são aplicadores de pesticidas nas plantações de arroz. A baixa escolaridade agrava a questão da falta de informação, pois cerca de 30% nunca entraram em salas de aula. Outro dado preocupante é que 68% dos entrevistados não lêem os rótulos dos produtos que estão sendo aplicados e 74% não utilizam nenhum equipamento de proteção individual (EPI). Além disso, cerca de 65% dos trabalhadores permanecem com a mesma roupa durante todo o dia após aplicação dos produtos, acentuando o risco de intoxicação.

Cerca de 12% dos entrevistados declararam ter sentido possíveis sintomas de intoxicação por pesticidas e 32% conhecem ou sabem de outras pessoas que também sentiram os mesmos sintomas. Contudo, 77% desconhecem algum tipo de doença ou danos causados ao meio ambiente ou aos seres vivos pelo uso inadequado de agrotóxicos. Poucos trabalhadores procuraram o posto de saúde quando acometidos de alguns dos sintomas mais característicos de intoxicação por esses produtos, tais como dores de cabeça, náuseas, distúrbios gástricos, etc. (TIMBRELL, 1995). Na maioria das vezes, os trabalhadores rurais sequer desconfiam que os sintomas podem estar associados com intoxicações por agrotóxicos. Esse fato não permite compor estatística confiável a respeito dos casos de intoxicação por agrotóxicos na região. O número de mortes por intoxicação em Arari é ainda desconhecido, mas os dados coletados na região permitiram estimar que cerca de 30% dos trabalhadores na ativa já apresentou algum tipo de distúrbio ocasionado por agrotóxicos. Alguns sintomas descritos são semelhantes aos do mal de Parkinson (TIMBRELL, 1995) e tendem a intensificar-se com a utilização continuada dos produtos, sem a necessária proteção individual.

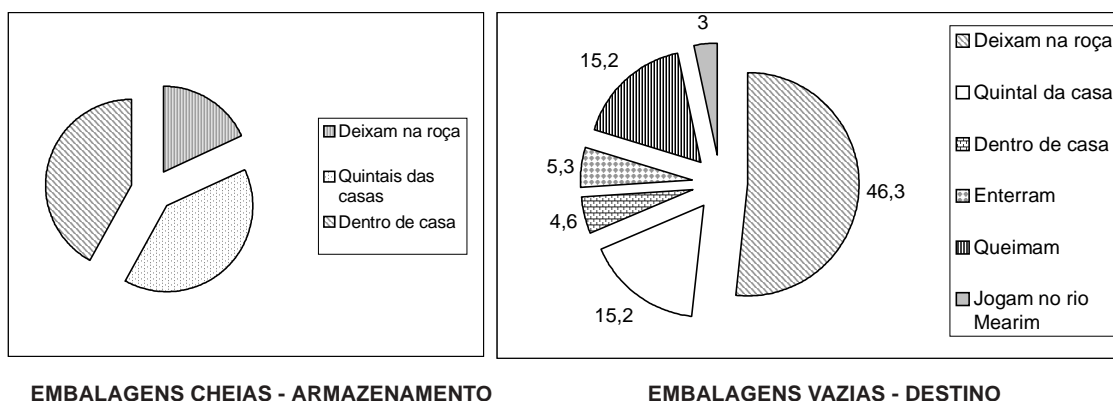
Não há acompanhamento de órgãos oficiais na região para prestar algum tipo de orientação a esses agricultores. Cerca de 97% dos entrevistados responderam que nunca tiveram algum tipo de acompanhamento, nem foram fiscalizados por órgãos oficiais. Os poucos conhecimentos que adquiriram vêm sendo passados ao longo das últimas décadas entre familiares e vizinhos.

3.3 A QUESTÃO AMBIENTAL

No município de Arari, assim como em praticamente toda a região da BM, ainda não há projeto de implantação de programas voltados para preservação do meio ambiente, apesar da importância do problema. O uso crescente e indiscriminado de agrotóxicos em Arari e nos arredores tem preocupado a população local. Observou-se que na maioria das propriedades visitadas, as quantidades de agrotóxicos aplicados por hectare são excessivas em relação às recomendações e até mesmo em relação à produção. Convém salientar que muitos dos inseticidas utilizados são letais para animais de sangue frio (BAIRD, 1995; TIMBRELL, 1995; TOMLIM, 1994), havendo casos de mortandade de animais e acidentes por intoxicação. Já se menciona, por exemplo, a enorme redução da população de espécies de peixes como o mandubé (*Ageneiosus spp*), além da morte de outras espécies supostamente relacionadas com o uso excessivo de agrotóxicos. Há relatos da própria população sobre casos de peixes mortos encontrados às margens do rio, próximo das roças de arroz irrigado.

