

Características físico-químicas e toxicológicas do agrotóxico Espinosade

Larissa Bizonⁱ

Marcelo da Roz de Camposⁱⁱ

Priscila Boleta Gonçalvesⁱⁱⁱ

Registro DOI: <http://dx.doi.org/10.22280/revintervol11ed3.317>

Resumo

Espinosade é um agrotóxico utilizado no controle de pragas. Sua composição é a mistura de dois ingredientes em uma proporção típica de 85:15, sendo eles a espinosina A e espinosina D, respectivamente. Apresenta solubilidade moderada, coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e coeficiente de adsorção (K_{oc}) altos e baixa constante de Henry. O valor adotado pela ANVISA, 2016, de dose de referência do composto é de 0,02 mg/kg/dia, sendo possível derivar um padrão de potabilidade de 0,09 mg/L. Os dados de toxicidade para biota aquática indicam maior toxicidade para o crustáceo *Daphnia magna* com CENO de 0,617 µg/L. Com tais valores foi possível encontrar o critério de proteção da vida aquática cujo valor obtido é 61,7 ng/L para a água doce. Como não foram encontradas ocorrências da substância no ambiente, não foi possível avaliar o seu risco para a vida aquática; porém seu uso é permitido no Brasil e União Europeia e mais estudos devem ser realizados sobre o Espinosade e seus efeitos.

Palavras-chave: Espinosade. Agrotóxico. Toxicidade.

Physico-chemical and toxicological characteristics of the pesticide Spinosad

Abstract

Spinosad is a pesticide used in pest control. Its composition is the blend of two ingredients in a typical ratio of 85:15, being spinosyn A and spinosyn D, respectively. It presents moderate solubility, partition coefficient octanol-water (K_{ow}) and high adsorption coefficient (K_{oc}) and low Henry constant. The value of ANVISA, 2016, for the reference dose of the compound is 0.02 mg / kg / day. It is possible to derive a potability of 0.09 mg / L. Toxicity data for aquatic biota indicate higher toxicity for the crustacean *Daphnia magna* with CENO of 0.617 µg / L. With these values it was possible to find the criterion of protection of aquatic life whose value obtained is 61.7 ng / L for fresh water. As no occurrences of the substance were found in the environment, it was not possible to assess its risk to aquatic life; but its use is allowed in Brazil and the European Union and further studies must be carried out on Spinosad and its effects.

Keywords: Spinosad. Pesticide. Toxicity.

Recebido em 15/05/2018 Aceito em 02/10/2018

1 INTRODUÇÃO

O Espinosade é um inseticida de origem biológica produzido através de fermentação realizada pela bactéria *Saccharopolyspora spinosa*. Sua composição é a mistura de dois ingredientes em uma proporção típica de 85:15, sendo eles a espinosina A e espinosina D, respectivamente. Esses dois ingredientes diferem-se quimicamente por um grupo metil em sua molécula (EPA, 2008; STEBBINS *et al*, 2001).

Este inseticida é usado na agricultura no plantio de árvores e gramados. É empregado nas culturas de algodão, café, citros, feijão, soja, crisântemo, dentre outras, para controle de cupins, moscas, mosquitos, formigas e se mostra altamente eficaz no controle de diversas lagartas de insetos lepidópteros. Pode ser utilizado em águas que não estejam destinadas ao consumo humano com o objetivo de controle larvário de mosquitos (EPA, 2008; ANVISA, 2016).

Esta pesquisa foi realizada com o objetivo de apresentar informações sobre as características físico-químicas e toxicológicas do Espinosade, dados de ocorrência ambiental e como ele é regulamentado do ponto de vista ambiental no Brasil e em outros países.

