

ATRAZINA NA ÁGUA FLUVIAL: AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA PELA EXPOSIÇÃO RECREACIONAL

DOI:10.19177/rgsa.v7e3201836-46

**Carolina Sampaio Machado¹, Brisa Maria Fregonesi²
Guilherme Sgobbi Zagui³, Bruno Spinosa de Martinis⁴
Susana Segura-Muñoz⁵**

RESUMO

Herbicidas nas águas dos rios podem resultar em relevantes riscos à saúde humana das comunidades adjacentes. As populações podem ser expostas a poluição dos rios pela ingestão de água durante atividades recreativas. O objetivo do presente trabalho foi avaliar os riscos à saúde humana associados à exposição ao herbicida Atrazina durante atividades recreacionais no Rio Pardo, Brasil. O Rio Pardo é o maior tributário na margem esquerda do Rio Grande, com cerca de 550 km de extensão. A bacia de drenagem é de cerca de 10.694 km², abrangendo mais de um milhão de habitantes. Quatro campanhas de coleta de dados foram realizadas (duas na estação seca e duas na estação chuvosa) e duplicatas das amostras de água foram coletadas em cinco pontos de coleta ao longo do Rio Pardo. Todos os pontos de coleta estavam localizados próximos a culturas de cana-de-açúcar. Atrazina foi extraída das amostras de água do rio por extração em fase sólida utilizando discos C18 e a quantificação foi conduzida por Cromatografia a Gás acoplada com detector de nitrogênio e fósforo-GC/NPD. Atrazina foi detectada em quatro dos cinco pontos de coleta (variando de: 0,16-0,32 µg/L) abaixo dos limites estabelecidos pela legislação brasileira (2,0 µg/L), mas acima dos níveis permitidos pela União Europeia (0,1 µg/L). Riscos à saúde humana foram calculados de acordo com a metodologia da agência ambiental Norte-Americana (USEPA). Os riscos não-carcinogênicos pela exposição à Atrazina durante atividades de recreação estiveram abaixo dos limites (*Hazard Quotient*<1), assim como os riscos carcinogênicos (<10⁻⁶), não representando risco à saúde pública. A Atrazina é amplamente utilizada nas culturas de cana-de-açúcar e os riscos à saúde humana, associados às misturas de herbicidas em rios utilizados para atividades recreacionais, como o Rio Pardo, são importantes no contexto da toxicologia e da Saúde Pública.

Palavras-chave: Análise de risco. Herbicidas. Toxicologia. Qualidade da água.

¹ Doutora em Ciências pela USP (2016), Professora da UNIFEB. E-mail: carolina.smachado@outlook.com

² Doutora em Ciências pela USP (2017), Bióloga pela UNESP (2008). E-mail: brisa_fregonesi@yahoo.com.br

³ Mestrando em Ciências pela USP (2017), Biomédico pela UNIP (2016). E-mail: gsgobbizagui@gmail.com

⁴ Professor Doutor, na FFCLRP-USP. E-mail: martinis@usp.br

⁵ Professora Doutora, na EERP-USP. E-mail: susis@eerp.usp.br

1 INTRODUÇÃO

Os riscos à saúde humana associados à exposição a contaminantes químicos no ambiente são relevantes no contexto da saúde pública (FLORES et al., 2004; MACHADO et al., 2016). A contaminação da água de rios por herbicidas dificilmente será completamente removida pelo tratamento convencional com a finalidade de abastecimento público (coagulação, floculação, clarificação, filtração e desinfecção), o qual é amplamente utilizado nas estações de tratamento de água brasileiras (MACHADO et al., 2017), e a situação pode ser ainda mais grave em atividades de recreação quando ocorre a ingestão acidental de água do rio.

Análises de risco à saúde humana podem ser realizadas com a finalidade de estimar potenciais situações danosas à saúde da população que faz uso daquele recurso natural, seja como fonte de alimentação, dessedentação ou recreação. Diversos estudos vem sendo realizados para estimar os riscos à saúde humana pela exposição a agentes químicos e microbiológicos em ambientes naturais no Brasil (ALVES et al., 2014; MACHADO et al., 2017; FREGONESI, 2017). No entanto, estudos que avaliem a exposição a herbicidas pela via de ingestão de água durante atividades de recreação ainda são escassos no cenário brasileiro.