Verificou-se que grande parte dos entrevistados (41,7%) ainda guarda os frascos de agrotóxicos cheios dentro da própria casa (Figura 1) e que 37,1% utilizam seus quintais para armazenar os produtos. Isto é particularmente preocupante, pois tais práticas têm provocado graves casos de envenenamento de crianças e animais. Também favorecem os casos de suicídio, já que não há nenhum tipo de controle da utilização, da quantidade estocada, nem da forma de armazenagem dos produtos. O destino das embalagens vazias é incorreto, sendo a maioria abandonada nos terreiros das casas ou nos arredores das roças (Figura 1), contribuindo para a poluição do solo, das águas dos rios e até mesmo dos lençóis freáticos.

FIGURA 1 - FORMAS DE ARMAZENAMENTO DAS EMBALAGENS DE AGROTÓXICOS CHEIAS E DESTINO DAS VAZIAS



3.4 ESTUDO PRÉVIO DO COMPORTAMENTO AMBIENTAL DOS AGROTÓXICOS MAIS APLICADOS NA REGIÃO DE ARARI

Os dados obtidos em relação aos parâmetros utilizados pela metodologia da EPA e pelo método GUS forneceram noções da movimentação e/ou degradação dos agrotóxicos no ambiente, e também do seu maior ou menor grau de contaminação. O Quadro 3 apresenta os resultados das avaliações realizadas para os princípios ativos mais comumente utilizados na região.

QUADRO 3 – AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS POR ALGUNS DOS AGROTÓXICOS MAIS APLICADOS NA REGIÃO AGRÍCOLA DE ARARI/MA

PRINCÍPIO ATIVO	AVALIAÇÃO DE RISCO
Carbaril	Inseticida carbamato; solubilidade em água a 20-25°C de 8 mg L ⁻¹ ; tempo de meia-vida (dias) > 350 (na água) e 7-28 (no solo); K _{OC} de 124 cm ³ g ⁻¹ . O composto apresenta alta persistência na água e DT ₅₀ > 100 dias. Índice de GUS = 2,759 (pesticida na faixa de transição, ou seja potencial mediano para lixiviação); pelo método de Goss=baixo potencial associado ao sedimento
Paration metílico	Inseticida da classe dos organofosforados; solubilidade a 20-25°C de 55x10 ⁵ mg L ⁻¹ ; K _{OC} de 236 cm ³ g ⁻¹ e tempo de meia-vida (dias) de 33-40 (na água). Método de Goss = baixa possibilidade de lixiviação e médio potencial de transporte em águas, além de apresentar baixa persistência em solos (DT ₅₀ < 30 dias). Assim, esse composto é passível de ser encontrado tanto nas águas subterrâneas, quanto nas águas superficiais
2,4-D (2,4-ácido diclorofenoxiacético)	Herbicida da classe dos ácidos ariloxialcanóicos; solubilidade em água a 20-25°C de 311 mg L ⁻¹ ; tempo de meia-vida (dias) > 7 (no solo), e K _{OC} de 39 cm ³ g ⁻¹ . Índice de GUS = 2,035 (potencial mediano para lixiviação); pelo método de Goss = baixo potencial de transporte em águas no sedimento. Portanto, esse composto tem maior probabilidade de ser encontrado nas águas mais superficiais
Paraquat (composto quaternário de amônio)	Herbicida da classe dos bipyridílicos; solubilidade em água a 20-25°C de 7x10 ⁵ mg L ⁻¹ e K _{OC} < 1x10 ⁶ cm ³ g ⁻¹ . Apresenta alta persistência no solo, com DT ₅₀ > 100 dias. Pelo método de Goss = pesticida com alto potencial de transporte dissolvido em água, portanto susceptível a ser transportado na coluna d'água, podendo ser encontrados resíduos em locais bem distantes do ponto de aplicação
Propanil (3,4-dicloro- propionanilida)	Herbicida da classe das propioanilidas; solubilidade em água a 20-25°C de 130 mg L ⁻¹ ; K _{OC} de 149 cm ³ g ⁻¹ e DT ₅₀ 1-2 (na água) e 2 (no solo). Índice de GUS = 0,549 (não sofre lixiviação, tem pouca mobilidade, contaminando apenas águas superficiais); pelo método de Goss = baixo potencial de transporte associado ao sedimento
Benomil	Fungicida da classe dos benzimidazóis; solubilidade em água a 20-25°C de 4 mg L ⁻¹ ; K _{OC} de 1.900 cm ³ g ⁻¹ e tempo de meia-vida (dias) de 0,08 (na água) e 0,8 (no solo). Índice de GUS = -0,069 (não sofre lixiviação). Método de Goss = baixo potencial de transporte associado ao sedimento, o que o torna passível de contaminar águas superficiais. Não se fixa às partículas sólidas do solo com facilidade
Carbendazim	Fungicida da classe dos benzimidazóis; solubilidade a 20-25°C de 8 mg L ⁻¹ ; K _{OC} de 129cm ³ g ⁻¹ e tempo de meia-vida (dias) de 8-32 (no solo). Índice de GUS = 2,844 (provável lixiviação), com possível contaminação de águas subterrâneas; pelo método de Goss = baixo potencial de transporte associado ao sedimento

