

Ocorrência de clorpirifós em ambientes aquáticos e seus efeitos ecotoxicológicos em bioindicadores

Occurrence of chlorpyrifos in aquatic environments and their ecotoxicological effects in bioindicators

Ocurrencia de clorpirifos en ambientes acuáticos y sus efectos ecotoxicológicos en bioindicadores

Márjori Brenda Leite Marques

Mestre em Engenharia Civil, UNESP, Brasil.
marjori_brenda@hotmail.com

Juliana Heloisa Pinê Américo-Pinheiro

Professora Doutora, Universidade Brasil (UNIVBRASIL), Brasil.
americo.ju@gmail.com



RESUMO

O Brasil está entre os principais países que mais consomem agrotóxicos, devido ao clima tropical e economia baseada em agricultura. Os organofosforados são um grupo de compostos químicos que atuam como inibidores da enzima acetilcolinesterase, enzima responsável pelo impulso nervoso. O clorpirifós é um inseticida da classe dos organofosforados, que, apesar de ser proibido em muitos países, seu uso ainda é liberado no Brasil. Além de agir nas pragas de lavoura, o clorpirifós afeta organismos não-alvos, como a fauna de água doce. Utilizar organismos como bioindicadores aquáticos de diferentes níveis tróficos, auxilia no entendimento de danos causados por ações antrópicas evitando futuros riscos ao meio ambiente. Realizou-se um levantamento bibliográfico acerca da importância, características, transporte e ação do inseticida clorpirifós, focando nos efeitos causados em organismos bioindicadores aquáticos, correlacionando com a atual condição do inseticida nas legislações brasileiras. Nota-se que entre os bioindicadores de água doce, os crustáceos estão entre os mais vulneráveis, e que a mesma espécie pode apresentar mortalidade em diferentes concentrações do inseticida, oriundos de diferentes fabricantes. Analisando a Resolução CONAMA 357/2005, nota-se que o clorpirifós não aparece na lista de agrotóxicos com concentrações limitadas à proteção das comunidades aquáticas, apenas o Ministério da Saúde considera-o como uma das substâncias com concentrações limitadas para água de consumo humano. Ressalta-se a importância de incluir clorpirifós na Resolução CONAMA 357/2005, e estabelecer concentrações consideradas tóxicas para bioindicadores aquáticos, visando à proteção da fauna aquática.

PALAVRAS-CHAVE: Agrotóxicos. Inseticida. Organofosforados.

ABSTRACT

Brazil is among the main countries that most consume pesticides, due to the tropical climate and agriculture-based economy. Organophosphates are a group of chemical compounds that act as inhibitors of the enzyme acetylcholinesterase and the enzyme responsible for nerve impulse. Chlorpyrifos is an insecticide of the class of organophosphates, which, despite being banned in many countries, its use is still released in Brazil. In addition to acting on crop pests, chlorpyrifos affects non-target organisms, such as freshwater fauna. Using aquatic bioindicator organisms of different trophic levels, helps to understand the damage caused by anthropic actions avoiding future risks to the environment. A bibliographic survey was carried out on the importance, characteristics, transport and action of the insecticide chlorpyrifos, focusing on the effects caused in aquatic bioindicator organisms, correlating with the current condition of the insecticide in Brazilian legislation. It is noted that among freshwater bioindicators, crustaceans are among the most vulnerable, and that the same species can present mortality in different concentrations of the insecticide, from different manufacturers. Analyzing CONAMA 357/2005 Resolution, it is noted that chlorpyrifos does not appear on the list of pesticides with concentrations limited to the protection of aquatic communities, only the Ministry of Health considers it as one of the substances to be analyzed for drinking water. The importance of including chlorpyrifos in CONAMA 357/2005 Resolution and establishing concentrations considered toxic for aquatic bioindicators is emphasized, aiming at the protection of aquatic fauna.

KEY WORDS: Pesticides. Insecticide. Organophosphates.

RESUMEN

Brasil se encuentra entre los principales países que más consumen pesticidas, debido al clima tropical y la economía basada en la agricultura. Los organofosforados son un grupo de compuestos químicos que actúan como inibidores de la enzima acetilcolinesterasa y la enzima responsable del impulso nervioso. El clorpirifos es un insecticida de la clase de organofosforados que, a pesar de estar prohibido en muchos países, su uso aún se libera en Brasil. Además de actuar sobre las plagas de los cultivos, el clorpirifos afecta a organismos no objetivo, como la fauna de agua dulce. El uso de organismos bioindicadores acuáticos de diferentes niveles tróficos, ayuda a comprender el daño causado por las acciones humanas, evitando riesgos futuros para el medio ambiente. Se realizó una encuesta bibliográfica sobre la importancia, características, transporte y acción del insecticida clorpirifós, enfocándose en los efectos causados en los organismos bioindicadores acuáticos, correlacionando con la condición actual del insecticida en la legislación brasileña. Se observa que entre los bioindicadores de agua dulce, los crustáceos se encuentran entre los más vulnerables, y que la misma especie puede presentar mortalidad en diferentes concentraciones del insecticida, de diferentes fabricantes. Al analizar la Resolución 357/2005 de CONAMA, se observa que el clorpirifos no aparece en la lista de pesticidas con concentraciones



limitadas a la protección de las comunidades acuáticas, solo el Ministerio de Salud lo considera como una de las sustancias a analizar para el agua potable. Se enfatiza la importancia de incluir clorpirifos en la Resolución 357/2005 de CONAMA y establecer concentraciones consideradas tóxicas para los bioindicadores acuáticos, con el objetivo de proteger la fauna acuática.

PALABRAS CLAVE: Pesticidas. Insecticida. Organofosforados.



