
Índice para a avaliação do risco de contaminação da água por pesticidas: desenvolvimento e validação

Index for Evaluating the Risk of Water Contamination by Pesticides: Development and Validation

Henrique Marinho Leite Chaves e Marcos Antônio de Souza

¹Professor Associado, EFL - Faculdade de Tecnologia, Univ. de Brasília-UnB, Campus Darcy Ribeiro, Brasília-DF, Brasil

hchaves@unb.br

²Especialista de Recursos Hídricos, Agência Nacional de Águas-ANA, Brasília-DF, Brasil

msouza@ana.gov.br

Recebido: 14/07/14 - Revisado: 11/10/14 - Aceito: 29/12/14

RESUMO

Como as águas superficiais e subterrâneas são compartimentos ambientais vulneráveis e estratégicos, sua contaminação por pesticidas pode causar danos significativos aos ecossistemas e ao homem. O objetivo do presente trabalho foi desenvolver um índice simples e robusto para estimar o risco de contaminação da água por pesticidas, em diferentes condições agronômicas e ambientais, e validá-lo a campo. O risco de contaminação (R) foi tomado como produto da vulnerabilidade do sítio (V) e do potencial de contaminação (Pc) dos pesticidas. A vulnerabilidade é calculada a partir do conteúdo de argila do solo, da distância da gleba ao curso d'água mais próximo, e do tipo de manejo do solo utilizado. O potencial de contaminação, por sua vez, é dado pelo produto da mobilidade, da persistência, e da toxicidade do pesticida ao homem e à ictiofauna, calculados por parâmetros físico-químicos e ambientais intrínsecos dos pesticidas. Um experimento foi realizado numa gleba de soja no Distrito Federal, com o objetivo de validar e verificar o índice. Para tanto, o escoamento superficial da vertente da gleba foi amostrado após a aplicação de glifosato, e as concentrações do escoamento superficial foram comparadas com o comportamento previsto pelo índice. As concentrações do pesticida no ribeirão a jusante da gleba e sua classe de enquadramento foram também comparadas ao risco calculado pelo índice. Em ambos os casos, o índice ARCA previu adequadamente as tendências das concentrações observadas na vertente e o nível da qualidade da água do ribeirão. Entretanto, considerando-se o caráter limitado do experimento realizado, outros estudos são recomendados para validar e verificar o índice de forma mais ampla.

Palavras Chave: Contaminação. Água. Pesticidas. Índice. Validação

ABSTRACT:

Since surface and ground water are strategic and vulnerable environmental compartments, their contamination by pesticides can cause significant damage to man and ecosystems. The objective of the present paper was to develop a simple and robust index to estimate the risk of water contamination by pesticides, in different agronomic and environmental settings, and to validate it at the field level. The risk of contamination (R) was defined as the product of the environmental vulnerability of the site (V) and the contamination potential of the pesticides (Pc). The vulnerability is calculated using the clay content of the soil, the distance to the nearest stream, and the type of soil management. The contamination potential is the product of the pesticide mobility, persistence, and toxicity to man and fish. A validation experiment was carried out in a soybean field in the Distrito Federal, Brazil. In that study, the glyphosate concentration on the runoff of the slope was compared with the behavior predicted by the index. Furthermore, the glyphosate concentrations in the river downstream were compared with the risk calculated by the index. In both cases, the ARCA index correctly predicted the values and trends obtained in the field study. However, considering the limited scope of the experiment, it is recommended that further studies be performed to better assess model validity.

Keywords: Pesticide. Water. Contamination. Validation

INTRODUÇÃO

Como as águas superficiais e subterrâneas são compartimentos ambientais vulneráveis e estratégicos, sua contaminação por pesticidas pode causar danos significativos aos ecossistemas e ao homem. Entretanto, a despeito do desenvolvimento de pesticidas menos impactantes nos últimos vinte anos, os recursos hídricos continuam a ser contaminados por esses produtos (SURGAN; CONDON; COX, 2010).

No Brasil, onde são aplicados anualmente mais de 300 mil toneladas de pesticidas, há evidências de contaminação de mananciais superficiais e subterrâneos por esses produtos. Enquanto Silva, Peralba e Mattos (2003) encontraram concentrações de glifosato de 0,7 mg/L em um córrego do Rio Grande do Sul, Ribeiro et al. (2007) relataram a presença de tebutiuron na água subterrânea do aquífero Guarani em Ribeirão Preto, porém em níveis não críticos (0,1 µg/L).

Nesse sentido, um dos principais objetivos da ciência moderna é prever o impacto ambiental de pesticidas antes que eles sejam usados no meio ambiente (CHENG, 1990). Embora modelos matemáticos baseados em processos sejam utilizados na predição da contaminação difusa da água por pesticidas, a natureza dinâmica do processo, as complexidades do sistema natural e a incompletude dos algoritmos geram significativas incertezas de predição (SURGAN; CONDON; COX, 2010).

Além disso, a complexidade dos modelos baseados em processos, como o Hydrus (Simunek; VAN GENUCHTEN; SEJNA, 2006) e o SWAT (GASSMAN et al., 2007), bem como sua natureza dado-intensiva, dificultam sua aplicação na maioria das situações de campo (URICCHIO; GIORDANO; LOPEZ, 2004). Isso é particularmente verdadeiro em regiões com escassez de dados, tais como o Brasil (CHAVES; CAMELO; MENDES, 2012).

Visando preencher esta lacuna, indicadores e índices vem sendo desenvolvidos para a estimativa do risco de contaminação da água por pesticidas (REICHENBERGER et al., 2007).

Apesar dos indicadores de risco carecerem da amplitude e do caráter mecanístico dos modelos baseados em processos, os primeiros são ferramentas úteis na gestão agrícola e ambiental, permitindo o estabelecimento de rankings ambientais de pesticidas, a estimativa da vulnerabilidade ambiental de sítios, e a identificação de medidas para a redução do risco de contaminação (FERREIRA et al., 2010, FINIZIO; CALLIERA; VIGHI, 2001;).

Embora existam alguns indicadores de risco de contaminação da água por pesticidas na literatura, eles não são integrados, e diferem no que diz respeito à finalidade, à escala espacial, ao compartimento ambiental, ao grupo-alvo e ao grau de integração dos processos (REUSS, 2002). Eles variam desde índices complexos (p.ex., KOOKANA; CORRELL; MILLER, 2005) a indicadores mais simples, porém amplamente utilizados (p. ex, GUSTAFSON, 1989).

Entretanto, há uma falta de indicadores integrados e uma necessidade urgente de ferramentas práticas de avaliação de risco de contaminação da água por pesticidas (PERES et al., 2005).

Do ponto de vista conceitual, o risco de contaminação da água, associado a uma probabilidade de ocorrência, é definido

como o produto do potencial de contaminação da substância ou princípio ativo pela vulnerabilidade do sítio (URICCHIO; GIORDANO; LOPEZ, 2004).

O primeiro é função do potencial de dano do produto aos sistemas biológicos e à exposição potencial dos grupos-alvo, e o segundo indica o grau de sensibilidade intrínseca do sistema natural à contaminação. Nesse aspecto, o grau de sorção do pesticida pelo solo ou sedimento, seja pelas forças de van der Waals, seja pelas ligações químicas ou pela partição orgânica, é um importante processo que determinará a fixação do pesticida ou sua movimentação, por lixiviação ou pelo escoamento superficial (HORNSBY; WAUCHOPE; HERNER, 1996; SCHNOOR, 2014).

A vulnerabilidade do sistema natural aos pesticidas é, em geral, independente do tempo. O potencial de contaminação, por sua vez, é não homogêneo e tempo-dependente (HORNSBY; WAUCHOPE; HERNER, 1996).