2 MATERIAL E MÉTODOS

- **Levantamento de dados**

O levantamento de dados sobre as propriedades físico-químicas e ecotoxicológicas do Espinosade foi feito através de pesquisas em livros, bases de dados científicas, dentre elas: Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (AGROFIT), Communication and Information Resource Centre for Administrations, Businesses and Citizens (CIRCABC), US Environmental Protection Agency (EPA), Pesticide Properties Database (PPDB), United States Department of Agriculture (USDA), etc. Pesquisas nas legislações e normas brasileiras (Ministério da Saúde, CONAMA e Portarias) e de outros países (Estados Unidos, Comunidade Européia, entre outros).

- **Metodologias utilizadas na derivação de critérios**

A classificação GHS foi realizada conforme a metodologia descrita na norma ABNT NBR – 14725-2: Produtos químicos – Informações sobre segurança, saúde e meio ambiente, Parte 2: Sistema de classificação de perigo.

O critério de potabilidade foi calculado utilizando a seguinte equação:

$$VMP = \frac{IDA \times P \times F}{C} \quad (1)$$

Onde:

VMP = Valor Máximo Permitido [mg/L]

IDA = Ingestão Diária Tolerável [mg/kg de peso/dia]

P = Peso Corpóreo [kg]

F = Fator de Alocação

C = Consumo de Água [L]

A metodologia usada para o cálculo do critério de potabilidade é a mesma que se encontra no “*Guidelines for Drinking-Water Quality*”, da Organização Mundial da Saúde, de 2011.

O critério de proteção da vida aquática foi calculado seguindo o protocolo para derivação de critérios de qualidade da água para proteção da vida aquática no Brasil, da Sociedade Brasileira de Mutagênese e Carcinogênese e Teratogênese Ambiental, de 2011.

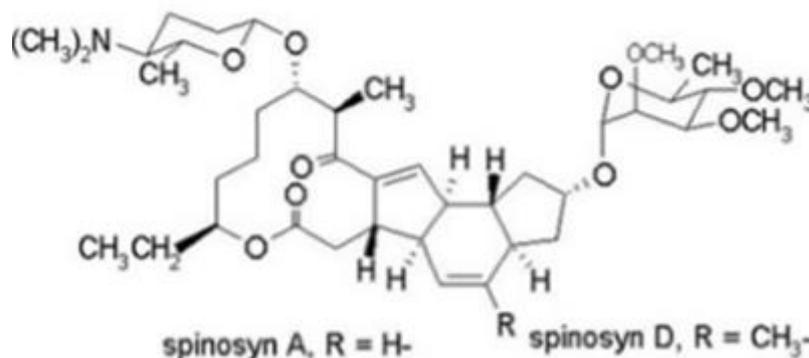
3 RESULTADO E DISCUSSÃO

- **Características físico-químicas**

O Espinosade possui nome químico (2R,3aR,5aR,5bS,9S,13S,14R,16aS,16bR)-2-(6-deoxy-2,3,4-tri-O-methyl- α -L-mannopyranosyloxy)-13-(4-dimethylamino-2,3,4,6-tetradeoxy- β -D-erythropranosyloxy)9-ethyl-2,3,3a,5a,5b,6,7,9,10,11,12,13,14,15,16a,16b-hexadecahydro-14-methyl-1H-8oxacyclododeca[b]as-indacene-7,15-dione e (2S,3aR,5aS,5bS,9S,13S,14R,16aS,16bR)-2-(6deoxy-2,3,4-tri-O-methyl- α -L-mannopyranosyloxy)-13-(4-dimethylamino-2,3,4,6-tetradeoxy- β -Derythropranosyloxy)-9-ethyl-2,3,3a,5a,5b,6,7,9,10,11,12,13,14,15,16a,16b-hexadecahydro-4,14dimethyl-1H-8-oxacyclo dodeca[b]as-indacene-7,15-dione que representa a mistura da Espinosina A

(C₄₁H₆₅NO₁₀) e Espinosina D (C₄₂H₆₇NO₁₀), faz parte do grupo Espinosinas e seu número CAS é 168316-95-8 (ANVISA, 2016). Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 1.

Figura 1 - Fórmula Estrutural do Espinosade.



FONTE: ANVISA, 2016.