1 INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos são substâncias químicas que estão divididas em diferentes classes, dentre elas: herbicidas, inseticidas, acaricidas, fungicidas e nematicidas. Estes produtos possuem como ingredientes ativos compostos químicos formulados para prevenir, combater ou destruir espécies indesejáveis e doenças que possam interferir na produção, processamento, armazenamento, transporte de alimentos, produtos agropecuários, madeira e seus derivados (MELO et al., 2010; VASCONCELOS, 2018).

O Brasil está entre os principais consumidores de agrotóxicos, por se tratar de um país tropical, não possui períodos de invernos rigorosos para interromper o ciclo de reprodução das pragas, patógenos e fungos, como ocorre em países de clima temperado (VASCONCELOS, 2018).

Os organofosforados (OP's) são um grupo de compostos químicos utilizados na agropecuária como inseticidas. Sua principal ação é ocasionar intoxicações decorrentes de insuficiência cardiorrespiratória por comprometimento do sistema nervoso autônomo (CAVALIERI, 1996).

Os organofosforados foram banidos da agricultura na União Europeia e nos Estados Unidos devido sua alta toxicidade e por serem inibidores da acetilcolinesterase (AChE), enzima com ação no sistema nervoso (BARBOZA, 2018). A AChE é uma enzima que vem sendo testada como biomarcador da presença de agrotóxicos (CHEREMISINOFF; KING, 1994).

O clorpirifós (O,O-dietil-O-3,5,6-tricloropiridin-2-piridinilfosforotioato) é um inseticida pertencente ao grupo dos organofosforados. (BARNHOORN et al., 2005). Em águas doces superficiais o clorpirifós possui meia vida de 16 a 77 dias, dependendo das características ambientais que contribuem para sua degradação. Cientistas notaram a presença do clorpirifós em corpos de águas doces, seus efeitos tóxicos atingem a fauna aquática provocando alterações nos aspectos comportamentais, neurológicos e reprodutivos (De SILVA; SAMAYAWARDHENA, 2005; ORUÇ, 2010; BOTTÈ et al., 2012).

Organismos sensíveis à distúrbios no meio ambiente são denominados de organismos bioindicadores. Além de possuir relação direta com a biota, são capazes de indicar perturbações antrópicas nos ecossistemas (ARIAS et al., 2007). Realizar pesquisas com organismos bioindicadores de diferentes espécies e níveis tróficos, permitem o conhecimento sobre a qual nível o contaminante interage com o organismo, quais os efeitos causados para cada nível trófico e qual o efeito causado para cada espécie específica, além de contribuir para monitoramento dos corpos hídricos (BAGLIANO, 2012; SILVA-DE-SÁ et al., 2019).

Este trabalho tem como objetivo realizar um levantamento bibliográfico acerca do uso, importância, características e transporte do inseticida organofosforado clorpirifós em águas superficiais, focando nos efeitos causados em organismos bioindicadores aquáticos, correlacionando com a atual condição do inseticida nas legislações brasileiras.

2 IMPORTÂNCIA E USO DOS ORGANOFOSFORADOS

O Brasil está entre os maiores produtores agropecuários do mundo e o segundo país que mais exporta esses produtos, desempenhando um importante papel na economia local. As extensas áreas de plantio e o clima com altas temperaturas, proporcionou que o Brasil fosse um dos maiores consumidores de agrotóxicos no mundo. Para manter a produção, este setor utiliza de sementes transgênicas e insumos químicos, como agrotóxicos (PIGNATI et al., 2017).

De acordo com a Lei Federal nº 7.802, de 11 de julho de 1989, são considerados agrotóxicos e afins os produtos químicos utilizados nos setores agrícolas capazes de alteração a composição da fauna e flora, preservando-as da ação danosa dos seres vivos considerados nocivos (BRASIL, 1989).

Por meio do inciso IX, Artigo 1º do Decreto Federal nº 6.099/2007, foi delegada ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) ligado ao Ministério do Meio Ambiente, a competência para realizar a análise, registro e controle de agrotóxicos, seus componentes e afins. No setor do meio ambiente, o IBAMA estabelece quais são os critérios necessários a serem tomados no uso de agrotóxicos, por meio das características e comportamento de cada produto e suas consequências em diferentes compartimentos ambientais (BRASIL, 2007; IBAMA, 2016).

As plantas daninhas, insetos, fungos, bactérias e roedores, resultam em danos às lavouras. Estes fatores adversos são os responsáveis para o empobrecimento da qualidade dos alimentos, que por consequência refletirá no aumento de preço, aumentando também na dependência de alimentos importados (GODOY; OLIVEIRA, 2004). Os agrotóxicos possuem diversas classes agronômicas de acordo com sua função: inseticidas (controlar insetos), acaricidas (ácaros), nematocidas (nematóides), fungicidas (fungos), herbicidas (plantas daninhas), reguladores de crescimento, rodenticidas (roedores) (BARBOZA, 2018).

Os organofosforados (OP's), são um grupo de compostos químicos utilizados na agropecuária. Seu uso pode levar a intoxicações acidentais em animais e humanos. Dentre os diversos efeitos causados pelos Op's sua principal característica tóxica é a causa de insuficiência cardiorrespiratória, causada pelo comprometimento do sistema nervoso autônomo (CAVALIERE, 1996).

Os Op's apresentam um largo campo de aplicações, pois sua estrutura química permite diversos modos de ação cuja principal função é a interação e inibição da enzima acetilcolinesterase (AChE) de insetos, causando sua inativação. Seus efeitos tóxicos são mais agudos para mamíferos podendo concentrar-se no tecido adiposo (COUTINHO et al., 2005, SANTOS et al., 2007).