Em função das significativas incertezas envolvendo o potencial de contaminação e a vulnerabilidade do sítio, o risco, que é função dessas duas variáveis aleatórias, é também aleatório (CHAVES, 2010). Essa aleatoriedade pode, por sua vez, dificultar o processo de ranking e o zoneamento do risco de pesticidas em campo (FINIZIO; CALLIERA; VIGHI, 2001).

De forma a lidar com essa complexidade, alguns autores desenvolveram sistemas de apoio à decisão para a avaliação do risco de pesticidas baseados em lógica difusa (p. ex., URICCHIO; GIORDANO; LOPEZ, 2004). Entretanto, esses métodos dependem fortemente da experiência de especialistas, diminuindo a objetividade da análise (KOSKO, 1997).

Considerando esses aspectos, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e apresentar um índice integrado de avaliação de risco de contaminação da água por pesticidas, que fosse tecnicamente robusto e que permitisse sua fácil utilização nas glebas e bacias. Em seguida, buscou-se validar o índice em condições reais de campo, através de um monitoramento detalhado de seu movimento numa vertente.

MATERIAL E MÉTODOS

Critérios de Desenvolvimento do Índice

O índice proposto, denominado Avaliação do Risco de Contaminação da Água por Pesticidas (ARCA), visa estimar o risco de contaminação da água decorrente do uso de pesticidas, em uma gleba ou bacia hidrográfica. Uma vez calculado o risco de contaminação, o índice permite que seja analisada a efetividade de alternativas para sua redução.

Os critérios e diretrizes que nortearam o desenvolvimento do índice foram: i) a integração dos diferentes processos físicos e bióticos, ii) a relevância dos indicadores e parâmetros, iii) a robustez, e iv) a disponibilidade de dados (CHAVES; ALI-PAZ, 2007; OECD, 2003).

A seleção dos indicadores e parâmetros do índice incorporou também aspectos reais de aplicabilidade do modelo no campo, tais como a disponibilidade de informações sobre propriedades físico-químicas dos pesticidas, e sobre as condições

ambientais locais, como a topografia, a pedologia, e o tipo de manejo do solo.

Estimativa do Risco de Contaminação da Água por Pesticidas

No índice proposto, a estimativa do risco de contaminação da água por pesticidas aplicados na lavoura ou bacia seguiu a recomendação de Hornsby, Wauchope e Herner (1996) e Uricchio, Giordano e Lopez (2004), ou seja, o risco (R) de contaminação sendo função de dois indicadores: o potencial de contaminação do pesticida (Pc) e a vulnerabilidade ambiental do sítio (V), ou seja:

$$R = V \cdot Pc \quad (1)$$

A etapa seguinte foi a seleção dos parâmetros e os respectivos pesos, que pudessem definir matematicamente os dois indicadores de risco, acima. A estrutura usada para isso foi uma variação daquela proposta por Uricchio, Giordano e Lopez (2004), ou seja:

$$I = \prod_{i=1}^n v_i p_i \quad (2)$$

onde: I = valor do indicador; v_i = valor do parâmetro i do indicador; e p_i = peso do parâmetro i.

No presente estudo, e seguindo o princípio da entropia máxima (CHAVES; NEARING, 1991; JAYNES, 1957;), tomou-se o mesmo peso para todos os parâmetros dos indicadores ($p_i=1,0$), pois não se sabia, a priori, qual deles seria o mais ou o menos importante na definição algébrica do indicador. Essa suposição, por sua vez, tende a reduzir a incerteza na estimativa do indicador (CHAVES; ALIPAZ, 2007).

Potencial de Contaminação do Pesticida (Pc)

Para este indicador, buscou-se identificar os parâmetros que pudessem explicar o processo de contaminação da água de maneira integrada, considerando-se ambos os compartimentos hídricos ao mesmo tempo (águas superficiais e subterrâneas), bem como o grau de exposição dos grupos-alvo relevantes (o homem e a itciofauna).

Nesse sentido, e após serem seguidos os critérios de seleção de indicadores da OECD (2003), citados anteriormente, foram considerados os seguintes parâmetros, todos refletindo propriedades intrínsecas e tabeladas dos pesticidas: i) a mobilidade do pesticida no ambiente (M), ii) a persistência do pesticida no campo (P), e iii) a sua toxicidade para os grupos-alvo (T).

A mobilidade e a persistência refletem o comportamento do pesticida no ambiente (HORNSBY; WAUCHOPE; HERNER, 1996), e o último indica o seu dano potencial aos grupos-alvo selecionados (FALCONER, 2002), sendo os três complementares entre si, e cujos parâmetros são disponibilizados em bancos de dados de agroquímicos on-line, como o da IUPAC (2014).

No caso da mobilidade do pesticida, o parâmetro selecionado foi o coeficiente de sorção do pesticida pela matéria orgânica do solo (Koc), o qual é inversamente proporcional à mobilidade do composto no ambiente (HORNSBY; WAUCHO-

PE; HERNER, 1996). O Koc é uma propriedade intrínseca dos pesticidas, distinta do coeficiente de sorção pela argila (Kf), que é simplesmente a razão entre a concentração do pesticida nas partículas e aquela presente na solução (HADERLEIN; WEISSMAHR; SCHWARZENBACH, 1996), esta última dependente das variáveis ambientais.

No caso da persistência do pesticida no ambiente, o parâmetro selecionado para estimá-la foi a sua meia vida no campo ($t_{1/2}$), já que a primeira é diretamente proporcional à segunda (HORNSBY; WAUCHOPE; HERNER, 1996). Este parâmetro, por sua vez, é tabelado para a maioria dos pesticidas.

Já no caso da toxicidade, dois grupos-alvo sensíveis foram selecionados: i) o homem e ii) a ictiofauna. A expressão algébrica integrada para a toxicidade do índice ARCA seguiu a expressão dedano, sugerida por Falconer (2002):

$$D = \sum_i^m \sum_j^n q_j d_{ij} \quad (3)$$

onde: D = dano associado aos pesticidas; i = ingrediente ativo (1 a m); j = espécies de indicadores (1 a n); q_j = peso da espécie de indicador (j); e d_{ij} = dano à espécie de indicador j causado pelo ingrediente ativo i.

Nesse sentido, os parâmetros de toxicidade que, ao mesmo, explicam tanto os danos ao homem como à ictiofauna, e estão disponíveis em bases de dados de pesticidas, são a dose cumulativa aceitável (DAH), e a dose letal para 50% dos peixes, respectivamente (LD_{50}).

Seguindo novamente o princípio da entropia máxima (JAYNES, 1957), os pesos dos parâmetros de toxicidade do índice foram tomados como sendo iguais a 1,0, semelhantemente ao recomendado por Chaves e Alipaz (2007) para indicadores de sustentabilidade de bacias.

Vulnerabilidade Ambiental (V)

A vulnerabilidade ambiental está relacionada ao grau de sensibilidade intrínseca do sistema natural ao contaminante (US-EPA, 1985). Nesse sentido, após serem observados os critérios de seleção de indicadores da OECD (2003) (relevância, robustez, e disponibilidade), foram selecionados parâmetros que representassem a dinâmica do pesticida em direção aos compartimentos hídricos analisados (águas superficiais e subterrâneas), e que fossem, ao mesmo tempo, de fácil obtenção a campo.

Dessa forma, três parâmetros ambientais foram considerados para explicar a vulnerabilidade intrínseca do meio aos pesticidas: i) o teor de argila do solo da gleba, ii) a distância do centroide da gleba ao curso d'água mais próximo, e iii) o tipo de manejo do solo praticado na gleba.

No caso do teor de argila do solo, Cox et al. (1997) indicaram que existe uma correlação positiva entre este e o coeficiente de adsorção do pesticida pelas partículas do solo (Figura 1).