Os valores de solubilidade, Kow, Koc e Constante de Henry da substância são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Características físico-químicas do Espinosade

Parâmetro	Espinosina A	Espinosina D	Espinosade	Fonte
Solubilidade (mg/L)	235	0,33	-	CIRCABC, 2010
Coefficiente de partição octanol-água (Kow)	4,2	4,5	-	EPA, 2008
Coefficiente de adsorção (Koc) (cm ³ /L)	-	-	35,8	DPR, 2002
Constante de Henry (H) (atm·m ³ /mol a 25 °C)	9,82 x 10 ⁻¹⁰	4,87 x 10 ⁻⁷	-	OLIVEIRA JUNIOR et al, 2011

*Todos os valores encontrados na tabela são para pH 7.

Segundo CIRCABC (2010) a solubilidade da Espinosina A é considerada moderada, enquanto a Espinosina D é considerada pouco solúvel, sendo que tais valores dependem do pH. PBDDP (2016) classifica o log Kow de 4,2 como alto (quanto mais alto o pH, maior o log Kow),

portanto as substâncias apresentam maiores chances de ser encontrada em sedimentos dos corpos de água, matéria orgânica ou ainda podem se acumular nos seres vivos. Segundo EPA (1999), o Koc é alto caracterizando a grande concentração do composto aderido às partículas do solo ou dissolvidas na água presente no solo. PBDB (2016) classifica o composto como não volátil segundo sua constante de Henry. O Espinosade é considerado um composto com rápida taxa de degradação, pois sua meia-vida em solo é de 9 a 17 dias, em água menos de 1 dia e na superfície foliar de 1,6 a 16 dias (HUTCHINS, SPARKS, THOMPSON, 2000).

- **Dados toxicológicos**

Para manter a saúde e bem-estar dos seres humanos é preciso conhecer a quantidade máxima das substâncias químicas que podem ser ingeridas durante toda sua vida sem trazer efeitos adversos (UMBUZEIRO, 2012). Uma das formas de estimativa para se obter esses valores é a Ingestão Diária Aceitável (IDA), onde são levadas em conta algumas variáveis, como por exemplo peso corpóreo (UMBUZEIRO, 2012). De acordo com a ANVISA (2016), a IDA do Espinosade é de 0,02 mg/kg/dia por peso corpóreo.

Em um estudo realizado com cães por um período de um ano, o NOAEL (Nível de efeito adverso não observado) do Espinosade foi de 2,7 mg/kg/dia por peso corpóreo por dia (WHO/HSE/WSH, 2010). A IDA, é calculada através da divisão do valor do NOAEL por um fator de segurança. Este fator considera a diferença de sensibilidade entre espécies e a heterogeneidade da população humana (CÂMARA, 2006). Adotando um valor de segurança igual a 100, o IDA calculado para o composto é 0,027 mg/kg/dia, sendo muito próximo do valor apresentado pela ANVISA.

- **Dados ecotoxicológicos**

Para biota aquática, o Espinosade apresentou os seguintes valores de CL₅₀ (Concentração Letal para 50% dos organismos) mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Concentração Letal (CL₅₀) do agrotóxico Espinosade para espécies de água doce.

Espécie	CL₅₀ (mg/L)	Duração do teste (horas)	Referência
----------------	-----------------------------------	-------------------------------------	-------------------

<i>Lepomis macrochirus</i> (peixe)	5,9	96	USDA, 2014
<i>Oncorhynchus mykiss</i> (peixe)	30	96	
<i>Cyprinus carpio</i> (peixe)	4,99	96	
<i>Cyprinodon variegatus</i> <i>variegatus</i> (peixe)	7,87	96	
<i>Daphnia magna</i> (Crustáceo)	14	48	WHO,2014
<i>Selenastrum capricornutum</i> (Alga)	56	72	

Os dados sobre toxicidade crônica CENO (Concentração de efeito não observado) em espécies de água doce são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Concentração de efeito não observado (CENO) do agrotóxico Espinosade para espécies de água doce.