Dentre os produtos utilizados como inseticidas, os compostos organofosforados foram e ainda são importantes para as atividades agrícolas em todo o mundo, constituindo uma família muito diversificada de produtos químicos. Os organofosforados foram banidos da agricultura na União Europeia e nos Estados Unidos devido sua alta toxicidade (BARBOZA, 2018).



3 A ROTA DOS AGROTÓXICOS NO MEIO AMBIENTE

O destino final dos agrotóxicos no ambiente é influenciado por diversos processos químicos, físicos e biológicos, tais como: retenção (sorção), transformação (degradação biológica e decomposição química), transporte (deriva, volatilização, lixiviação e carreamento superficial), e por interações desses processos. Além desta variedade de processos, as diferenças nas estruturas e propriedades das substâncias químicas e nas características e condições ambientais também afetam o processo de destino e degradação dos agrotóxicos (EMBRAPA, 2020).

Os agrotóxicos são principalmente transportados a jusante dos campos agrícolas para as águas superficiais, por meio do escoamento superficial e interno. Os agrotóxicos altamente solúveis em água são mais propensos a serem movidos durante a chuva ou irrigação. No entanto, os produtos adsorvidos nos compartimentos do solo também podem ser movidos por meio de movimentos suspensos de partículas e sedimentos durante eventos de chuvas intensas (WAUCHOPE et al., 2004). Os agrotóxicos atingem corpos d'água superficiais e subterrâneos a partir de fontes de contaminação difusa e pontual. A contaminação difusa por agrotóxicos é responsável pela detecção generalizada de baixa concentração de agrotóxicos, enquanto as fontes pontuais resultam na detecção de alta concentração de substâncias. Existem inúmeras maneiras dos agrotóxicos atingirem e contaminarem os corpos d'água superficiais (VRYZAS, 2018).

Além da quantidade de água movendo na superfície e pelo interior do perfil do solo, a composição das populações de microrganismos no solo, presença ou ausência de plantas, localização topográfica da região e práticas de manejo dos solos também afetam o movimento e o destino de agrotóxicos no ambiente (EMBRAPA, 2020).

4 AÇÃO DOS ORGANOFOSFORADOS NOS SERES VIVOS

Os organofosforados intoxicam desde insetos a mamíferos principalmente pela fosforilação da AChE nas terminações nervosas. A enzima é crítica para o controle normal da transmissão do impulso nervoso das fibras nervosas para as células musculares e glandulares, e também para outras células nervosas nos gânglios automáticos e no cérebro (CHEREMISINOFF; KING, 1994).

Em doses suficientes de organofosforados, a perda da função enzimática permite o acúmulo de acetilcolina (ACh), substância transmissora do impulso nas junções neuromusculares colinérgicas (efeitos muscarínicos), nas junções esquelético-músculo-esqueléticas, nos gânglios autonômicos (efeitos nicotínicos) e no cérebro (CHEREMISINOFF; KING, 1994).

Os principais grupos de agrotóxicos responsáveis pela inibição da AChE são os organofosforados e carbamatos. A AChE vem sendo testada como biomarcador da presença de contaminantes no meio ambiente por meio de organismos não-alvos. Os organofosforados e carbamatos estão entre os inseticidas mais utilizados mundialmente (VIDAL, 2011).



Pesquisadores observaram que os organofosforados são capazes de induzir humanos e animais a uma miopatia caracterizada pela degeneração de células musculares, comprometendo sobretudo a musculatura respiratória. Distúrbios neurológicos, necrose de neurônios e atrofia da camada molecular do córtex parietal, foram alguns dos efeitos notados em mamíferos intoxicados por organofosforados (PEREZ et al., 2006; CAVALIERE et al., 2018).

Evidências comprovam que exposições decorrentes a organofosforados ocasionam a Neuropatia Periférica e a Doença de Parkinson. O tratamento com atropina pode ser eficaz na maioria dos casos de exposição a agentes anticolinesterásicos, no entanto, em alguns casos os efeitos provocados pela intoxicação são irreversíveis (BARTH; BIAZON, 2010).

5 CLORPIRIFÓS: UM ORGANOFOSFORADO COM ÁTOMOS DE CLORO

O clorpirifós (O,O-dietil-O-3,5,6-tricloropiridin-2-piridinilfosforotioato) é classificado como inseticida, formicida e acaricida do grupo dos organofosforados de ampla utilização. Sua aplicação é feita na região foliar das culturas de algodão, batata, café, cevada, citros, feijão, maçã, milho, pastagem, soja, sorgo, tomate e trigo. Também pode ser aplicado em bananeiras (saco para proteção do cacho), no solo, nas culturas de batata e milho e no controle de formigas (ANVISA, 2020; FLASKOS, 2012).

Segundo Centner (2018), petições submetidas à *Environmental Protection Agency* (EPA) têm procurado cancelar os registros de clorpirifós e revogar suas tolerâncias nos alimentos, devido aos efeitos adversos à saúde das pessoas. Sob as leis federais americanas, as tolerâncias para resíduos químicos de agrotóxicos nos alimentos devem fornecer uma certeza razoável de que nenhum dano resultará da exposição agregada de uma pessoa.

As reivindicações dos petionários são analisadas de acordo com os requisitos legais para discernir se a EPA tinha uma base racional para a emissão da sua ordem de 2017, negando os pedidos de cancelamento de registros e revogação de tolerâncias. As evidências científicas consideradas pela EPA indicaram que as tolerâncias existentes não protegem as pessoas contra níveis inseguros de clorpirifós (CENTNER, 2018).

Em 2004 no Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) por meio da Resolução - RDC nº226, de 28 de setembro de 2004, considerou reavaliar a monografia do organofosforado clorpirifós estabelecida pela Resolução-RDC nº 135, de 17 de maio de 2002 (ANVISA, 2004).