Apesar de o teor de matéria orgânica do solo também contribuir para o processo de adsorção do pesticida, esse é mais dependente do tipo de uso e manejo empregado, fator que será considerado explicitamente, adiante.

Já no caso da distância da gleba aos compartimentos hídricos, esta já havia sido reconhecida por Carter (2000) como

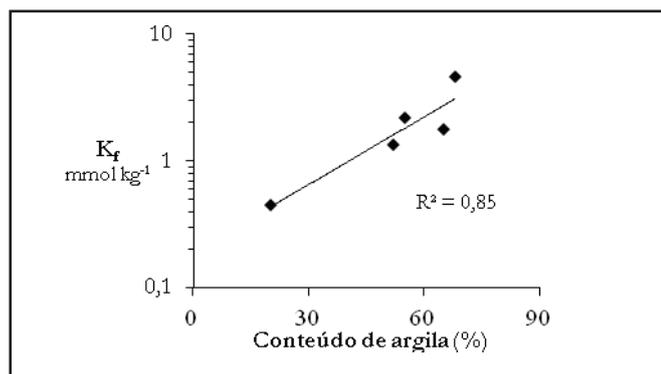


Figura 1 - Relação entre o conteúdo de argila do solo e o coeficiente de adsorção de pesticidas (K_f). Adaptado de Cox et al. (1997)

sendo inversamente proporcional ao potencial de lixiviação e ao transporte superficial do pesticida, via escoamento.

Visando facilitar a estimativa da vulnerabilidade deste componente topográfico, utilizou-se o modelo de Freeze e Cherry (1979), que relaciona a distância ao rio (compartimento superficial) à distância ao lençol freático (compartimento subterrâneo), dado graficamente pela figura 2, e analiticamente pela equação (4).

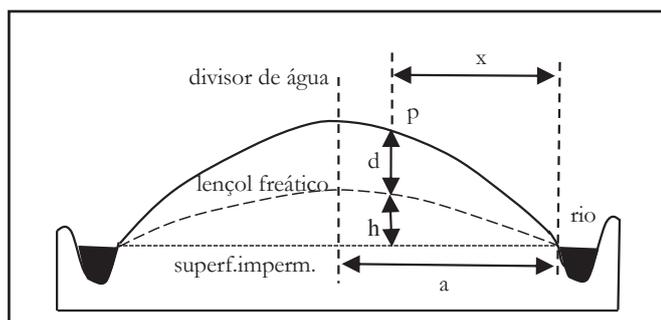


Figura 2 - Seção transversal hipotética de um terreno, mostrando as relações entre a distância de um ponto p ao rio e ao lençol freático. Adaptado de Freeze e Cherry (1979)

$$h = \frac{r}{T_a} \left(ax - \frac{x^2}{2} \right) \quad (4)$$

onde: h (m) = altura do lençol freático acima de uma superfície impermeável; r (m ano⁻¹) = taxa de recarga da água subterrânea; T_a (m² ano⁻¹) = transmissividade do aquífero; a (m) = distância do rio ao divisor de água da bacia; e x (m) = distância do ponto de interesse p ao rio mais próximo.

A partir da figura 2 e da equação (4), verifica-se que a superfície freática é uma réplica atenuada da superfície topográfica. Consequentemente, a distância do ponto de interesse ao rio (x) pode ser usada como um indicador da profundidade do lençol freático (d), que é mais difícil de ser obtida no campo. Nesse sentido, a distância ao rio foi selecionada como o parâmetro fisiográfico da vulnerabilidade ambiental.

No caso do indicador de manejo do solo, sabe-se que quanto maior o volume de restos de cultura sobre o solo, menor será o escoamento superficial e a erosão, responsáveis

pelo transporte dos pesticidas em direção aos cursos d'água (GEBHART et al., 1985).

Dessa forma, os restos de cultura contribuem para a redução dos riscos de contaminação da água por pesticidas (HALL; MUMMA; WATTS, 1991), e os macro-poros de lavouras de plantio direto, que poderiam aumentar o risco de lixiviação, são geralmente revestidos de compostos orgânicos, que tendem a reter os pesticidas (HOLLAND, 2004).

Portanto, a vulnerabilidade ambiental em relação ao manejo do solo foi tomada como sendo inversamente proporcional à quantidade de restos de cultura sobre o solo, que é função do tipo de manejo do solo empregado na gleba (COGO; LEVIEN; SCHWARZ, 2003).

Estrutura Algébrica e Estimativa dos Indicadores e do Risco do Índice ARCA

Visando relacionar algebricamente os parâmetros, indicadores e o risco de contaminação, foram feitas análises de sensibilidade (McCUEN, 1973) nos parâmetros, usando-se dados de campo de cinco glebas agrícolas do Distrito Federal.

Nesse sentido, foram testadas cinco situações reais de aplicação do índice, envolvendo diferentes combinações de pesticidas, topografias, solos e tipos de manejo do solo.

Assim, após a identificação de potenciais estruturas algébricas para os indicadores, e suas respectivas análises de sensibilidade, aquelas que apresentaram o melhor balanceamento matemático (CHAVEZ; ALIPAZ, 2007), e alta sensibilidade relativa (CHAVES, 1991), foram selecionadas.

Potencial de Contaminação

No caso do potencial de contaminação dos pesticidas (P_c), buscaram-se funções algébricas que pudessem linearizar as relações matemáticas existentes entre os diferentes parâmetros do indicador e as suas propriedades intrínsecas (Tabela 1).

Para tanto, 36 pesticidas largamente utilizados nas lavouras brasileiras foram selecionados, e suas propriedades ambientais e toxicológicas foram levantadas na base de dados da IUPAC (2014) (Tabela 1).

Assim, o potencial de contaminação (P_c) foi determinado seguindo a estrutura algébrica recomendada por Uricchio, Giordano e Lopez (2004) (equação 2), usando os parâmetros de mobilidade (K_{oc}), persistência (t_{1/2}) e toxicidade (LD₅₀ e DAH), previamente linearizados através da função logarítmica.

Posteriormente, a partir dos valores mínimos e máximos calculados de P_c para os produtos da tabela 1, três níveis de mesma amplitude foram estabelecidos para o indicador (alto, médio e baixo), de forma que três escores pudessem ser atribuídos à P_c.

No caso de haver mais de um pesticida na lavoura, o potencial de contaminação do conjunto de produtos é dado pelo valor daquele cujo valor de P_c foi máximo. Esta suposição resulta do conhecimento incompleto do efeito combinado de vários produtos em relação ao homem e ao meio ambiente (KONSTANTINOU, 2007), atendendo-se, assim, ao Princípio da Precaução (EUROPEAN UNION, 2000).

Tabela 1 - Pesticidas utilizados na estimativa do potencial de contaminação do modelo ARCA, e suas respectivas propriedades

Produto	K _{oc} ml g ⁻¹	t _{1/2} dias	DL ₅₀ mg l ⁻¹	DAH mg kg ⁻¹ d ⁻¹
2,4 D	56	10	100,00	0,05
Abamectina	5.638	10	3,6E-4	0,00
Atrazina	100	29	4,50	0,02
Azoxistrobina	482	70	0,47	0,20
Bentazona	51	13	100,00	0,10
Bifentrina	236.610	26	2,0E-4	0,02
Carfentrazona-etílica	866	1	1,60	0,03
Ciproconazol	309	142	19,00	0,02
Clorothalonil	850	22	0,04	0,02
Clorpirifós	8.151	21	1,3E-4	0,01
Crorimuron etílico	106	28	1.000,00	0,02
Diflubenzurom	4.620	3	0,13	0,01
Fenoxaprop-P etílico	11.354	2	0,19	0,01
Fluazifope	3.394	8	1,31	0,01
Fomesafen	50	86	170,00	0,00
Glifosato	21.699	12	38,00	0,30
Hidr. de Fentina	3.104	26	0,05	0,00
Imidacloprido	225	174	211,00	0,06
Iprodione	373	84	3,70	0,06
Lactofem	10.000	4	0,10	0,00
L-Cialotrina	157.000	25	2,0E-4	0,01
Lufenuron	41.182	16	29,00	0,02
Mancozebe	998	18	0,07	0,05
Metalaxil-M	660	39	100,00	0,08
Metiram / Piraclostrobina	500.000	7	0,33	0,03
Metribuzin	38	11	74,60	0,01
Nicosulfurom	21	19	65,70	0,90
Óxido cuproso	12.000	365	0,21	0,15
Oxitetraciclina	102.600	70	116,00	0,03
Paraquat	1.000.000	3.000	19,00	0,00
Permetrina	100.000	42	0,01	0,05
Picoxystrobina	898	20	0,08	0,04
Piraclostrobina	11.000	32	0,01	0,03
Profenofós	2.016	7	0,08	0,03
Tebuconazol	769	55	4,40	0,03
Tiofanato metílico	207	1	11,00	0,08

Fonte: IUPAC (2014).