Espécie	CENO (mg/L) (mg/L)	Duração do teste (dias)	Referência
<i>Oncorhynchus mykiss</i> (peixe)	1,2	21	USDA, 2014
<i>Cyprinodon variegatus</i> <i>variegatus</i> (peixe)	1,15	35	
<i>Daphnia magna</i> (Crustáceo)	0,000617	21	
<i>Anabaena flos-aquae</i> (Alga)	3,89	5	Pest Management Science, 2002
<i>Selenastrum capricornutum</i> (Alga)	4,3	7	

- **Critérios e classificação**

O GHS (*Globally Harmonized System*) é um sistema de classificação de produtos químicos de acordo com seu risco e tem como objetivo a proteção da saúde humana e do meio ambiente. A classificação de substâncias é dividida em três categorias de perigo de toxicidade aguda e quatro categorias de toxicidade crônica (ABNT, 2009). A classificação aguda do composto segundo o sistema GHS se baseia no valor mais restritivo de CL50, sendo assim o agrotóxico Espinosade é considerado como categoria II para toxicidade aguda. A classificação da substância em categoria crônica pode ser realizada com base nos critérios da ABNT 14725 onde esta se classifica como Crônico – Categoria 1 por possuir um CENO em *Daphnias* maior que 0,1 mg/L.

Para realizar o cálculo de padrão de potabilidade é utilizado valor da IDA de 0,02 mg/kg/dia da ANVISA (2016), multiplicado pelo peso médio de uma pessoa de 60 kg, sugerido pela WHO (2011), multiplicado ainda pelo fator de alocação de 15% para água, escolhido baseado no valor de Kow e dividido pelo consumo médio de água por dia de um adulto com o valor de 2 litros (WHO, 2011). Assim o valor encontrado foi de 0,09 mg/L para o critério de qualidade de água com a finalidade de consumo humano.

O critério de proteção da vida aquática para água doce foi calculado a partir do menor CENO encontrado (Tabela 3), que foi para o crustáceo *Daphnia magna* com o valor de 0,000617 mg/L. No cálculo do critério para águas doces divide-se tal valor por um fator de incerteza de 10, já que se tem dados para três níveis tróficos (SBMCTA, 2011). O valor calculado foi de 61,7 ng/L.

- **Regulamentação**

A comercialização do Espinosade é permitida no Brasil (AGROFIT, 2003), entretanto, não foram encontradas concentrações máximas permitidas do agrotóxico na água na Portaria de Potabilidade 2914/2011 (BRASIL, 2011). Este agrotóxico também não é regulamentado no CONAMA 357/2005 (CONAMA, 2005) e no CONAMA 396/2008 (CONAMA, 2008), que trata de águas superficiais e subterrâneas respectivamente. Na Europa, segundo a Base de Dados da Comissão Europeia (EC, 2016) existe a regulamentação do uso do Espinosade, porém não foi encontrado o limite máximo para esta substância na água destinada ao consumo humano. A USEPA (1999) realizou estudos nos Estados Unidos, com águas subterrâneas e de superfície e concluíram que não há motivos de preocupação quanto à contaminação por Espinosade por

água de beber, devido à baixa concentração encontrada e sendo assim a substância é registrada no país, mas não está presente na legislação.

4 CONCLUSÕES

Há a necessidade de mais estudos sobre o agrotóxico Espinosade para que se possa conhecer seus efeitos, pois além da dificuldade em encontrar dados físico-químicos, toxicológicos e ecotoxicológicos sobre o composto, não foi encontrada nenhuma ocorrência no ambiente. Assim também não é possível saber sobre a real necessidade de incluir a substância na Portaria de Potabilidade 2914/2011, no CONAMA 357/2005 e no CONAMA 396/2008.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 14725**. Ficha de informações de segurança de produtos químicos – FISPQ. 2001. Disponível em: <<http://licenciadorambiental.com.br/wp-content/uploads/2015/01/NBR-14.725-Ficha-de-informa%C3%A7%C3%B5es-de-seguran%C3%A7a-de-produtos-qu%C3%ADmicos-FISPQ.pdf>> Acesso em : 15 nov. 2017.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 14725-2**. Produtos químicos - Informações sobre segurança, saúde e meio ambiente, Parte 2: Sistema de classificação de perigo, 2009. Disponível em: <http://www2.iq.usp.br/pos-graduacao/images/documentos/seg_2_2013/nbr147252.pdf>. Acesso em: 12 mai. 2016.