Com as novas mudanças, a resolução proíbe o uso do ingrediente ativo organofosforado clorpirifós em formulações de saneantes domissanitários. As empresas detentoras do registro de saneante domissanitário para manterem suas marcas comerciais precisaram apresentar uma petição de

modificação à ANVISA, com a substituição do organofosforado clorpirifós na fórmula original e que no rótulo sejam gravados em destaque os dizeres “NOVA FÓRMULA” (ANVISA, 2004).

6 O CLORPIRIFÓS NA NATUREZA

A Resolução nº 357 de março de 2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), estabelece a classificação dos corpos hídricos conforme suas características e os padrões necessários para o lançamento de efluentes (CONAMA, 2005). A Resolução CONAMA 357/2005 determina quais são os padrões de qualidade de água para cada categoria, e quais os limites que devem ser respeitados de acordo com cada tipo de substância. Porém, nos parâmetros orgânicos e inorgânicos, o clorpirifós não está presente dentre a lista dos limites permitidos para cada tipo de agrotóxico em nenhuma das classes de águas (BRASIL, 2005).

No entanto, a Portaria de Consolidação nº5 de 2017 do Ministério da Saúde estabelece um padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde humano. Dentre os parâmetros, o clorpirifós está presente na lista de agrotóxicos com o limite de concentração permitido de 0,030 mg. L⁻¹, para água de consumo humano (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2017).

Moreira et al. (2012) verificaram a presença do clorpirifós em diferentes compartimentos naturais de água. Em amostras de águas superficiais o clorpirifós foi detectado na concentração de 0,00012 mg. L⁻¹. Em amostras de poços artesanais o inseticida foi encontrado na concentração de 0,00004 mg. L⁻¹. Concentrações de até 0,00088 mg. L⁻¹ de clorpirifós também foram detectados em amostras de água de chuva (MOREIRA et al., 2012).

Pereira et al. (2016), avaliaram a concentração de pesticidas agrícolas na água subterrânea do Aquífero Furnas na região dos Campos Gerais, em Ponta Grossa, PR. Além de outros agrotóxicos, detectaram a presença de clorpirifós na concentração de 0,009 mg. L⁻¹.

Em análise de sedimento de fundo do rio Cuiabá, importante tributário do rio Paraguai cuja bacia é de grande importância por incluir o Pantanal, Possavatz et al. (2014) detectaram a presença de clorpirifós na concentração de 0,0085 mg. L⁻¹. Silva e Cerejeira (2012), analisaram águas superficiais coletadas em Alverca do Campo e no rio Almonda em Portugal. Nas amostras detectou-se clorpirifós na concentração de 0,033 mg. L⁻¹.

Em Bangladesh, a maior medida em águas doces superficiais foi de 0,009 mg. L⁻¹ de clorpirifós (SUMON et al., 2018). Em rios espanhóis foi registrada a concentração de 0,000036 mg. L⁻¹ do agrotóxico (VERA et al., 2018).

Pesquisas constaram que as concentrações da maioria dos OP's na água e nos sedimentos do rio Volturno na Itália, e de seu estuário foram inferiores aos valores indicados em pesquisas anteriores. Porém, a concentração média de clorpirifós foi de 0,0054 mg. L⁻¹, tanto no rio Volturno como no estuário (TRIASSI et al.; 2019).



7 ORGANISMOS BIOINDICADORES

Os organismos bioindicadores são aqueles capazes de indicar as mudanças ambientais causadas por ações antrópicas. Os bioindicadores possuem relacionamento direto com elementos abióticos, tornando-se altamente sensíveis as perturbações humanas. Estresses ambientais são oriundos de ações antropogênicas podendo ser descrito como um estado que demanda energia para “tamponar” os seus efeitos, levando a desestabilidade de funções regulares dos organismos (BAGLIANO, 2012).

O emprego de diferentes bioindicadores abrangendo distintos níveis de organização biológica possibilita o conhecimento sobre a que nível o contaminante interage com o organismo, e a que nível este é mais suscetível à ação do contaminante. Os resultados de pesquisas com bioindicadores são essenciais para traçar estratégias de monitoramento, permitindo recuperar a biodiversidade dos ecossistemas aquáticos (ARIAS et al., 2007).

Em função da grande heterogeneidade física dos ecossistemas, Arias et al. (2007), afirmam que se deve utilizar os bioindicadores mais presentes em um ecossistema a ser estudado. Exemplo: utilizar a comunidade de peixes seria uma metodologia mais adequada para grandes rios, pois estes apresentam em geral misturas complexas de contaminantes. Portanto, a alta especificidade de respostas dos bioindicadores torna-se mais eficiente.

Em rios de pequena dimensão, a fauna de macroinvertebrados pode ser extremamente rica, enquanto que a fauna de peixes pode não ser suportada e em geral seus representantes são de pequeno porte, o que dificulta os testes com os bioindicadores disponíveis (ARIAS et al., 2007).

A eliminação de compostos xenobióticos (compostos químicos estranhos), dependem dos processos de metabolismo e excreção. Estes compostos são persistentes quando esses processos não funcionam adequadamente. Isto pode ocorrer por várias razões: os processos são ineficazes, os compostos estão ligados a outras moléculas de tal forma que eles não estão disponíveis para o metabolismo, ou as taxas de metabolismo e eliminação simplesmente não podem lidar com as taxas de absorção (LIVINGSTONE, 1992).

Segundo Brogan e Relyea (2017), entender os processos que regulam os impactos dos contaminantes na natureza é um desafio cada vez mais importante. Para agrotóxicos em águas superficiais, a capacidade das plantas aquáticas sorverem ou se ligarem a compostos hidrofóbicos foi identificada como um mecanismo primário pelo qual a toxicidade pode ser mitigada (isto é, o modelo baseado na sorção).