3.5 RESULTADOS DAS ANÁLISES DE PESTICIDAS NAS ÁGUAS DO RIO MEARIM

Os compostos analisados foram selecionados em função da possibilidade de ocorrência de resíduos dos agrotóxicos, conforme informações prévias. Alguns kits de imunoenaios apenas forneceram a indicação quanto à ausência/presença de determinadas classes de compostos, como no caso dos inibidores de enzimas colinesterases (inseticidas carbamatos e organofosforados), dos inseticidas dos grupos dos organoclorados e piretróides e dos herbicidas do grupo das triazinas e das acetanilidas. Em outros casos, os resultados foram apresentados por faixa de concentração na qual o pesticida pode estar presente na amostra de água analisada.

Os herbicidas dos grupos das acetanilidas e os inseticidas inibidores de enzimas colinesterase (carbamatos e organofosforados) foram encontrados em maior quantidade, tanto nas águas superficiais quanto nas águas de profundidade (Tabela 1). Esses dados estão de acordo com o histórico do uso de pesticidas na região, uma vez que grande parte dos resíduos é proveniente de inseticidas inibidores de colinesterases e de herbicidas do grupo das acetanilidas. Também inclui o herbicida paraquat, amplamente utilizado na região, e que foi encontrado em 60% das amostras de águas superficiais. Explicação plausível para esse fato é que o paraquat tem baixa mobilidade e a estrutura iônica das moléculas permite com que seja facilmente adsorvido pelos componentes do solo. Para ser lixiviado, o herbicida deve estar na solução do solo ou adsorvido a pequenas partículas, como argilas, ácidos fúlvicos e húmicos com baixo peso molecular, aminoácidos, peptídeos e açúcares, entre outros (THOM et al., 1992; ISENSEE, 1991; LEONARD, 1989). O solo argiloso da região pode ter facilitado sua lixiviação e, por conseqüência, seu aparecimento nas águas superficiais do rio.

TABELA 1 - PERCENTUAIS DOS AGROTÓXICOS ENCONTRADOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA COLETADAS NO RIO MEARIM

Classes de agrotóxicos	Porcentagem (%)	
	Água superficial	Água a 1,5 m de profundidade
Fungicidas	20	0
Inseticidas piretróides	20	20
Inseticidas organoclorados	20	20
Herbicidas do grupo das acetanilidas	60	60
Paraquat	60	20
Carbamatos e organofosforados	60	60

A presença de resíduos de inseticidas organoclorados (OC) em cerca de 20% das amostras de águas analisadas causa surpresa e grande preocupação. Embora o método de detecção empregado não identifique os princípios ativos, a presença de OC evidencia necessidade urgente de controle da aplicação desses produtos. Os OC foram descartados para uso fito e domissanitário desde a década de 70 nos Estados Unidos da América (EUA) e na Europa (BARCELÓ e HENNION, 1997). Os principais motivos de tal restrição envolveram sua toxicidade elevada para peixes e grande parte da microbiota aquática, seu elevado potencial de bioacumulação nos organismos (com conseqüente contaminação em toda a cadeia alimentar), sua grande resistência à degradação microbiana e sua elevada persistência em todos os compartimentos ambientais. Além disso, o tempo de meia-vida dos OC varia de alguns meses até cerca de 30 anos, dependendo do produto (TOMLIM, 1994; DAY et al, 1989). No Brasil, os OC foram banidos para uso fitossanitário desde 1986 pelo Ministério da Agricultura, tendo permanecido