AGROFIT. Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários. Ministério da Agricultura e Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Consulta de ingrediente ativo**. 2003. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons!/ap_ing_ativo_detalhe_cons?p_id_ingrediente_ativo=231>. Acesso em: 18 mai. 2016.

Antonio, G.E.; Sánchez, D.; Williams, T.; Marina, C.F. **Paradoxical effects of sublethal exposure to the naturally derived insecticide spinosad in the dengue vector mosquito, Aedes Aegypti**. Pest Manag Sci, Willey Interscience, 2009.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografia de Agrotóxicos**.

Disponível em:

<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/E24%2B%2BEspinosade_novo.pdf/00739bf6-b23f-4f9c-864c-b51a25ef0972>. Acesso em: 18 jan. 2017.

Bond, J. G.; Marina, C. F.; Williams, T. **The naturally derived insecticide spinosad is highly toxic to Aedes and Anopheles mosquito larvae**. Medical and veterinary entomology, v. 18, n. 1, p. 50-56, 2004.

BRASIL. Ministério da Saúde. **PORTARIA Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011.** Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 18 mai. 2016.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **RESOLUÇÃO Nº 357, 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. Alterado pela Resolução CONAMA 397/2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 18 mai. 2016.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **RESOLUÇÃO CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008.** Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2008_396.pdf>. Acesso em: 18 mai. 2016.

Câmara, S. A. V. **Fatores de risco para câncer de estômago: avaliação dos teores de nitrato e nitrito em linguças.** Campo Grande, 2006. p 30.

CIRCABC. Communication and Information Resource Centre for Administrations, Businesses and Citizens. 2010. **Spinosad Product-type 18 (insecticides, acaricides and products to control other arthropods).** Disponível em: <<https://circabc.europa.eu/sd/a/6f5e6afd-a508-45cf-9074-0d8620c21813/Spinosad%20Assessment%20Report%20post%20SCclean0211.pdf>>. Acesso em: 30 mai. 2016.

DPR. 2002. **Environmental Fate of Spinosad.** Volume No. 95812-4015. Department of Pesticide Regulation, Sacramento, California.

EC, European Commission. EU Pesticides database. 2016. **Spinosad.** Disponível em: <http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/?event=activesubstance.detail&language=EN&electedID=2001>. Acesso em: 18 mai. 2016.

EPA. United States Environmental Protection Agency. 1999. **Spinosad Bait Spray Applications.** Disponível em: <https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/cleared_reviews/csr_PC-110003_31-Mar-99_021.pdf>. Acesso: 16 mai. 2016.

EPA. United States Environmental Protection Agency. 2008. **Spinosad. Residue Chemistry Summary for Ear Tag Use on Beef and Dairy Cattle.** Disponível em: <<https://archive.epa.gov/pesticides/chemicalsearch/chemical/foia/web/pdf/110003/110003-2008-06-26a.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2016.

Hutchins, S.H; Sparks, T.C; Thompson, G.D. 2000. **Development of Spinosad and Attributes of A New Class of Insect Control Products.** Disponível em: <<http://ipmworld.umn.edu/thompson-spinosad>>. Acesso em: 22 mar. 2016.

Oliveira Júnior, R. S.; Constantin, J.; Inoue, M. H. (Ed.). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011. p. 263-304.