Utilizar bioindicadores em pesquisas de qualidade de água possuem maiores vantagens comparado apenas com os parâmetros físicos e químicos. Os bioindicadores são mais eficazes e rápidos na obtenção de resultados, possuem menor relação de custo benefício e são mais suscetíveis a uma ampla variedade de estressores nos ecossistemas. Pesquisas com organismos bioindicadores em análises de qualidade de água, permitem uma avaliação acerca do funcionamento de um



determinado ecossistema, contribuindo para um monitoramento ambiental em larga escala (QUEIROZ; TRIVINHO-STRIXINO; NASCIMENTO, 2000).

8 EFEITOS DE CLORPIRIFÓS EM ORGANISMOS BIOINDICADORES

Estudos em animais demonstraram o efeito de potencialização quando dois ou mais organofosforados são absorvidos simultaneamente. Enzimas críticas para a degradação de um são inibidas pelo outro, além de certos organofosforados que são excepcionalmente propensos ao armazenamento em tecido adiposo, prolongando a necessidade de um antídoto, pois, o pesticida armazenado é liberado de volta às circulações (CHEREMISINOFF; KING, 1994).

A AChE é uma enzima do tipo serina hidrolase, cuja principal função é modular a neurotransmissão nas sinapses colinérgicas, sendo o alvo primário de alguns agrotóxicos e metais pesados. Sua inibição em organismos aquáticos tem sido utilizada como um indicador da presença desses contaminantes em corpos d'água. A AChE é considerada como um biomarcador confiável de exposição a agrotóxicos, embora em moluscos essa atividade seja frequentemente muito baixa ou indetectável (De ARAÚJO et al., 2018; SOLÉ et al., 2018).

Estudos indicaram efeitos tóxicos do clorpirifós em concentrações ambientais na espécie de planta aquática *Potamogeton pusillus*. A resposta do biomarcador foi observada na concentração de 0,0000000035 mg. L⁻¹ de clorpirifós (BERTRAND et al., 2017).

Raymundo et al. (2019), testaram a sensibilidade de crustáceos das espécies *Ceriodaphnia silvestrii*, *Diaphanosoma birgei*, *Daphnia laevis*, *Moina micrura* e *Macrothrix flabelligera* ao clorpirifós. As concentrações letais que causaram morte em 50% dos indivíduos de cada espécie foi de respectivamente 0,000039; 0,000211; 0,000216; 0,000463 e 0,000619 mg. L⁻¹ de clorpirifós.

Estudos realizados em adultos do crustáceo *Daphnia magna*, revelaram que a espécie exposta nas concentrações de 0,00005 e 0,00025 mg. L⁻¹ de clorpirifós apresentaram alterações enzimáticas provocando mudanças comportamentais, como dificuldade de natação. Notou-se uma relação entre as modificações enzimáticas e as respostas comportamentais causadas pela exposição ao clorpirifós (FERRARIO et al., 2018).

Silva e Cerejeira (2012), analisaram a toxicidade de clorpirifós em organismos de diferentes níveis tróficos. Em algas, notaram que a concentração que causou inibição em 50% dos exemplares foi de 0,48 mg. L⁻¹ de clorpirifós. O crustáceo *Daphnia sp.* apresentou letalidade em 0,0017 mg. L⁻¹ de clorpirifós. Já para os peixes, a letalidade foi de 0,002 mg. L⁻¹ de clorpirifós.

Zhao e Chen (2016), testaram a toxicidade do clorpirifós em diferentes bioindicadores. As algas *Chlorella sp.*, *Dunaliella tertiolecta* e *Isochrysis galbana*, apresentaram mortalidade nas concentrações de respectivamente 1,29; 0,769 e 0,138 mg. L⁻¹ de clorpirifós. Nos crustáceos *Daphnia ambigua*, *Palaemon macrrodactylus* e *Rhepoxynius abronius*, as concentrações letais foram de respectivamente 0,000035; 0,000050 e 0,000099 mg. L⁻¹ de clorpirifós.



Os caramujos da espécie *Planorbarius corneus*, foram submetidos às concentrações de 0,0004 e 0,005 mg. L⁻¹ de clorpirifós por 14 dias. Parâmetros de reprodução e das enzimas B-esterases e gutationa S-transferase foram estudados. O inseticida induziu uma diminuição nas eclosões e na sobrevivência dos filhotes. O biomarcador mais sensível foi a atividade de carboxilesterase. A exposição subcrônica ao clorpirifós pode causar um declínio na espécie *Planorbarius corneus* (RIVADENEIRA et al.; 2013).

Em concentrações de 0,025 e 0,050 mg. L⁻¹ de clorpirifós, o peixe *Cyprinus carpio* apresentou mudanças significativas em todos os parâmetros bioquímicos do sangue, diminuindo as atividades da AChE no plasma em comparação com os grupos controle (HATAMI; BANAE; HAGHI, 2019).

Na espécie de peixe *Acanthochromis polyacanthus*, notaram a inibição da AChE e das atividades musculares nas concentrações de 0,001, 0,01 e 0,1 mg. L⁻¹ do clorpirifós, provocando estresse oxidativo no fígado. Já em *Poecilia reticulata*, nas concentrações de 0,00002 e 0,002 mg. L⁻¹ de clorpirifós, afetaram o comportamento de acasalamento, o número de descendentes e a sobrevivência da prole (BOTTÉ et al.; 2012, De SILVA; SAMAYAWARDHENA, 2005).