apenas o DDT para uso controlado em campanhas de combate a doenças tropicais (malária, febre amarela, etc.). Posteriormente, o DDT foi proibido até mesmo para essa finalidade. O aparecimento de resíduos de organoclorados pode indicar o uso de produtos como, por exemplo, Aldrin e Dieldrin para o controle de pragas, principalmente cupins, mas somente investigação mais aprofundada pode ajudar a elucidar esse fato.

Observação intrigante, segundo os dados das análises por ELISA nas amostras de água (Quadro 4), é a ausência total de resíduos de pesticidas nas águas coletadas próximas ao povoado de Trizidela II. Além de constituir o local com maior quantidade de plantio de arroz irrigado da região (80% da produção de Arari) é também o de maior quantidade de agrotóxicos aplicados. Tal resultado pode ter ocorrido pelo grande fluxo de inversão de maré do Rio Mearim, principalmente no mês em que foram realizadas as coletas das amostras (agosto). Isto corrobora a teoria de que nem sempre resíduos de agroquímicos são, necessariamente, encontrados nos pontos de aplicação (ROUSSEL, CAVELIER e VAN WERF, 2000; CHAIN, 1995; ISENSEEN, 1991). Esse fato é de certa forma tranquilizante, já que o ponto de coleta ficava próximo do local de coleta de água para abastecimento da cidade de Arari.

A exploração agrícola local parece ter falhado no que se refere às dimensões social e ambiental da sustentabilidade. Embora tenha gerado certo ganho econômico, tanto para os grandes quanto para os pequenos agricultores, o uso de agrotóxicos tem deixado rastros danosos de contaminação do ambiente e da população. Uma das alternativas viáveis para reverter esse quadro seria a implantação paulatina de sistemas agroecológicos. Porém, a agroecologia envolve mudança de paradigma e, conseqüentemente, comportamental. Antes, é necessário intenso trabalho de organização social e de conscientização. As pessoas devem ser alertadas quanto ao papel de cada um e a importância do seu trabalho, não só como forma de gerar produtos e serviços, mas também visando a preservação ambiental.

QUADRO 4 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DO RIO MEARIM – ARARI/MA – AGO/2003

Amostra (código)	Descrição da Amostra	Pesticidas aplicados na região, no período de estudo	Resíduos de pesticidas encontrados após análise e suas concentrações ou faixas de concentrações aproximadas
A1-sup	Água de superfície, coletada na localidade de Santa Helena	- Trifluralina (herbicida) - 2,4-D (herbicida 2,4-ácido diclorofenoxiacético) - Propanil (herbicida – 3,4-dicloropropionanilida) - Carbaril (inseticida da classe dos carbamatos) - Glifosato (herbicida) - Paraquat (herbicida – composto quaternário de amônio) - Paration (inseticida da classe dos organofosforados)	- Teste positivo para acetanilidas (propanil pode estar presente na faixa de conc. de 0,5 a 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) - Teste positivo para inibidores de acetilcolinesterase, como carbamatos e organofosforados (carbaril pode estar presente, na faixa de conc. de 0,02 a 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$) - Teste positivo para Paraquat (> 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$)
A1-prof	Água de profundidade (1,5 m), coletada na localidade de Santa Helena	- Paraquat - 2,4-D - Propanil - Carbaril	- Teste positivo para acetanilidas (propanil pode estar presente na faixa de conc. de 0,5 a 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) - Teste positivo para inibidores de acetilcolinesterase, como carbamatos e organofosforados (carbaril pode estar presente, na faixa de conc. de 0,02 a 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$)
A2-sup	Água de superfície, coletada em uma das plantações de arroz, entre Macacaíçal e Santa Helena	- 2,4-D - Quinclorac (nome comercial: Facet; herbicida) - Propanil - Paraquat - Clomazone (herbicida) - Metsulfuron metílico (nome comercial: Ally; herbicida) - Pendimetalina (nome comercial: herbadox; herbicida)	- Teste positivo para inibidores de acetilcolinesterase, como carbamatos e organofosforados (> 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$) - Teste positivo para paraquat (> 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$) - Teste positivo para benomil/carbendazim (> 80 $\mu\text{g L}^{-1}$)

CONTINUA...