OMRI. Organic Materials Review Institute. 2002. **National Organic Standards Board Technical Advisory Panel Compiled by OMRI for the USDA National Organic**. Disponível em:

<[ProgramReviewhttps://www.ams.usda.gov/sites/default/files/media/Spinosad%20report%202002.pdf](https://www.ams.usda.gov/sites/default/files/media/Spinosad%20report%202002.pdf)>. Acesso em: 15 de mar. 2016

PPDB. Pesticide Properties DataBase. 2016. **Spinosad**. Disponível em:

<<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/596.htm>>. Acesso em: 16 mai. 2016.

Pest Management Science. **An ecological risk assessment for spinosad use on cotton**. v.58, n.1, p.70-84, January 2002.

SBMCTA. Sociedade Brasileira de Mutagênese, Carcinogênese e Teratogênese Ambiental. 2011. **Protocolo para Derivação de Critérios de Qualidade da Água para proteção da Vida Aquática no Brasil**. Disponível em:

<http://83mm.info/sbmcta/_img/_documentos/4f7edff394522f1aca11501d3f332477.pdf>. Acesso em: 30 mar. 2016.

Stebbins, K.E.; D. M. Bond.; Novilla, D. M. M. N. and Reasor, M.J. 2001. **Spinosad Insecticide: Subchronic and Chronic Toxicity and Lack of Carcinogenicity in CD-1**.

Disponível em: <<http://toxsci.oxfordjournals.org/content/65/2/276.full.pdf+html>>. Acesso em: 13 mar. 2016.

Umbuzeiro, G. A. (coordenação). **Guia de potabilidade para substâncias químicas**. São Paulo: Limiar, 2012.

USDA. United States Department of Agriculture. 2014. **Human Health and Ecological Risk Assessment for STATIC™ Spinosad ME Bait Applications**. Disponível em:

<https://www.aphis.usda.gov/plant_health/ea/downloads/2014/Spinosad_FF_HH_and_ECO_RA_%203_%2020_%202014.pdf>. Acesso em: 27 abr. 2016.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. 1999. **Spinosad; Pesticide Tolerances for Emergency**. Disponível em:

<http://www.lbamspray.com/00_EPA/EPA%20Federal%20Register%20Spinosad;%20Pesticide%20Tolerances%20for%20Emergency%20Exemptions.htm>. Acesso em: 19 mai. 2016.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. 2009. **Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances**. Disponível em:

<https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/cleared_reviews/csr_PC-110003_4-May-09_a.pdf>. Acesso em: 02 abr. 2016.

WHO. World Health Organization. **Guidelines for Drinking-water Quality**. 2011.

Disponível em: <http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151_eng.pdf>. Acesso em: 26 abr. 2016.

WHO/HSE/WSH. World Health Organization; Health and safety Executive; World Health Survey. 2010. **Spinosad DT in Drinking-water: Use for Vector Control in Drinking-water Sources and Containers.**

WHO. World Health Organization. 2014. **WHO Specifications and Evaluations for Public Health Pesticides.** Disponível em:
<http://www.who.int/whopes/quality/Spinosad_eval_specs_WHO_January_2014.pdf?ua=1> .
Acesso em: 27 abr. 2016.

WHOPES - WHO PESTICIDE EVALUATION SCHEME. **WHOPES - recommended compounds and formulations for control of mosquito larvae.** Disponível em: <
http://www.who.int/whopes/Mosquito_Larvicides_Sept_2012.pdf> . Acesso em: 19 jun. 2016.

Zequi, J.A.C; Maiola, M.R.A. **Qualidade de vida em Londrina – Um enfoque ambiental.** Editora UniFil, p. 22, Centro Universitário Filadélfia. Londrina, 2014.

ⁱ Técnico em Meio Ambiente pela ETEC Prefeito Alberto Feres; Graduando em Engenharia Ambiental pela Universidade Estadual de Campinas.

ⁱⁱ Técnico em Eletroeletrônica pela ETEC Trajano Camargo; Graduando em Engenharia Ambiental pela Universidade Estadual de Campinas.

ⁱⁱⁱ Graduando em Engenharia Ambiental pela Universidade Estadual de Campinas. E-mail de contato: Priscila_boleta@hotmail.com