Nos peixes espinhosos da espécie *Gasterosteus aculeatus*, notou-se que após a exposição nas concentrações de 0,00175 e 0,00088 mg. L⁻¹ de clorpirifós, o pesticida induziu um potencial genotóxico. Além disso, na maior concentração de clorpirifós uma desestabilização precoce da imunidade inata foi observada (MARCHAND et al, 2017).

Alevinos da espécie *Lates calcarifer*, foram expostos ao clorpirifós, apresentando letalidade em 0,0011 mg. L⁻¹ de clorpirifós. O inseticida afetou a atividade da enzima esterase, da superóxido dismutase e da malato desidrogenase, induzindo a alterações histopatológicas nas brânquias e nos olhos, afetando a respiração e a deficiência visual (MARIGOUDAR et al., 2018).

Os peixes da espécie *Cyprinus carpio*, foram expostos nas concentrações de 0,040 e 0,080 mg. L⁻¹ de clorpirifós. Nestas concentrações, observou-se que houve uma diminuição significativa na contagem de hemácia, na concentração de hemoglobina e nível de hematócrito. Houve um aumento na contagem de glóbulos brancos dos peixes expostos ao clorpirifós (YONAR, 2018).

9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O clorpirifós pode ser encontrado em diversos compartimentos aquáticos, porém, o inseticida está presente em concentrações muito baixas que variam de 0,00004 mg. L⁻¹ à 0,030 mg. L⁻¹. Constata-se que a maioria dos organismos de água doce apresenta letalidade em concentrações mais baixas do que o valor da concentração estabelecida na legislação brasileira para águas superficiais e de consumo humano.

Os crustáceos são os organismos que apresentaram maior sensibilidade ao clorpirifós. Algumas espécies apresentaram mortalidade na concentração de 0,000035 mg. L⁻¹ de clorpirifós, ou seja, a



concentração permitida pelo Ministério da Saúde (0,030 mg. L⁻¹), apresentaria possíveis riscos as espécies de crustáceos.

Comparando os bioindicadores observados pertencentes à mesma família, gênero e até mesmo espécie, apresentaram letalidade em concentrações muito diferentes de clorpirifós. Apesar de todo inseticida apresentar o mesmo percentual do ingrediente ativo na fórmula, os ingredientes inertes como emulsificantes e estabilizantes variam para cada fabricante. Todavia, a variação de ingredientes inertes pode contribuir para a toxicidade do inseticida.

Sugere-se mais estudos com clorpirifós utilizando diferentes bioindicadores aquáticos de água doce para possíveis alterações nas resoluções brasileiras, atualizando a lista de agrotóxicos permitidos em águas superficiais, visando proteger e monitorar a fauna e flora aquática.

REFERÊNCIAS

AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. **Índice monográfico**. Brasília: ANVISA, 2020. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/C20%2B%2Bclorpirif%25C3%25B3s.pdf/f8ddca3d-4e17-4cea-a3d2-d8c5babe36ae>. Acesso em: 22 abr. 2020.

AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. Resolução de Diretoria Colegiada – Rdc Nº 226, De 28 De Setembro De 2004. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2004. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RDC_226_2004_COMP.pdf/c061fa71-eca6-42d6-bab6-9e722c1549d9. Acesso em: 22 abr. 2020.

ARIAS, A. R. L., BUSS, D. S., ALBURQUERQUE, C.; INÁCIO, A. F.; FREIRE, M. M., EGLER, M., MUGNAI, R. BAPTISTA, D. F. Utilização de bioindicadores na avaliação de impacto e no monitoramento da contaminação de rios e córregos por agrotóxicos. **Ciência & Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v.12, n. 1, p. 61-72, 2007.

BAGLIANO, R. V. Principais organismos utilizados como bioindicadores relatados com uso de avaliadores de danos ambientais. **Revista Meio Ambiente e Sustentabilidade**, Rio de Janeiro, v. 2, n. 1, p. 3-17, 2012.

BARBOZA, H. T. G.; NASCIMENTO, X. P. R.; FREITAS-SILVA, O.; SOARES, A. G.; DA COSTA, J. B. N. Compostos organofosforados e seu papel na agricultura. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 1, p.172-193, 2018.

BARNHOORN, I.E.J., BORNMAN, M.S., JANSEN VAN RENSBURG, C., BOUWMAN, H. DDT residues in water, sediment, domestic and indigenous biota from a currently DDT-sprayed area. **Chemosphere**, Nova York, v. 58, n. 9, p. 1293-1299, 2005.

BARTH, V. G.; BIAZON, A. C. B. Complicações decorrentes da intoxicação por organofosforados. **Sabios-Revista De Saúde e Biologia**, Campo Mourão, v. 5, n. 2, p. 2-7, 2010.

BERTRAND, L., MAGDALENA, D. J. M., MONFERRÁN, V., AMÉA, M. V. Can a low concentration of an organophosphate insecticide cause negative effects on an aquatic macrophyte? Exposure of *Potamogeton pusillus* at environmentally relevant chlorpyrifos concentrations. **Environmental and Experimental Botany**, Amsterdam, v. 138, n. 6, p. 139-147, 2017.

BOTTÉ, E. S., JERRY, D. R., CODI KING, S., SMITH-KEUNE, C., NEGRI, A. P., Effects of chlorpyrifos on cholinesterase activity and stress markers in the tropical reef fish *Acanthochromis polyacanthus*. **Marine Pollution Bulletin**, Nova York, v. 65, n. 4, p. 384-393, 2012.



BRASIL. Ministério da Justiça. Lei nº 7.802, de 11 de julho 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Brasília, DF. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L7802.htm. Acesso em: 21 mar. 2020.

BRASIL. Senado Federal. Decreto nº 6.099, de 26 de abril de 2007. Aprova a estrutura regimental e o quadro demonstrativo dos cargos em comissão do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Seção 1, p. 2, 2007.