CONTINUAÇÃO

Amostra (código)	Descrição da Amostra	Pesticidas aplicados na região, no período de estudo	Resíduos de pesticidas encontrados após análise e suas concentrações ou faixas de concentrações aproximadas
A2-prof	Água de profundidade (1,5 m), coletada em uma das plantações de arroz, entre Macaquiçal e Santa Helena	- 2,4-D - Quinclorac - Propanil - Clomazone	- Teste positivo para inibidores de acetilcolinesterase, como carbamatos e organofosforados ($> 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$) - Teste positivo para paraquat ($> 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$)
A3-sup	Água de superfície, coletada na localidade de Trizidela II	- 2,4-D - Propanil	- Testes negativos
A3-prof	Água de profundidade (1,5 m), coletada na localidade de Trizidela II	- 2,4-D - Propanil	- Testes negativos
A4-sup	Água de superfície, coletada na localidade de Bom Sucesso	- 2,4-D - Propanil - Quinclorac - Paraquat - Clomazone - Pendimetalina	- Teste positivo para paraquat ($> 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$) - Teste positivo para acetanilidas ($0,05$ a $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$) - Teste positivo para inseticidas organoclorados (ciclodienos e DDT, em conc. $> 50 \mu\text{g L}^{-1}$)
A4-prof	Água de profundidade (1,5 m), coletada na localidade de Bom Sucesso	- 2,4-D - Propanil - Quinclorac - Paraquat - Clomazone - Pendimetalina	- Teste positivo para acetanilidas ($0,05$ a $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$) - Teste positivo para inseticidas organoclorados (ciclodienos e DDT, em conc. $> 50 \mu\text{g L}^{-1}$)
A5-sup	Água de superfície, coletada na localidade de Barreiro	- 2,4-D (herbicida 2,4-ácido diclorofenoxiacético) - Propanil (herbicida – 3,4-dicloropropionilida) - Dodecametrina (inseticida piretróide) - Agrofós (inseticida organofosforado) - Monocrotofos (Nome comercial Azodrin; inseticida organofosforado) - Paration (inseticida organofosforado)	- Teste positivo para inibidores de acetilcolinesterase, como carbamatos e organofosforados ($> 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$) - Teste positivo para inseticidas piretróides ($> 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$)
A5-prof	Água de profundidade (1,5 m), coletada na localidade de Barreiro	- 2,4-D - Propanil - Dodecametrina - Agrofós - Monocrotofos - Paration	- Teste positivo para inibidores de acetilcolinesterase, como carbamatos e organofosforados ($> 0,15 \mu\text{g L}^{-1}$) - Teste positivo para inseticidas piretróides ($> 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$)
A6	Água de arraste, coletada na localidade de Bom Sucesso		- Testes negativos
A7-sup	Água de superfície, coletada na localidade de Macaquiçal	- 2,4-D (herbicida 2,4-ácido diclorofenoxiacético) - Propanil (herbicida – 3,4-dicloropropionilida)	- Teste positivo para acetanilidas ($> 0,05 \mu\text{g L}^{-1}$)
A7-prof	Água de profundidade (1,5 m), coletada na localidade de Macaquiçal	- 2,4-D (herbicida 2,4-ácido diclorofenoxiacético) - Propanil (herbicida – 3,4-dicloropropionilida)	- Teste positivo para acetanilidas ($> 0,05 \mu\text{g L}^{-1}$)

A presença de resíduos de inseticidas inibidores de acetilcolinesterase em valores bem acima dos limites internacionais ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para pesticidas individuais e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para pesticidas totais) (BARCELÓ e HENNION, 1997) também merece consideração e futuros estudos. Vários sintomas de intoxicação relatados pelos trabalhadores rurais da região (tremores de membros superiores e inferiores, irritabilidade, náuseas, distúrbios neurais etc.), muito semelhantes aos apresentados pelos indivíduos que sofrem do mal de Parkinson, são típicos de intoxicações crônicas com inseticidas carbamatos e organofosforados (CNE, 2004; TIMBRELL, 1995; FERREIRA, 1993).