A região de Ribeirão Preto, SP, é tradicionalmente conhecida pela extensão da cultura agrícola da cana-de-açúcar, bem como a produção e exportação de açúcar e álcool. Essa região está inserida na Bacia Hidrográfica do Rio Pardo (UGRHI 04), onde o principal corpo d'água, o Rio Pardo, é fonte de abastecimento para o município de São José do Rio Pardo (MACHADO et al., 2017) e populações de diversos municípios fazem uso desse corpo hídrico para fins recreacionais, como natação de contato primário, navegação e pesca (FREGONESI, 2017). Nesse sentido, a determinação de herbicidas utilizados na cana-de-açúcar bem como a avaliação do risco à saúde humana pela exposição recreacional relacionada à

ingestão acidental de água do Rio Pardo mostra-se como uma estratégia interessante no contexto da saúde pública e ambiental.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar o risco à saúde humana pela exposição ao herbicida atrazina por meio da ingestão de água, durante atividades de recreação de contato primário no Rio Pardo, Brasil.

2 MATERIAL E MÉTODOS

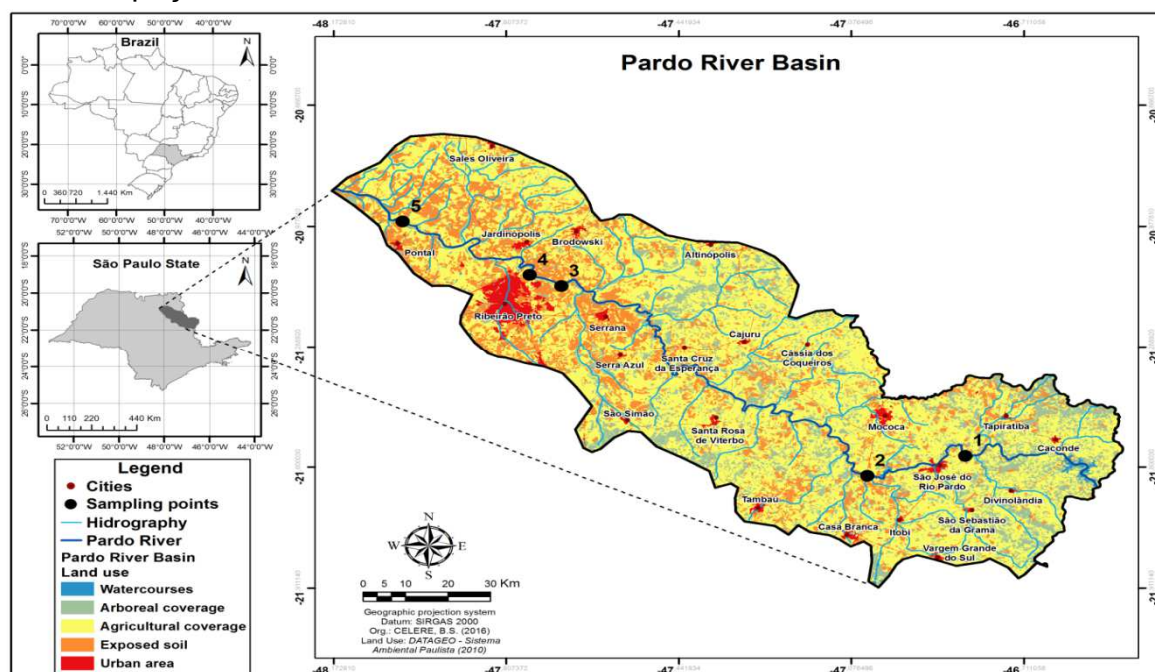
2.1 Local de estudo

O estudo foi conduzido no Rio Pardo, principal rio da Bacia Hidrográfica do Rio Pardo. O Rio Pardo encontra-se em uma região densamente ocupada pela agricultura, sendo que dentre as principais atividades econômicas desenvolvidas destacam-se a agroindústria sucroalcooleira, a citricultura, as pastagens, as indústria, comércios e serviços consolidados na região de Ribeirão Preto, SP (CBH Pardo, 2013).

O Rio Pardo é o maior afluente do Rio Grande pela margem esquerda, após um curso de cerca de 550 km. Apesar de nascer em Minas Gerais, 84% do seu curso desenvolve-se no Estado de São Paulo. Este rio está inserido na Unidade de Gerenciamento dos Recursos Hídricos (UGRHI) 04 (ALVES et al., 2014).

No presente estudo foram selecionados 5 pontos de coleta no Rio Pardo (Figura 1), dentre eles quatro pontos rotineiramente monitorados pela CETESB (correspondentes aos pontos 1, 2, 4 e 5) e o ponto 3 localizado no município de Ribeirão Preto, SP, próximo a ranchos e locais de recreação particulares.

Figura 1 - Pontos de coleta selecionados no Rio Pardo (UGRHI 04) e padrões de uso e ocupação do solo.