BRASIL. Senado Federal. Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília (DF): Ministério do Meio Ambiente; 2005. p. 1-27.

BROGAN, W. R., RELYEA, R. A. Multiple mitigation mechanisms: Effects of submerged plants on the toxicity of nine insecticides to aquatic animals. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 220, n. parte A, p. 688-695, 2017.

CAVALIERE, M. J.; CALORE, E. E.; PEREZ, N. M.; PUGA, F. R. Miotoxicidade por organofosforados. **Saúde Pública**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 267-72, 1996.

CENTNER, T. J. Cancelling pesticide registrations and revoking tolerances: The case of chlorpyrifos. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, Amsterdam, v. 57, n. 9, p. 53-61, 2018.

CHEREMISINOFF, N. P., KING, J. A., Toxic properties of pesticides. **Journal of Contaminants Hydrology**, Nova York, v. 18, n. 8, p. 30-33, 1994.

COUTINHO, C. F. B.; TANIMOTO, S. T. GALLI, A. GARBELLINI, G. S. TAKAYAMA, M.; AMARAL, R. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Pesticidas: mecanismo de ação, degradação e toxidez. **Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 15, n. 15, p. 65-72, 2005.

DE-ARAÚJO, M. C.; De ASSIS, C. R. D.; SILVA, K. C. C.; De SOUZA, K. S.; De AZEVEDO, R. S.; ALVES, M. H. M. E.; DA-SILVA, L. C.; Da SILVA, V. L.; ADAM, M.L.; DE-CARVALHO-JUNIOR, L. B.; De SOUZA-BEZERRA, R.; De OLIVEIRA, M. B. M. Characterization of brain acetylcholinesterase of bentonic fish *Hoplosternum littorale*: Perspectives of application in pesticides and metal ions biomonitoring. **Aquatic Toxicology**, Nova York, v. 205, n. 17, p. 213-226, 2018.

DE-SILVA, P. M. C. S., SAMAYAWARDHENA, L. A. Effects of chlorpyrifos on reproductive performances of guppy (*Poecilia reticulata*). **Chemosphere**, Nova York, v. 58, n. 9, p.1289-1293, 2005.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Perdas de agrotóxicos**. Brasília: Embrapa, 2020.

Disponível em:

http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agricultura_e_meio_ambiente/arvore/CONTAG01_39_210200792814.html. Acesso em: 17 abr. 2020.

FERRARIO, C.; PAROLINI, M.; DE-FELICE, B.; VILLA, S.; FINIZIO, A.; Linking sub-individual and supra-individual effects in *Daphnia magna* exposed to sub-lethal concentration of chlorpyrifos. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 235, n. 113, p. 411-418, 2018.

FLASKOS, J. The developmental neurotoxicity of organophosphor usin- secticides: A direct role for the oxonmetabolites. **Toxicology letters**, Amsterdam, v. 209, n. 1, p. 86-93, 2012.



GODOY, R. C. B.; OLIVEIRA, M. I. Agrotóxicos no Brasil: processo de registro, riscos à Saúde e programas de monitoramento. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA**, Brasília, v. 134, n. 1, p. 2004.

HATAMI, M.; BANAEI, M.; HAGHI B. N. Sub-lethal toxicity of chlorpyrifos alone and in combination with polyethylene glycol to common carp (*Cyprinus carpio*). **Chemosphere**, Nova York, v. 219, n. 77, p. 981-988, 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS- IBAMA. **Avaliação ambiental para registro de agrotóxicos, seus componentes e afins de uso agrícola**. Brasília: IBAMA, 2016. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/avaliacao-e-destinacao/quimicos-e-biologicos/avaliacao-ambiental-para-registro-de-agrotoxicos-seus-componentes-e-afins-de-uso-agricola>. Acesso em: 29 abr. 2020.

LIVINGSTONE, D. R. Persistent pollutants in marine invertebrates. In: WALKER, C. H. LIVINGSTONE, D.R. **Persistent pollutants in marine ecosystems**. Oxford: Pergamon, 1992. p. 3-34.

MARCHAND, A.; PORCHERA, M. G.; TURIESA, C.; CHADILIA, E.; PALLUELA, O.; BAUDOINA, P.; BETOULLE, S.; NILLESA, A. B. Evaluation of chlorpyrifos effects, alone and combined with lipopolysaccharide stress, on DNA integrity and immune responses of the three-spined stickleback, *Gasterosteus aculeatus*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Nova York, v. 145, n. 25, p. 333-339, 2017.

MARIGOUDAR, S. R.; MOHAN, D.; NAGARJUNA, A. KARTHIKEYAN, P. Biomarker and histopathological responses of *Lates calcarifer* on exposure to sub lethal concentrations of chlorpyrifos. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Nova York, v.148, n. 26 , p. 327-335, 2018.

MELO, R. F. de; BRITO, L. T. L.; GIONGO, V.; ANGELOTTI, F.; MIGUEL, A. A. Pesticidas e seus impactos no ambiente. In.: BRITO, L. T. L.; MELO, R. F.; GIONGO, V. (ed.). **Impactos ambientais causados pela agricultura no Semiárido brasileiro**. Petrolina: Embrapa Semiárido, 2010. cap. 4, p. 101-136.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria Nº 5, de 12 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Disponível em: <https://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2018/marco/29/PRC-5-Portaria-de-Consolida----o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf>. Acesso em: 9 mai. de 2020.

MOREIRA, J. C.; PERES, F.; SIMÕES, A. C.; PIGNATI, W. A.; DORES, E. C.; VIEIRA, S. N.; STRÜSSMANN, C.; MOTT, T. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência & Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 6, p. 1557-1568, 2012.