Vulnerabilidade Ambiental (V)

No caso da vulnerabilidade ambiental, foram também definidos três níveis e escores, de forma que eles cobrissem o amplo espectro fisiográfico, pedológico e de manejo do solo das áreas de lavouras brasileiras.

Nesse sentido, para a estimativa do comprimento médio

das vertentes das bacias utilizou-se a seguinte equação (CHOW; MAIDMENT; MAYS, 1988):

$$L_m = 1/2 D_d \quad (5)$$

onde: L_m (m) = comprimento médio das vertentes das bacias; e D_d (m⁻¹) = densidade de drenagem das bacias.

Assim, a partir de um modelo digital de terreno das principais bacias agrícolas brasileiras e da sua respectiva rede de drenagem, ambos em escala de 1: 250 mil, obteve-se no SIG, por meio da equação (5), um comprimento médio de vertentes de 1.650 m, e um desvio padrão de 500 m.

As faixas do parâmetro fisiográfico (L) do indicador de vulnerabilidade foram definidos da seguinte maneira: o limite superior da faixa intermediária do parâmetro foi duas vezes o desvio-padrão do comprimento das vertentes estudadas (1.000 m), e o valor inferior da faixa foi a metade daquele (250 m).

Semelhantemente, para o parâmetro conteúdo de argila do solo (C), foram definidos três níveis de amplitude semelhantes (<30%, 30-60%, e >60%), seguindo o modelo de Cox et al. (1997), indicado pela figura 1, de tal sorte que o grau de sorção do pesticida no solo pudesse ser obtida facilmente através de análises físicas do solo das glebas.

Já para tipo de manejo do solo (S), foram selecionadas três situações tipicamente encontradas nas lavouras brasileiras: i) o preparo convencional do solo, ii) o cultivo reduzido, e iii) o plantio-direto na palha (EMBRAPA, 2014). Nesse sentido, três níveis e três escores de vulnerabilidade foram associados aos três tipos de manejo acima, inversamente proporcionais ao percentual de cobertura do solo.

Verificação e Validação do Índice ARCA

Validação nada mais é do que a adequação das predições do modelo aos resultados observados, apoiada por relações físicas e matematicamente coerentes (LEGATES; McCABE JR., 1999; RYKIEL, 1996).

Assim, visando validar e verificar o índice ARCA, um estudo experimental foi conduzido numa gleba de soja de 225ha, situada na cabeceira da bacia hidrográfica do ribeirão Pipiripau, na divisa entre Goiás e o Distrito Federal (Figura 3), cujo centroide tem as coordenadas 15°28'45" S e 47°28'45" W.

A área de estudo apresenta um clima do tipo Cwa de Köppen, com precipitação média anual de 1.340 mm, concentrada nos meses de verão, e temperatura média anual de 21°C.

O córrego Pipiripau apresenta, em seu exutório, uma vazão média anual de 2,3 m³/s (CHAVES; PIAU, 2008), sendo enquadrado como Classe 2 pela Res. CONAMA No. 357/05 (SEINFRA-DF, 2005).

A altitude média da gleba estudada é de 1.140 m, e a vertente, topograficamente retilínea, apresenta um comprimento de 1.300m e declividade média de 4,6%.

O escoamento superficial e a água lixiviada no perfil do solo foram coletados em cinco pontos ao longo de um transecto da vertente, com duas repetições, seguindo o gradiente topográfico, sendo três pontos situados no interior da lavoura, a uma distância de 250 m (P3), 750 m (P2) e 1.250 m (P1) do

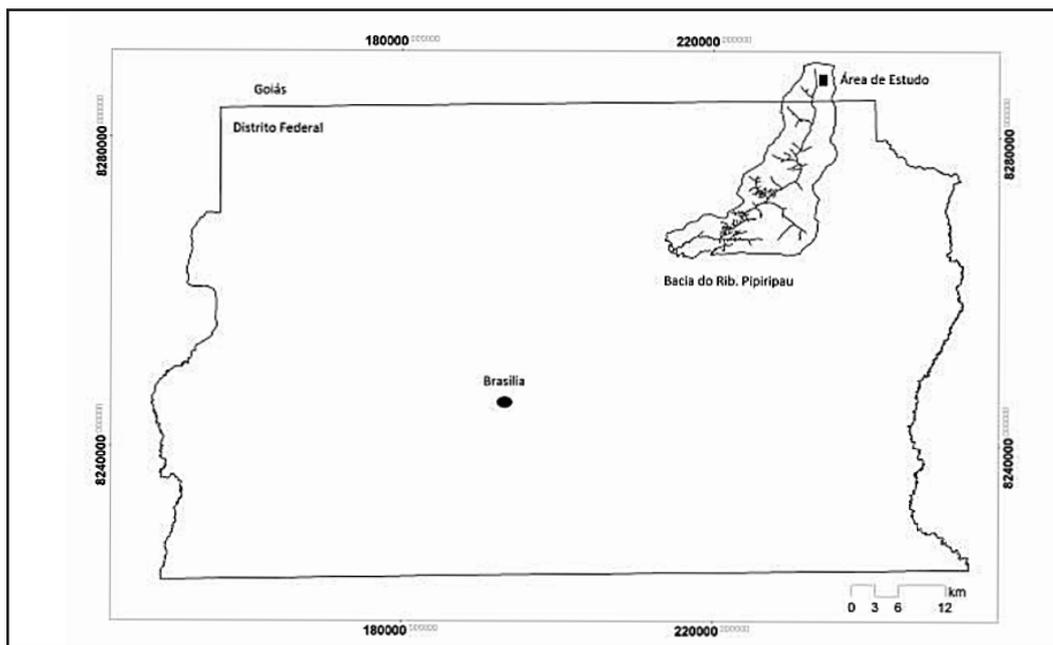


Figura 3 - Localização da área de estudo, na cabeceira da bacia do rib. Pipiripau (GO)

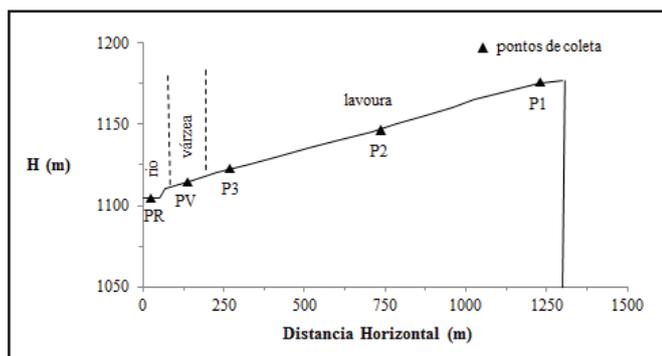


Figura 4 - Seção transversal da vertente estudada, com os pontos de coleta

rio, um ponto na área de várzea, a 100 m do rio (PV), e outro no próprio rio (PR) (Figura 4).