Foram realizadas quatro campanhas de coleta de dados, sendo duas no período seco (outubro/2014 e junho/2015) e duas no período chuvoso (janeiro e março/2015).



2.2 Determinação de Atrazina na água

Para a determinação do herbicida atrazina na água foram coletadas amostras em duplicata em garrafas de vidro âmbar (1 L) previamente lavadas com detergente Extran neutro, água deionizada, metanol e acetona. As amostras foram mantidas em baixas temperaturas até o transporte ao laboratório (FLORES et al., 2004).

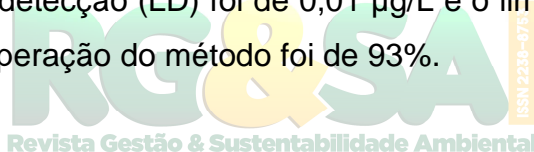
A extração do analito foi realizada com discos Speedisks C18 alocados em uma estação de extração de seis posições da J. T. Baker, condicionados com 10 mL de metanol seguido por 10 ml de água ultrapura, antes da aplicação de 1 L de amostra de água do rio. Atrazina foi, então, eluída com acetato de etila para

posterior quantificação. As frações foram concentradas em evaporador e o resíduo foi re-suspendido em 1 mL de acetato de etila.

Para análise quantitativa e qualitativa a cromatografia em fase gasosa acoplada ao Detector Termiônico Específico (GC-TSD) equipado com injetor split/splitless foi empregada. Utilizou-se coluna capilar de sílica fundida DB-5 (30 m x 0,32 milímetros id, 0,25 µM), nitrogênio (pureza de 99,999%) de gás de arraste a uma vazão na coluna de 1,0 mL/min e vazão de make-up de 7,0 mL/min. Uma alíquota (1 µL) dos extratos de água, padrões e branco foram injetados em triplicatas no modo de splitless no sistema GC-TSD.

A validação do método de extração e análise orientou-se pelas recomendações da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) na resolução RE nº 899 de 29 de maio de 2003, e da United States Environmental Protection Agency (EPA) pelo Manual de Validação de Dados da Divisão de Gestão de Resíduos Perigosos de Ohio de 2012.

O limite de detecção (LD) foi de 0,01 µg/L e o limite de quantificação (LQ) foi de 0,1 µg/L. A recuperação do método foi de 93%.



2.3 Avaliação de risco pela ingestão de água em atividades de contato primário

Para a avaliação de risco, inicialmente realizou-se o cálculo da exposição por meio do cenário de recreação de contato primário para adultos, utilizando a equação 1 e a descrição na Tabela 1.

$$I_w = \frac{CF \times IR_w \times EF_w \times ED}{BW \times AT} \quad \text{equação (1)}$$

Tabela 1. Parâmetros utilizados para avaliação da exposição à Atrazina na água.

VARIÁVEL	DESCRIÇÃO	VALOR	REFERÊNCIA
CF	Concentração do elemento na água	(concentração) mg/L	Presente estudo
IR _w	Taxa de ingestão de água	0,016 L/dia	USEPA, 1996
EF _w	Frequência de exposição	20 dia/ano	Alves et al., 2014
ED	Duração da exposição	70 ano	USEPA, 1989
BW	Peso corporal	67,6 kg	Alves et al., 2014
AT _c	Tempo médio de exposição (carcinogênico)	70 anos (25550 dias)	USEPA, 1989
AT _{nc}	Tempo médio de exposição (não- carcinogênico)	11 anos (4146,4 dias)	USEPA, 1989

Posteriormente, para avaliar o risco não carcinogênico associado à exposição a atrazina por meio da ingestão de água, realizou-se o cálculo do *Hazard Quotient* (HQ). O HQ foi obtido por meio da razão entre a exposição ambiental e a dose de referência do elemento estudado (RfD). Valores de HQ abaixo de 1 são considerados seguros em relação ao risco não carcinogênico (USEPA, 1989).

O risco carcinogênico foi estimado por meio da multiplicação dos valores de exposição e o *Slope Factor* (SF), sendo que resultados abaixo de 10^{-6} são considerados seguros.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados detalhados da quantificação de atrazina, bem como a exposição e riscos carcinogênicos e não carcinogênicos estão disponíveis na Tabela 2.

Tabela 2. Níveis de Atrazina determinados na água do Rio Pardo, valores de exposição e riscos.