ORUÇ, E. O. Oxidative stress, steroid hormone concentrations and acetylcholinesterase activity in *Oreochromis niloticus* exposed to chlorpyrifos. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, Amsterdam, v. 96, n. 3, p.160-166, 2010.

PEREIRA, C. D. S.; MARANHÃO, L. A.; CORTEZ, F. S.; PUSCEDDU, F. H.; SANTOS, A. R.; RIBEIRO, D. A.; CESAR, A.; GUIMARÃES, L. L. Occurrence of pharmaceuticals and cocaine in a Brazilian coastal zone. **Science of the Total Environment**, Nova York, v. 549, n. 1, p. 148–154, 2016.

PEREZ, N. M.; CALORE, E. E.; VILELA-DE-ALMEIDA, L.; NARCISO, E. S.; PUGA, F. R. Aspectos morfológicos e morfométricos do cérebro de ratos na intoxicação crônica pelo organofosforado metamidofós. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 65, n. 1, p. 50-53, 2006.

PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. S.; LARA, S. S. CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LÉÃO, L. H. C.; PIGNATI, M. G. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciência e Saúde Coletiva**, São Paulo, v. 22, n. 10, p. 3281-3293, 2017.



QUEIROZ, J. F.; TRIVINHO-STRIXINO, S.; NASCIMENTO, V. M. C. Organismos bentônicos bioindicadores da qualidade das águas da bacia do médio São Francisco. **Embrapa Meio Ambiente**, Jaguariúna, v. 3, n. 3, p. 1-4, 2000.

RAYMUNDO, L. B.; ROCHA, O.; MOREIRA, R. A.; MIGUEL, M.; DAAM, M. A. Sensitivity of tropical cladocerans to chlorpyrifos and other insecticides as compared to their temperate counterparts. **Chemosphere**, Nova York, v. 220, n. 6, p. 937-942, 2019.

RIVADENEIRA, P. R.; AGRELO, M.; OTERO, S.; KRISTOFF, G. Different effects of subchronic exposure to low concentrations of the organophosphate insecticide chlorpyrifos in a freshwater gastropod. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Nova York, v. 90, n. 1, p. 82-88, 2013.

SANTOS, V. M. R., DONNICI, C. L., DA COSTA, J. B. N., CAIXEIRO, J. M. R. Compostos organofosforados pentavalentes: histórico, métodos sintéticos de Preparação e aplicações como inseticidas e agentes antitumorais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 159-170, 2007.

SILVA-DE-SÁ, R. J.; SOUZA, A. G. S.; JESUS, E. S.; JÚNIOR, A. P. Indicadores biológicos de qualidade da água e as mudanças climáticas Biological indicators of water quality and climate changes. **Multidisciplinary Reviews**, Lisboa, v. 2, n. 1, p. 3-9, 2019.

SILVA, E.; CEREJEIRA, M. J. Avaliação do risco de pesticidas individuais e suas misturas em águas de superfície. **Revista de Ciências Agrárias**, Lisboa, v. 35, n. 2, p. 32-42, 2014.

SOLÉ, M.; BONSIGNORE, M.; RIVERA-INGRAHAMB, G.; FREITAS, R. Exploring alternative biomarkers of pesticide pollution in clams. **Marine Pollution Bulletin**, Nova York, v. 136, n. 62, p. 61-67, 2018.

SUMON, K. A.; RASHID, H.; PEETERS, E. T. H. M.; BOSMA, B. H.; VAN DEN BRINK, P. J. Environmental monitoring and risk assessment of organophosphate pesticides in aquatic ecosystems of north-west Bangladesh. **Chemosphere**, Nova York, v. 206, n. 167, p. 92-100, 2018.

TRIASSI, M.; NARDONE, A.; GIOVINETTI, M. C.; DE-ROSA, E.; CANZANELLA, S.; SARNACCHIARO, P.; MONTUORI, P. Ecological risk and estimates of organophosphate pesticides loads into the Central Mediterranean Sea from Volturno River, the river of the "Land of Fires" area, southern Italy. **Science of The Total Environment**, Dordrecht, v. 678, n. 15, p. 741-754, 2019.

VASCONCELOS, Y. Agrotóxicos na berlinda. **Pesquisa Fapesp**, São Paulo, v. 271, n. 18, p. 1-4, 2018. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/2018/09/18/agrotoxicos-na-berlinda/>. Acesso em: 1 mai. 2020.

VRYZAS, Z. Pesticide fate in soil-sediment-water environment in relation to contamination preventing actions. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, Amsterdam, v. 4, n. 1, p. 5-9, 2018.

VERA, R.; INSA, S.; FONTÀS, C.; ANTICÓ, E. A new extraction phase based on a polymer inclusion membrane for the detection of chlorpyrifos, diazinon and cyprodinil in natural water samples. **Talanta**, Nova York, v.185, n. 1, p. 291-298, 2018.

VIDAL, S. P. **Determinação da inibição da acetilcolinesterase nas águas de poços e superficiais no assentamento zumbi dos palmares por agrotóxicos organofosforados**. 2011. 36 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2011.

WAUCHOPE, R. D., JOHNSON, W. C., SUMNER, H. R. Foliar and soil deposition of pesticide sprays in peanuts and their washoff and runoff under simulated worstcase rainfall conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Vigo, v. 52, n. 23, p. 7056-7063, 2004.



YONAR, E. M. Chlorpyrifos-induced biochemical changes in *Cyprinus carpio*: Ameliorative effect of curcumin. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Nova York, v.151, n. 30, p. 49-54, 2018.

ZHAO, J.; CHEN, B.; Species sensitivity distribution for chlorpyrifos to aquatic organisms: Model choice and sample size. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Nova York, v.125, n. 39, p. 161–169, 2016.