Os solos ocorrentes na vertente são o Latossolo vermelho-amarelo (textura média), na área de lavoura, e Gleissolo (textura média), na área de várzea. Suas propriedades são apresentadas na tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades do solo (0-25 cm) nos pontos de coleta da vertente estudada

Variável	Ponto de Amostragem			
	P1	P2	P3	PV
Argila (g kg ⁻¹)	200,0	175,0	150,0	350,0
Silte (g kg ⁻¹)	25,0	100,0	150,0	400,0
Areia (g kg ⁻¹)	775,0	725,0	700,0	250,0
pH (H ₂ O)	6,0	6,2	6,3	4,9
P (ppm)	97,4	12,7	25,0	12,1
K (ppm)	0,3	0,2	0,3	0,1
Ca (ppm)	2,6	3,9	3,8	0,5
Sat.Bases (%)	47,0	59,0	58,0	7,0
CTC (ppm)	7,0	8,0	8,0	11,0
M.O. (g kg ⁻¹)	24,6	35,3	34,1	42,8

A gleba, objeto do estudo, vinha sendo continuamente utilizada com lavoura de soja (*Glycine max*) em rotação com milho (*Zea mays*), ambos sob sequeiro, desde 1991. A lavoura estudada foi a de soja (safra 2012-2013), em plantio direto após milho, usando sementes Pioneer 98-4-30 (RoundupReady®), tendo sido feitas três aplicações de glifosato (Roundup® WG), antes e após o plantio da cultura (Tabela 3).

Tabela 3 - Aplicações de glifosato (pó molhável) na lavoura de soja, durante o período de estudo

Data	Estágio cultural	Dose	Concent. da Calda
		kg ha ⁻¹	(mg L ⁻¹)
25/10/2012	Pré-plantio	2,5	562,5
14/11/2012	Pré-plantio	1,5	337,5
11/12/2012	Pós-plantio	1,0	225,0

Foram realizadas três campanhas de amostragem de glifosato nos quatro pontos ao longo da vertente (com garrafas de Gerlach, instaladas rente ao solo), e no rio (com amostrador DH-48), com duas repetições cada, todas no período imediatamente após a primeira chuva, seguida de uma aplicação de glifosato, ou seja, a 2, 30 e 60 dias após a data do plantio.

Para a coleta do material lixiviado a 50 cm de profundidade, foi utilizado um amostrador de umidade do solo de cápsula porosa, marca Eijkelkamp, modelo 1201-AS, com bomba de sucção, em furos de 50 cm de profundidade, vizinhos às caixas de Gerlach, com duas repetições por ponto amostral.

A precipitação diária foi coletada durante o período de estudo, em um pluviômetro instalado junto à lavoura.

Como não havia outras lavouras a montante dos dois pontos amostrados no curso d'água, e considerando a limitada meia-vida do glifosato, se supôs que as concentrações obser-

vadas no ribeirão Pípiripau fossem oriundas apenas da área da lavoura estudada.

As amostras coletadas, após o devido acondicionamento e refrigeração, foram enviadas ao laboratório, para análise do glifosato.

A concentração de glifosato em solução nas amostras foi obtida através da cromatografia de troca iônica (US-EPA, 1993), com nível de quantificação de 0,005 mg L⁻¹.

Um teste de outliers, usando o método de Grubbs (1969), foi aplicado às amostras analisadas, e as médias obtidas (em relação à posição na vertente e aos períodos de amostragem) foram classificadas de acordo com o teste de comparação múltipla de Duncan (1955), usando o pacote estatístico Assisat[®], versão 7.6 (SILVA, 2012).

A validação do índice ARCA foi feita da seguinte maneira: i) as concentrações de glifosato observadas na água do ribeirão Pípiripau (PR) foram usadas para enquadrá-lo nas classes de qualidade de água estabelecidas pela Res. CONAMA No. 357/05 (Tabela 4); ii) o risco de contaminação da água por glifosato foi estimado pelo índice ARCA usando as informações do estudo, sendo o risco inversamente proporcional ao nível de qualidade da água (Tabela 4); e iii) o nível de qualidade da água das classes do CONAMA, resultante das concentrações observadas, foi então comparado com o risco de contaminação estimado pelo índice ARCA. Lilly e Kay (2004) fizeram uma comparação semelhante, relacionando risco de contaminação e qualidade da água na Escócia.

Tabela 4 - Classes de enquadramento da Res. CONAMA No. 357/05 em relação às concentrações de glifosato em águas doces, e os respectivos níveis de qualidade

Enquadramento CONAMA	Glifosato (mg L ⁻¹)	Nível de Qualidade	Risco de Contam.
Classes 1& 2	< 0,065	Alto	Baixo
Classe 3	0,065 a 0,280	Médio	Médio
Classe 4	> 0,280	Baixo	Alto

Assim, se o nível de qualidade de água observado no ribeirão Pípiripau coincidissem com o nível de risco de contaminação da água por glifosato, calculado pelo índice ARCA (Tabela 4), este seria validado para as condições do presente estudo, e vice-versa. A probabilidade de isso ocorrer aleatoriamente era de apenas 33%.

Adicionalmente, buscou-se verificar no campo o comportamento de três dos seis parâmetros do índice ARCA, correlacionando-se as concentrações de glifosato nas amostras de escoamento superficial da área de lavoura (vertente) com:

- o percentual de argila do solo no ponto;
- a distância horizontal do ponto de coleta e o ribeirão; e
- o tempo decorrido desde o plantio.

Dessa forma, se os três parâmetros acima apresentassem uma significativa correlação negativa com a concentração observada do glifosato, conforme previsto pelo índice, isso seria uma indicação que ele foi verificado (RYKIEL, 1996), e vice-versa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Potencial de Contaminação

No índice ARCA, o potencial de contaminação de um pesticida foi estimado como sendo o seguinte produto:

$$P_c = M \cdot P \cdot T \quad (6)$$

onde: P_c = potencial de contaminação do pesticida; M = mobilidade do pesticida no ambiente; P = persistência do pesticida no ambiente; e T = toxicidade do pesticida aos grupos-alvo.

A equação (6) permite que distintos pesticidas sejam ranqueados de acordo com seu potencial de contaminação, servindo para identificar aqueles que apresentam maior perigo para o homem e para o meio ambiente.

A mobilidade do pesticida no ambiente (M) é dada pela seguinte equação:

$$M = 1 / \log_{10}(K_{oc}), \quad (7)$$

onde: M = mobilidade do pesticida no ambiente e K_{oc} (mg L⁻¹) = coeficiente de sorção do pesticida pela matéria orgânica do solo, intrínseco ao produto.

A persistência do pesticida no ambiente, por sua vez, é estimada pela seguinte equação:

$$P = \log_{10}(t_{1/2}), \quad (8)$$

onde: P = persistência do pesticida no ambiente e t_{1/2} (dias) = meia-vida do pesticida no campo.

Já a toxicidade do pesticida é dada pela média aritmética entre as toxicidades humana e da itciofauna, ou seja:

$$T = (LD_{50} + DAH) / 2, \quad (9)$$

onde: T = toxicidade do pesticida aos dois grupos-alvo; LD₅₀ (mg L⁻¹) = concentração letal aguda (96h) de peixes; e DAH (mg kg⁻¹ dia⁻¹) = dose aceitável diária humana, ambas tabeladas.

Os pesos iguais dos dois parâmetros da equação (9) decorrem do fato de que tanto o homem como a itciofauna são igualmente importantes e vulneráveis.

A tabela 5 apresenta os valores, os níveis e os escores do indicador P_c, calculados pela equação (6), a partir dos dados da Tabela 1, para os cinco estudos de caso analisados no Distrito Federal.