PONTOS	ATRAZINA ($\mu\text{g/L}$)	RfD	SF	HQ	RISCO
		(mg/kg-dia)	(mg/kg-dia)		CARCINOGENIC O
1	<LD	0,04	0,23	---	---
2	0,32	0,04	0,23	$7,31 \times 10^{-7}$	$9,56 \times 10^{-10}$
3	0,19	0,04	0,23	$4,44 \times 10^{-7}$	$5,80 \times 10^{-10}$
4	0,16	0,04	0,23	$3,75 \times 10^{-7}$	$4,90 \times 10^{-10}$
5	0,18	0,04	0,23	$4,15 \times 10^{-7}$	$5,43 \times 10^{-10}$

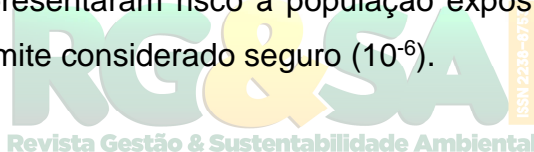
Entre as 20 amostras coletadas nos períodos secos e chuvosos, foram detectados níveis de Atrazina em quatro amostras de água coletadas no período chuvoso, sendo uma em cada ponto de amostragem, excetuando as amostras do ponto 1, cujas concentrações estavam abaixo do limite de detecção (Tabela 2).

O risco não carcinogênico esteve abaixo dos valores considerados seguros para os quatro pontos de coleta de dados ($\text{HQ} < 1$). O risco carcinogênico esteve abaixo do limite considerado seguro ($< 10^{-6}$) para os pontos de coleta analisados.

A Atrazina é um herbicida amplamente utilizado na cultura agrícola da cana-de-açúcar, o qual pode ser lixiviado para as águas superficiais com a ocorrência de chuvas, e sua remoção da água superficial ainda é um desafio (GHOSH; PHILIP, 2006). A detecção de Atrazina nas amostras de água do Rio Pardo indicou que parte da substância aplicada na agricultura está sendo perdida, resultando em danos ambientais, perdas econômicas aos produtores rurais e possíveis riscos às populações que fazem uso desse recurso, principalmente em atividades de recreação de contato primário.

Os valores máximos aceitáveis pela legislação brasileira de Atrazina em água de rio e água potável é de 2,0 µg/L (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011), valor bastante elevado quando comparado com o limite aceitável pela União Européia (UE) de 0,1 µg/L. Na Alemanha, por exemplo, a Atrazina foi banida devido a persistência em elevadas concentrações em água potável (SASS; COLANGELO, 2006; VONBERG et al., 2014). No presente estudo, verificamos as concentrações de 0,16 µg/L até 0,32 µg/L de Atrazina na água, ou seja, concentrações acima das consideradas seguras para a saúde por diversos países.

Os efeitos para a saúde humana, associados à intoxicação por Atrazina podem ser distúrbios endócrinos, problemas na reprodução e câncer (HU; HU; CHENG, 2015). A análise do risco não carcinogênico indicou que os níveis deste herbicida determinado nas águas do Rio Pardo não representam risco à população do entorno, que faz uso desse recurso para recreação de contato primário. O risco carcinogênico calculado para a exposição em atividades de recreação indicou que os resultados não representaram risco à população exposta, pois todos os valores estiveram abaixo do limite considerado seguro (10^{-6}).



4 CONCLUSÕES

Os resultados da determinação de Atrazina nas amostras de água do Rio Pardo indicam que estão ocorrendo perdas de substância aplicada na agricultura para a água superficial, principalmente no período chuvoso. Esse fato poderia ser minimizado por meio de medidas distintas de aplicação do herbicida, como aplicações localizadas, bem como com a recomposição das áreas de proteção permanente (APPs) no entorno do Rio Pardo.

A exposição oral a Atrazina por atividade de recreação de contato primário indicou que não houve risco carcinogênico e não carcinogênico à população do entorno da Bacia Hidrográfica do Rio Pardo, de acordo com as concentrações do herbicida obtidas no presente estudo. Este resultado configura uma importante informação para as autoridades locais e comunidade, considerando os possíveis efeitos à saúde humana.