4 CONCLUSÃO

Pode-se afirmar, de acordo com os resultados apresentados nesse estudo, que o Rio Mearim encontra-se com a sua qualidade sumariamente comprometida pelo intenso uso de pesticidas. A própria presença de resíduos de produtos proibidos em algumas amostras de água indica elevado nível de desinformação. Embora não-confirmados pelos métodos convencionais de análise (métodos cromatográficos), esses resultados podem servir de alerta.

Considerando as propriedades físico-químicas dos agrotóxicos estudados e as características da região (clima, solo, índice pluviométrico), o risco de contaminação das águas subterrâneas não deve ser desprezado. Não foi possível analisar a biota e o sedimento do rio, mas os resultados indicaram urgente necessidade de ações corretivas para melhorar as práticas agrícolas, a situação dos compartimentos ambientais e, como consequência, a qualidade de vida na região.

Há bastante tempo a sociedade vem arcando com os prejuízos sociais e ambientais de modelo de produção que estimula e tem como base o uso potencializado de agrotóxicos. Várias pesquisas e experiências práticas já comprovaram a viabilidade e a produtividade de tecnologias não-tóxicas na produção agrícola, mas é necessário o comprometimento de toda a sociedade na busca de novo modelo agrícola, adequado às reais necessidades dos trabalhadores e da população, que garanta a saúde integral de todos e o desenvolvimento sustentável.

Abstract

RISK ASSESSMENT OF PESTICIDES APPLIED IN ARARI CITY, MARANHÃO, BRAZIL: BASIS FOR THE ENVIRONMENTAL CONTROL PROGRAM IN MEARIM RIVER

This paper presents a study on the social, economic and environmental reality of rural workers of Arari, Maranhão, Brazil. In order to evaluate occupational and environmental impacts caused by the intensive use of pesticides, a semi-structured questionnaire was applied and water samples from Mearim river, the main water supply of the city, were analyzed. The obtained results evidenced that 30% of the workers are illiterates; 68% of them do not read agrochemical labels; 12% of them suffered confirmed intoxication cases by some of these products; 41,7% of them store full packages into their own residences; 46% of them discard empty packages in the field. About 60% of the analyzed water samples presented pesticide residues, including organochlorine insecticides, at high concentration levels. These results revealed that there is a complete absence of public politics aiming to improve the level of information among farmers. Only a gradual changeover in the productive system could effectively revert this situation.

KEY-WORDS: PESTICIDES; ENVIRONMENTAL AND OCCUPATIONAL RISKS.

REFERÊNCIAS

- 1 BAIRD, C. **Environmental chemistry**. New York: W. H. Freeman and Company, 1995. p. 218-281.
- 2 BARCELÓ, D.; HENNION, M.C. **Trace determination of pesticides and their degradation products in water: techniques and instrumentation in analytical chemistry**. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 1997. v. 19.
- 3 BRITO, N.M.; AMARANTE JÚNIOR, O.P.; ABAKERLI, R.; SANTOS, T.C.R.; RIBEIRO, M.L. Risco de contaminação de águas por pesticidas aplicados em plantações de eucaliptos e coqueiros: análise preliminar. **Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente**, Curitiba, v. 11, p. 93-114, 2001.
- 4 CALDAS, E. D.; SOUZA, L. C. K. R. Avaliação de risco crônico de ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. **Rev. Saúde Pub.**, São Paulo, v. 34, p. 529-537, 2000.
- 5 CARVALHO, A. R.; SCHLITTLER, F. H. M.; TORNISIELO, V. L. Relações da atividade agropecuária com parâmetros físico-químicos da água. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 23, n. 5, p. 618-622, 2000.
- 6 CNE. Centro Nacional de Epidemiologia. Fundação Nacional de Saúde. **Intoxicação por agrotóxicos**. Disponível em <http://www.actvetnet.com.br/pessoais/Pchomepage>. Acesso em: 23 Maio 2005.