Tabela 5 - Valores, níveis e escores do potencial de contaminação, P_c

Pot. de Cont. (P _c)	Nível	Escore
0,00 – 0,83	Baixo	1
0,84 – 1,65	Médio	2
1,66 – 2,50	Alto	3

Vulnerabilidade Ambiental

No índice ARCA, a vulnerabilidade ambiental à contaminação por pesticidas foi estimada pela seguinte equação:

$$V = C \cdot L \cdot S, \quad (10)$$

onde: V= vulnerabilidade ambiental; C= parâmetro de textura do solo; L =parâmetro de distância da lavoura ao rio; e S =parâmetro de manejo do solo.

A tabela 6 apresenta os intervalos, as classes de vulnerabilidade e os respectivos escores dos parâmetros da equação (11).

Tabela 6 - Intervalos, níveis e escores dos parâmetros de vulnerabilidade ambiental

Parâm.	Descrição	Intervalo	Nível	Escore
C	Conteúdo de argila do solo	> 60%	Baixo	1
		30-60%	Médio	2
		< 30%	Alto	3
L	Distância ao curso d'água mais próximo	> 1.000 m	Baixo	1
		250-1.000 m	Médio	2
		<250 m	Alto	3
S	Sistema de manejo do solo	Plantio direto	Baixo	1
		Cultivo reduz.	Médio	2
		Prep. conv.	Alto	3

A partir da estimativa dos parâmetros C, L e S acima (Tabela 6), e do produto dos seus respectivos escores (equação 10), a vulnerabilidade ambiental do sítio é classificada de acordo com a tabela 7.

Tabela 7 - Valores, níveis e escores de vulnerabilidade ambiental

Vulnerab.(V)	Nível	Escore
1 - 3	Baixa	1
4 - 9	Média	2
12 - 27	Alta	3

Tanto P_c (equação 6) como V (equação 10) são produtos de parâmetros, semelhantemente à equação do risco (1), mantendo-se a linearidade e a coerência algébrica, e atendendo à estrutura sugerida por Uricchio, Giordano e Lopez (2004) (equação 2).

Risco de Contaminação

O risco de contaminação R, é obtido através do produto dos escores de P_c e de V (Tabelas 5 e 7, respectivamente). Semelhantemente aos dois indicadores, R apresenta três níveis, de acordo com a tabela 8.

Tabela 8 - Valores e níveis do risco de contaminação da água por pesticidas

Risco (R)	Nível
1 - 2	Baixo
3 - 4	Médio
6 - 9	Alto

Verificação e Validação do Índice

Risco de Contaminação do Glifosato

A tabela 9 apresenta os valores dos parâmetros, níveis dos indicadores e do risco de contaminação da água por pesticidas, calculados pelo índice ARCA para a gleba de soja estudada.

Tabela 9 - Valores dos parâmetros e níveis dos indicadores e do risco de contaminação da água por pesticidas, calculadas pelo índice ARCA para a gleba estudada

Indicador / Índice	Parâmetro	Valor	Escore	Nível
Pot. Cont. (P_c)	K_{oc}^1	21.699,0	1	Baixo
	$t_{1/2}^2$	12,0		
	LD_{50}^3	38,0		
	DAH ⁴	0,3		
Vuln. Amb. (V)	% Argila	17,5	2	Médio
	D. rio (m)	750,0		
	Manejo Pl. Dir.			
Risco (R)	-	-	2	Baixo

¹Coefficiente de sorção do pesticida pela matéria orgânica do solo (mgL^{-1});

²Meia vida de campo do pesticida (dias); ³Concentração letal (96h) aguda de peixes (mgL^{-1}); ⁴ Dose aceitável diária humana ($mg kg^{-1}dia^{-1}$).

Fonte: IUPAC (2014)

De acordo com a tabela 9, o potencial de contaminação do glifosato, estimado pelo índice ARCA, foi baixo (escore 1), a vulnerabilidade ambiental da gleba foi média (escore 2), resultando num baixo risco (escore 2) de contaminação da água por pesticidas.

Concentrações de Glifosato Observadas

A precipitação acumulada na gleba durante o período de estudo foi de 531 mm, representando 70% da média histórica para o período. Talvez por isso, não foi possível coletar o lixiviado do solo a 50 cm de profundidade, em função de sua baixa umidade e da alta retenção de água pela matriz do solo. Portanto, apenas amostras de escoamento superficial e da água do ribeirão foram obtidas e analisadas no estudo.

A tabela 10 apresenta as concentrações médias de glifosato coletadas no escoamento superficial da vertente e na água do ribeirão Pípiripau, nos diferentes pontos e períodos de amostragem.

Tabela 10 - Valores médios (N=2) da concentração de Glifosato ($mg L^{-1}$) no escoamento superficial e no ribeirão, por ponto e por período de amostragem, e a respectiva classe de Duncan¹

Ponto	Tempo após plantio			Média
	2 dias	30 dias	60 dias	
P1	1,40ab	0,01 c	0,13 b	0,51 a
P2	1,89ab	0,54 a	0,22 a	0,89 a
P3	3,60 a	0,05 b	0,13 b	1,26 a
PV	0,01 b	0,01 c	0,01 c	0,01 a
PR	0,03 b	0,01 c	0,01 c	0,02 a

¹Letras diferentes numa mesma coluna indicam que houve diferença significativa entre as médias, a 95% de probabilidade

A tabela 10 indica que, apesar de ter havido diferenças significativas nas concentrações nos diferentes pontos de amostragem, em cada período, onde as concentrações da lavoura foram superiores àquelas da várzea e do ribeirão, não houve diferenças nos cinco pontos quando as médias dos três períodos foram consideradas.

Tendo em vista que a concentração do glifosato encontrada na água do ribeirão Pípiripau não ultrapassou o valor de $0,065 \text{ mg L}^{-1}$ (alta qualidade, de acordo com a Tabela 4), este resultado está de acordo com o nível de risco previsto pelo modelo ARCA (Tabela 9).

As concentrações de glifosato observadas no ribeirão Pípiripau ($0,01\text{-}0,03 \text{ mg L}^{-1}$) foram inferiores aos valores obtidos por Silva, Peralba e Mattos (2003) ($0,5\text{-}0,7 \text{ mg L}^{-1}$) para um córrego no Rio Grande do Sul. Entretanto, considerando que o ponto de amostragem desses autores se localizava a jusante de várias lavouras, pode ter havido um efeito cumulativo. No presente estudo, isto foi improvável, pois a gleba analisada era a única área agrícola a montante dos pontos amostrados.

Por outro lado, os valores médios de concentração no escoamento superficial na vertente, nos três períodos analisados ($0,51\text{-}1,26 \text{ mg L}^{-1}$) foram próximos àqueles obtidos por Queiroz et al. (2008) no escoamento superficial de lisímetros experimentais ($0,20\text{-}0,63 \text{ mg L}^{-1}$).