ATRAZINE IN FLUVIAL WATER: RISK ASSESSMENT TO HUMAN HEALTH BY RECREATIONAL EXPOSURE

ABSTRACT

Herbicides in rivers may pose relevant risks for the health of surrounding communities. Humans may be exposed to river pollution through intake of water during recreational activities. The aim of this study was to evaluate the human health risk associated to atrazine exposure during recreational activities on the Pardo River, Brazil. Pardo River is the largest tributary in the left margin of the Grande River, where it arrives after a course of about 550 km. It has a drainage basin of 10,694 km², covering more than one million inhabitants. Four sampling campaigns were performed and duplicate water samples were collected in five sampling points along the Pardo River. All the sampling points were located near to sugarcane crops. Four sampling campaigns were performed in the dry and rainy seasons. Atrazine was extracted from river water by Solid Phase Extraction using C18 disks and the quantification was conducted by Gas Chromatography with Nitrogen Phosphorous Detector-GC/NPD. Atrazine was detected in four sampling points (range: 0.16-0.32 µg/L) below the Brazilian legal limits (2.0 µg/L), but above the levels allowed by the European Union (0.1 µg/L). Human health risk assessment was calculated according the USEPA recommendations. Non-carcinogenic risks due to atrazine exposure during recreational activities were below to the threshold (Hazard Quotient<1), as well as carcinogenic risks (<10⁻⁶), do not posing a threat for the public health. Atrazine is widely applied in sugarcane crops and health risk assessment associated to herbicides contamination in rivers utilized to recreational activities, such as Pardo River, is important in the toxicology and Public Health context.

Keywords: Risk assessment. Herbicide. Tropical toxicology. Surface water quality.

REFERÊNCIAS

ALVES, R. I. S.; SAMPAIO, C. F.; NADAL, M.; SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J. L.; SEGURA-MUÑOZ, S. I. Metal concentrations in surface water and sediments from Pardo River, Brazil: human health risks. *Environ Res.* 133: 149-55, 2014.

R. gest. sust. ambient., Florianópolis, v. 7, n. 3, p.36-46, jul/set. 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Resolução CONAMA 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. Publicada no DOU nº 053, 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011a. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acessado em 19 de setembro de 2016.

CBH PARDO. Relatório de situação dos recursos hídricos da bacia hidrográfica 2013 (ano base 2012) /Comitê da Bacia Hidrográfica do Pardo; Grupo de Trabalho Permanente do Relatório Anual de Situação dos Recursos Hídricos e Plano de Bacia/UGRHI-04 Pardo, Ribeirão Preto, 67 p. 2013.

FLORES, A. V.; RIBEIRO, J. N.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, E. L. R. Organoclorados: um problema de saúde pública. *Ambiente & Sociedade*, São Paulo, v. 7, n. 2, 2004.

FREGONESI, B. M. Pesquisa de Bioagentes na água do rio Pardo, Brasil, e estimativa de risco de infecção e de doença por *Cryptosporidium* spp. e *Giardia* spp. Tese (Doutorado) Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo. 2017.

GHOSH, P. K.; PHILIP, L. Environmental significance of atrazine in aqueous systems and its removal by biological processes: an overview. *Global NEST Journal* 8, 2:159-178. 2006.

HU, E.; HU, Y.; CHENG, H. Performance of a novel microwave-based treatment technology for atrazine removal and destruction: Sorbent reusability and chemical

stability, and effect of water matrices. *Journal of Hazardous Materials*, 299: 444–452, 2015.

MACHADO, C. S.; ALVES, R. I. S.; FREGONESI, B. M.; TONANI, K. A. A.; MARTINIS, B. S.; SIERRA, J.; NADAL, M.; DOMINGO, J. L.; SEGURA-MUÑOZ, S. Chemical Contamination of Water and Sediments in the Pardo River, São Paulo, Brazil. *Procedia Engineering*, v. 162, p. 230-237, 2016.

MACHADO, C. S.; FREGONESI, B. M.; ALVES, R. I. S.; TONANI, K. A. A.; SIERRA, J.; MARTINIS, B. S.; CELERE, B. S.; MARI, M.; SCHUHMACHER, M.; NADAL, M.; DOMINGO, J. L.; SEGURA-MUÑOZ, S. Health risks of environmental exposure to metals and herbicides in the Pardo River, Brazil. *Environ Sci Pollut Res Int.* 24(25): 20160-20172. 2017.

SASS, J. B.; COLANGELO, A. European Union bans atrazine, while the United States negotiates continued use. *Int J Occup Environ Health* 2: 260-267, 2006.

U.S.EPA. United States Environmental Protection Agency, Risk Assessment Guidance for Superfund, Vol. I: Human Health Evaluation Manual, Washington, D C, United States of America; EPA/540/1-89/002, 1989.

U.S.EPA United States Environmental Protection Agency. Quantitative Uncertainty Analysis of Superfund Residential Risk Pathway Models for Soil and Groundwater: White Paper. Office of Health and Environmental; Washington, DC, USA. 1996.

VONBERG, D.; VANDERBORGHT, J.; CREMER, N.; PÜTZ, T.; HERBST, M.; VEREECKEN, H. 20 years of long-term atrazine monitoring in a shallow aquifer in western Germany. *Water Res* 50:294-306, 2014.