- 7 CHAIN, A. Impacto ambiental de agroquímicos e biopesticidas. **Rev. Bras. Toxicol.**, São Paulo, v. 8, n.1, p.9-10, 1995.
- 8 CUNHA, H. W. A. P. **Caracterização sócio-ambiental do rio Mearim na cidade de Arari-MA**. São Luís, MA, 2003. 108 p. Dissertação, Mestrado em Políticas Públicas, Universidade Federal do Maranhão.
- 9 DAY, J.; HALL, C.; KEMP, W.; YAÑES-ARANCIBIA, A. **Estuarine Ecology**. New York: John Wiley and Sons, 1989.
- 10 DORES, E.F.G.C.; LAMINICA-FREIRE, E.M. Contaminação de ambientes aquáticos por pesticidas: via de contaminação e dinâmica dos pesticidas no ambiente aquático. **Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente**, Curitiba, v. 9, p. 1-18. jan./dez. 1999.
- 11 FERREIRA, H. S. Pesticidas no Brasil: impactos ambientais e possíveis conseqüências de sua interação com a destruição humana. **Rev. Bras. Saúde Ocup.**, v. 80, p. 51-60. 1993.
- 12 ISENSEE, A. R. Movement of herbicides in terrestrial and aquatic environments. In: PIMENTEL, D. **CRC Handbook of pest management in agriculture**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1991. p. 651-659. v. 1.
- 13 LEONARD, R. A. Herbicides in surface water. In: GROVER, R. **Environmental chemistry of herbicides**. Boca Raton: CRC Press, 1989, p. 45 – 87. v. 1.
- 14 MAGALHÃES, L.L.; AMARANTE JÚNIOR, O.P.; BRITO, N.M.; NUNES, G.S. Avaliação preliminar do risco de contaminação de águas superficiais por pesticidas aplicados na região de Balsas-MA. **Anais Soc. Bras. Quím.**, SP, v. 51, n. 3, p. 99-106, 2002.
- 15 MARQUES, P.R.B.O. ; AMARANTE Jr, O.P. ; BRITO, N.M. ; NUNES, G.S. ; SANTOS, T.C.R. Avaliação preliminar do risco de contaminação ambiental por pesticidas aplicados na área da represa de Boa Esperança. **Cad. Pesq.**, São Luís, v. 14, n. 2, p. 9-23, 2003.
- 16 NUNES, G.S.; MARCO, M.P.; BARCELÓ, D, RIBEIRO, M.L. Validation of immunoassay ELISA for carbaly analysis in vegetable and fruit extracts by liquid chromatography-photodiode array and mass spectrometric. **J. Chromatography A**, v. 823 p. 109-120. 1998.
- 17 PASCHOAL, A.D. **Pragas, praguicidas e a crise ambiental**: problemas e soluções. Rio de Janeiro: FGV, 1979.
- 18 PIRIS, M.J.P.; PEREIRA, M.S. (Org). **História e vida de Arari**. Arari: Prefeitura Municipal de Arari-MA/ Departamento de Educação, Cultura e Lazer, 1985. 23 p.
- 19 ROUSSEL, O.; CAVELIER, A.; VAN WERF, H.M.G. Adaptation and use of a fuzzy expert system to assess the environmental effect of pesticides applied to field crops. **Agric. Ecosyst. Environ.**, v. 80, n. 1-2, p. 143-158, 2000.
- 20 RUEGG, E.F. (Coord.). **Impacto dos agrotóxicos sobre o ambiente, saúde e a sociedade**. São Paulo: Ícone, 1991.
- 21 SANTOS, S.R.R. **Curso de arroz irrigado em regime de transplântio para rizicultura familiar (Baixada Ocidental Maranhense)**, Arari: GEPLAN-FDA/GDRV, 2002. 26 p. [Apostila].
- 22 SANTOS, S.R.R. **Fixação da agricultura familiar “Roça Stop”**. Arari: GEPLAN-FDA/GVRD, 2001. 46 p.
- 23 SUSUKI, T.; YAGUCHI, K.; YAMAGISHI, T. Determination of pesticides in water by capillary gas chromatography with split less injection of large sample volumes. **J. Chromatograph. A**, v. 662 p. 139-1146. 1994.
- 24 THOM, G. J.; HILDEBRAND, G.; VALSARAJ, K. T.; THIBODEAUX, L. J.; SPRINGER, C. Transport of chemical vapors through soil: a landfill cover simulation experiment. **J. Hazardous Mat.**, v. 30, n. 3, p. 333-342, 1992.
- 25 TIMBRELL, J.A. **Introduction to toxicology**. 2nd ed. London: University of London, 1995.
- 26 TOMLIM, C. (Ed.). **The pesticide manual**: a world compendium. 10th ed., Cambridge: Bristish Crop Protection Council/the Royal Society of Chemistry, 1994. 1341 p.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro do CNPq. Gilvanda Nunes gostaria de expressar sua gratidão à professora Teresa Cristina Rodrigues dos Santos (UFMA), pela valiosa contribuição durante a fase final desse trabalho.