A figura 5 apresenta a correlação entre a concentração média de glifosato no escoamento superficial nos pontos de lavoura nos três períodos, e o teor de argila do solo no ponto. A figura 6, por sua vez, mostra a correlação da concentração

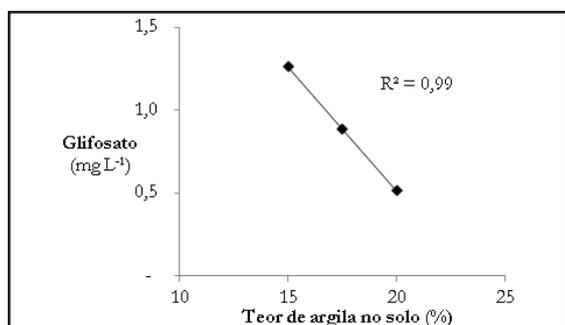


Figura 5 - Correlação entre o percentual de argila no solo no ponto de amostragem e a concentração de glifosato no escoamento superficial no interior da lavoura

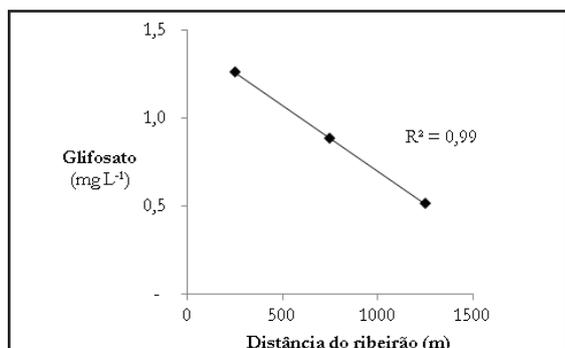


Figura 6 - Correlação entre a distância do ponto amostrado ao ribeirão e a concentração de glifosato no escoamento superficial no interior da área de lavoura

do média composto com a distância do ponto amostral ao rio.

De acordo com as figuras 5 e 6, as concentrações de glifosato no escoamento superficial diminuíram com o aumento do teor de argila no solo, e com o aumento da distância do ponto ao ribeirão, comportamento esse previsto pelos dois parâmetros de vulnerabilidade do índice ARCA (Tabela 6).

O primeiro processo pode ser explicado pela maior adsorção do pesticida nos pontos com maior teor de argila (HORNSBY; WAUCHOPE; HERNER, 1996), resultando em menores concentrações do produto no escoamento.

Já o segundo processo pode ter decorrido da maior saturação de umidade na parte inferior da vertente durante os eventos chuvosos, contribuindo para um aumento do volume da enxurrada (HEWLETT, 1982) e, conseqüentemente, para um maior transporte do pesticida pelo escoamento, no terço inferior da lavoura.

A figura 7, por sua vez, apresenta um decaimento exponencial da concentração média de glifosato no escoamento superficial na área de lavoura, com o tempo. Este decaimento, explicado pelo parâmetro de persistência do índice ARCA, ocorreu em função da curta meia-vida de campo do glifosato (12 dias), e pelo fato de que as maiores doses do pesticida foram aplicadas próximas à data de plantio.

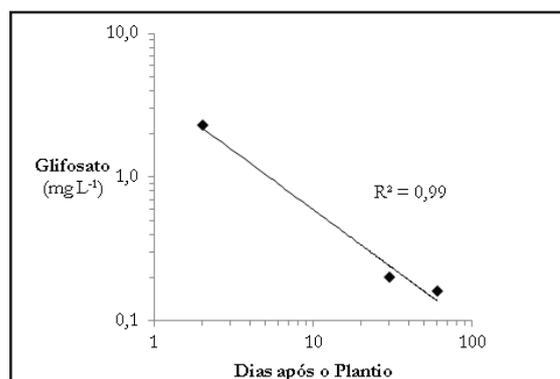


Figura 7 - Relação entre a concentração de glifosato no escoamento superficial da área de lavoura e o tempo após o plantio

Dessa forma, as correlações negativas e os bons ajustes obtidos nas figuras 5, 6 e 7 indicam que o comportamento ambiental teórico do glifosato, previsto pelo índice ARCA, foi observado experimentalmente no campo, verificando assim seus componentes (RYKIEL, 1996).

Entretanto, apesar de o índice ARCA ter sido validado e verificado experimentalmente no presente trabalho, mais estudos com diferentes pesticidas e distintas condições ambientais são necessários para validá-lo e verificá-lo de forma mais ampla.

CONCLUSÕES

Um índice para avaliação risco de contaminação da água por pesticidas (ARCA) foi desenvolvido a partir de critérios holísticos, de robustez, e disponibilidade de dados, podendo ser aplicado em glebas e bacias hidrográficas agrícolas. O risco de contaminação é dado pelo produto da vulnerabilidade am-

biental e do potencial de contaminação da água por pesticidas, considerando os compartimentos superficiais e subterrâneos e dois grupos-alvo: o homem e a ictiofauna.

A vulnerabilidade ambiental do sítio, por sua vez, é estimada pelo produto do teor de argila do solo, distância da gleba ao rio mais próximo, e do tipo de manejo do solo praticado. Já o potencial de contaminação do pesticida é estimado pelo produto dos fatores de mobilidade, persistência e toxicidade dos compostos, os quais podem ser obtidos de bases de dados on-line. Esse indicador pode ser utilizado para ranquear diferentes pesticidas em função de seu potencial de contaminação, facilitando o processo de tomada de decisão.

Os parâmetros do índice são classificados em três diferentes níveis e escores, o que facilita tanto sua estimativa por parte de usuários, como o cálculo do abatimento do risco de contaminação, a partir da adoção de medidas mitigadoras.

O índice ARCA foi validado e verificado através de um estudo realizado numa gleba de soja do Distrito Federal. Nesse trabalho, as concentrações de glifosato observadas no ribeirão a jusante da gleba, após a aplicação do produto, o enquadraram como Classe 1-2 (alta qualidade) na Res. CONAMA No. 357/05. Ao mesmo tempo, o risco de contaminação estimado pelo índice ARCA foi baixo, o que é uma indicação que ele foi validado no presente estudo.

Além disso, as significativas correlações negativas entre as concentrações do glifosato no escoamento da vertente estudada estiveram de acordo com o previsto pelos parâmetros do índice ARCA, sendo uma indicação de sua verificação.

Entretanto, considerando o caráter limitado do estudo experimental conduzido, recomenda-se que o índice ARCA seja validado e verificado em outras situações.

Em função de sua praticidade e facilidade de uso, o índice ARCA já vem sendo utilizado em programas de avaliação agro-ambiental de propriedades rurais brasileiras, tais como aquele desenvolvido pela EMATER em Minas Gerais.

REFERÊNCIAS

CARTER, A. How pesticides get into water and proposed reduction measures. *Pesticide Outlook*, v. 11, n. 4, p. 149-156, Aug. 2000.

CHAVES, H. M. L. Análise global de sensibilidade dos parâmetros da Equação de Perda de Solo Modificada-MUSLE. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 15, n. 3, p. 345-350, 1991.

CHAVES, H. M. L. Incertezas na predição da erosão com a USLE: Impactos e mitigação. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 34, n. 6, p. 2021-2029, 2010.

CHAVES, H. M. L.; ALIPAZ, S. An integrated indicator based on basin hydrology, environment, life, and policy: the watershed sustainability index. *Water Resources Management*, Dordrecht, v. 21, n. 5, p. 883-895, May 2007.

CHAVES, H. M. L., CAMELO, A. P. S., MENDES, R. M. *Groundwater discharge as affected by land-use change in small catchments: A hydrologic and economic case-study in Central Brazil*. In: TREIDEL, H. (Ed). *Climate change effects on groundwater resources: a global synthesis of findings and recommendations*. Leiden: CRC Press, 2012. p. 49-62.

CHAVES, H. M. L.; NEARING, M. A. Uncertainty analysis of the WEPP soil erosion model. *Transactions of the ASABE*, v. 34, n. 6, p. 2437-2444, Nov-Dec. 1991.

CHAVES, H. M. L.; PIAU, L. P. Efeito da variabilidade da precipitação e do uso e manejo do solo sobre o escoamento superficial e o aporte de sedimento de uma bacia hidrográfica do Distrito Federal. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32, n. 1, p. 333-343, Jan.Feb. 2008.

CHENG, H. H. Pesticide in the soil environment: an overview. In: CHENG, H. H. (Ed.). *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling*. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p. 1-6. Soil Science Society of America book series; no. 2).

CHOW, V. T.; MAIDMENT, D. R.; MAYS, L. W. *Applied hydrology*. New York: McGraw-Hill, 1988.

COGO, N. P., LEVIEN, R.; SCHWARZ, R. A. Perdas de solo influenciadas por métodos de preparo, classes de declive e níveis de fertilidade do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 27, n. 4, p. 743-753, jul./aug.2003.

COX, L.; HERMOSIN, M. C.; CELIS, R.; Cornejo, J. Sorption of two polar herbicides in soils and soil clays suspensions. *Water Research*, v. 31, n. 6, p. 1309-1316, 1997.

DUNCAN, D. B. Multiple range and multiple F-tests. *Biometrics*, v. 11n n. 1, p. 1-42, Mar. 1955.

EMBRAPA. *Cultura do algodão no Cerrado*. Embrapa: Campina Grande, 2003. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Algodao/AlgodaoCerrado/solos.htm>>. Acesso em: 23 jun. 2014.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. *Communication from the Commission on Precautionary Principle*. Brussels: Commission of the European Communities, 2000. Disponível em: <http://ec.europa.eu/dgs/health_consumer/library/pub/pub07_en.pdf>. Acesso em: 23 maio 2014.

FALCONER, K. Pesticide environmental indicators and environmental policy. *Journal of Environmental Management*, v. 65, n. 3, p. 285-300, Jul. 2002.

FERREIRA, J. M. L.; ALVARENGA, A. P.; SANTANA, D. P. E.; VILELA, M. R. *Indicadores de sustentabilidade em sistemas de produção agrícola*. EPAMIG: Belo Horizonte, 2010.

- FINIZIO, A.; CALLIERA, M.; VIGHI, M. Rating systems for pesticide risk classification on different ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 49, n. 3, p. 262-274, July 2001.
- FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. *Groundwater*. New York: Prentice-Hall, 1979.
- GASSMAN, P. W.; REYES, M. R.; GREEN, C. H.; ARNOLD, J. G. The soil and water assessment tool: Historical development, applications, and future directions. *Transactions of the ASABE*, v. 50, n. 4, p. 1211-1250, 2007.
- GEBHARDT, M. R.; DANIEL, T. C.; SCHWEIZER, E. E.; ALLMARAS, R. R. Conservation tillage. *Science*, v. 230, n. 4726, p. 625-630, Nov. 1985.
- GRUBBS, F. E. Procedures for detecting outlying observations in samples. *Technometrics*, v. 11, n. 1, p. 1-21, 1969.
- GUSTAFSON, I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 8, n. 4, p. 339-357, Apr. 1989.
- HADERLEIN, S. B.; WEISSMAHR, K. W.; SCHWARZENBACH, R. P. Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals. *Environmental Science Technology*, v. 30, n. 2, p. 612-622, 1996.
- HALL, J. K.; MUMMA, R. O.; WATTS, D. W. Leaching and runoff losses of herbicides in a tilled and untilled field. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, v. 37, n. 4, p. 303-331, Nov. 1991.
- HEWLETT, J. D. *Principles of forest hydrology*. Athens: University of Georgia Press, 1982.
- HOLLAND, J. M. The environmental consequences of adopting conservation tillage in Europe: reviewing the evidence. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, v. 103, n. 1, p. 1-25, Jun. 2004.
- HORNSBY, A. G.; WAUCHOPE, R. D.; HERNER, A. E. *Pesticide properties in the environment*. New York: Springer, 1996.
- IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Pesticide properties database. Hatfield: *Agriculture & Environment Research Unit*, 2014. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/>>. Acesso em: 13 maio 2014.
- JAYNES, E. T. Information Theory and Statistical Mechanics. *Physical Review*, v. 106, n. 4, p. 620-630, May 1957.
- KONSTANTINOPOULOU, I. Monitoring pesticides in the environment. In: Lambropoulou, D. (Ed.). *Analysis of pesticides in food and environmental samples*. Boca Raton: *CRC Press*, 2007. p. 319-353.
- KOOKANA, R. S.; CORRELL, R. L.; MILLER, R. B. Pesticide impact rating index: a pesticide risk indicator for water quality. *Water, Air and Soil Pollution*, Dordrecht, v. 5, n. 1-2, p. 45-65, Aug. 2005.
- KOSKO, B. *Fuzzy engineering*. New York: Prentice-Hall, 1997.
- LEGATES, D. R.; McCabe jr., G. J. Evaluating the use of goodness of fit measures in hydrologic and hydroclimatic model validation. *Water Resources Research*, v. 35, n. 1, p. 233-241, Jan. 1999.
- LILLY, A.; KAY, D. Analysis of risk protocol options for private water supplies. Report prepared for Scottish Executive, 2004. Disponível em: <<http://www.nls.uk/scotgov/2004/0058269.pdf>>. Acesso em: 23 maio 2014.
- MCCUEN, R. H. The role of sensitivity analysis in hydrologic modeling. *Journal of Hydrology*, v. 18, n. 1, p. 37-53, Jan. 1973.
- OECD - Organisation for Economic Co-Operation and Development. OECD Environmental Indicators Development, measurement and use. Reference paper. Paris: OECD, 2003. Disponível em: <<http://www.oecd.org/environment/indicators-modelling-outlooks/24993546.pdf>>. Acesso em: 13 abr. 2014.
- PERES, F.; OLIVEIRA-SILVA, J. J.; DELLA-ROSA, H. V.; LUCCA, S. D. Desafios ao estudo da contaminação humana e ambiental por agrotóxicos. *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 10, p. 27-37, Sept./Dec. 2005. Suplemento.
- REICHENBERGER, S.; BACH, M.; SKITSCHAK, A.; FREDE, H. G. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs to ground and surface water and their effectiveness: a review. *Science Total Environment*, v. 384, n. 1-3, p. 1-35, Oct. 2007.
- REUSS, J. Comparison and evaluation of eight pesticide environmental risk indicators developed in Europe and recommendations for future use. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, v. 90, n. 2, p. 177-187, July 2002.
- RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S. Y.; DE MARCHI, M. R. R. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 688, 2007.
- RYKIEL, E. J. Testing ecological models: the meaning of validation. *Ecological Modeling*, v. 90, p. 229-244, 1996.
- SCHNOOR, J. L. *Environmental Modeling*. New York: Wiley-Interscience, 2014.
- SILVA, F. A. S. Assistat, Versão 7.6 beta. Disponível em: <<http://www.assistat.com/indexp.html>>. Acesso em 20 dez. 2012.
- SEINFRA-DF. Plano de Gerenciamento Integrado de Recursos Hídricos do Distrito Federal - *Caderno de Recursos Hídricos*. Brasília: SEINFRA-DF, 2005.

SILVA, M. D.; PERALBA, M. C. R.; MATTOS, M. L. T. Determinação de glifosato e ácido aminometilfosfônico em águas superficiais do arroio Passo do Pilão. *Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente*, v. 13, p. 19-28, jan./dez. 2003.

SIMUNEK, J. M.; VAN GENUCHTEN, T.; SEJNA, M. The HYDRUS software package for simulating the two-and three-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. Technical manual, version 1.0. Prague: PC Progress, 2006.

SURGAN, M.; CONDON, M.; COX, C. Pesticide risk indicators: unidentified inert ingredients compromise their integrity and utility. *Environmental Management*, v. 45, n. 4, p. 834-841, Apr. 2010.

URICCHIO, V. F.; GIORDANO, R.; LOPEZ, N. A fuzzy knowledge-based decision support system for groundwater pollution risk evaluation. *Journal of Environmental Management*, v. 73, n. 3, p.189-197, Nov. 2004.

US-EPA – U.S. Environmental Protection Agency. Drastic: a standardized system for evaluating groundwater pollution potential using hydrogeologic settings. EPA/600/S2-85/O18. Chicago: US-EPA, 1985.

US-EPA– U.S. Environmental Protection Agency. Method 300.1 Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography. Rev. 1.0. Cincinnati: US-EPA, 1993.