

Avaliação de hexaclorociclohexano em águas nas circunvizinhanças de um passivo ambiental

Evaluation of liability from environmental contamination with hexachlorocyclohexane in water in the surroundings areas

RIALA6/1393

Tereza Atsuko KUSSUMI*, Vera Regina Rossi LEMES, Viviane Emi NAKANO, Sonia Bio ROCHA, Iracema de Albuquerque KIMURA, Irani Cristiane da SILVA

*Endereço para correspondência: Núcleo de Contaminantes Orgânicos, Centro de Contaminantes, Instituto Adolfo Lutz, Av. Dr. Arnaldo, 355, Cerqueira César, São Paulo, SP, Brasil, tel: 11 3068-2945, e-mail: tkussumi@ial.sp.gov.br.

Recebido: 06.05.2011 - Aceito para publicação: 21.09.2011

RESUMO

A ocorrência de hexaclorociclohexano (HCH) foi avaliada em amostras de água coletadas nas proximidades de um passivo ambiental, abrangendo os municípios de Franco da Rocha, Caieiras e Cajamar (Estado de São Paulo - Brasil). Nesse passivo foram encontrados resíduos desse agrotóxico, embora o seu uso agropecuário esteja proibido desde 1985 e em campanhas de saúde pública ou como domicinários desde 1998. Foram analisadas 12 amostras de água destinadas ao consumo humano provenientes de poços e mananciais superficiais e subterrâneos. A determinação dos isômeros α , β , γ e δ -HCH foi realizada de acordo com a metodologia descrita no American Public Health Association (1995) com adaptações e analisados por cromatografia a gás com microdetector de captura de elétrons (μ ECD). Os valores de lindano (γ -HCH) estavam de acordo com a legislação brasileira. No entanto, os resultados dessa investigação mostraram níveis detectáveis de isômeros de HCH em cinco amostras, representando 42% do total e o maior valor detectado foi para o isômero β -HCH (0,075 μ g/L), o que indica uma possível contaminação técnica por HCH.

Palavras-chave. água, hexaclorociclohexano, agrotóxicos organoclorados, meio ambiente, saúde pública.

ABSTRACT

Hexachlorocyclohexane (HCH) contents were evaluated in water samples collected from the vicinity areas of an environmental liability covering the municipalities of Franco da Rocha, Caieiras and Cajamar (State of São Paulo - Brazil). HCH residues were found in this environmental liability, although its use in agribusiness has been forbidden since 1985 and in the public health campaigns or for domicile sanitizing product since 1998. Twelve drinking water samples were analyzed, including the surface and underground samples from wells and fountains. The determination of isomers α , β , γ and δ -HCH was carried out in accordance with the methodology described in the American Public Health Association (1995) with modification and the analyses were performed in gas chromatography with electron capture micro-detector (μ ECD). The detected lindane (γ -HCH) contents were in accordance with Brazilian legislation. However, detectable contents of HCH isomers were found in five samples, representing 42% of the total analyzed samples and the highest value (0,075 μ g/L) was for a β -HCH isomer, indicating a possible technical HCH contamination.

Keywords. water, hexachlorocyclohexane, organochlorine pesticides, environment, public health.

O estudo teve como objetivo avaliar os níveis de HCH em amostras de águas nas circunvizinhanças de uma fonte pontual contaminada pelo agrotóxico organoclorado hexaclorociclohexano (HCH). Em 1992, foi desativada uma instalação industrial de fabricação de detergentes, responsabilizada ambientalmente pela contaminação proveniente da indústria anterior de defensivos agrícolas no município de Franco da Rocha, no bairro Serra dos Cristais, na região limítrofe de Caieiras e Cajamar (Estado de São Paulo). Apesar das ações da Companhia de Tecnologia Ambiental e Saneamento do Estado de São Paulo (CETESB) determinando a remoção dos resíduos como medida de emergência e implantando a restrição de uso do solo e águas superficiais na região¹, ainda verifica-se a presença de resíduos de HCH no local na forma de torrões de cor branca, conforme a Figura 1. Os meios considerados impactados foram: solo superficial, subsolo (dentro do terreno) e águas subterrâneas (áreas internas e adjacências).



Figura 1. Disposição de HCH em forma de torrões a céu aberto no solo do passivo ambiental em Franco da Rocha (SP). Foto de autoria de Francisco C. de Campos (Divisão Técnica de Ações Sobre o Meio Ambiente do Centro de Vigilância Sanitária - SAMA/CVS), jan./2009

O HCH técnico, composto por 53% a 70% de alfa-hexaclorociclohexano (α -HCH), 3% a 14% de beta-hexaclorociclohexano (β -HCH), 11% a 18% de gama-hexaclorociclohexano (γ -HCH), 6 a 10% de delta-hexaclorociclohexano (δ -HCH) e 3% a 5% épsilon-hexaclorociclohexano (ϵ -HCH)² é possível carcinogênico para humanos³. Seu uso agropecuário está proibido desde 1985, de acordo com a Portaria nº 329 do Ministério da Agricultura e em campanhas de saúde pública ou como domissanitários desde 1998,

segundo a Portaria nº 11 de 8 de janeiro do Ministério da Saúde.

O histórico no Brasil mostra que uma grande quantidade desses resíduos foi descartada incorretamente ou abandonada. Um exemplo é a Cidade dos Meninos em Duque de Caxias (RJ), em que a desativação de uma fábrica de hexaclorociclohexano provocou alta contaminação ambiental², com níveis de HCH de até 6.200 mg/kg, 7.320 mg/kg, 140 mg/kg e 530 mg/kg, respectivamente para os isômeros α , β , γ e δ , segundo amostras analisadas de solo do local⁴.

Segundo a legislação brasileira referente às áreas contaminadas, o poluidor é o agente penalizado. Em muitos casos, a solução se torna difícil porque as empresas fazem investimento com créditos bancários deixando em troca seus títulos de propriedade do solo. Nesses casos, os custos de remediação da contaminação são maiores que o preço do terreno, tornando a cobrança inviável⁵.

De acordo com o último levantamento da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) em 2010¹, existiam 255 áreas contaminadas decorrentes de atividade industrial, entre os 3.675 registros presentes do Estado de São Paulo.

Os mais importantes aspectos da mobilidade do HCH são a sua transferência, na forma de vapor, para a atmosfera (95%) e os posteriores mecanismos de deposição, principalmente por meio da chuva⁶.

Os contaminantes podem atingir águas superficiais por meio de escoamento das águas da chuva e da irrigação ou subterrâneas pela drenagem e percolação no solo. Quando há a contaminação em ambiente aquático, os tratamentos de águas convencionais são inefetivos na remoção de pesticidas organoclorados⁷. As águas superficiais são fontes vitais de água potável e a qualidade dessas têm recebido considerável atenção das legislações internacionais e brasileiras (Portaria nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, de 17 de março de 2005 e nº 518 do Ministério da Saúde -MS, de 25 de março de 2004).

Foram analisadas 12 amostras de água de poços e mananciais superficiais e subterrâneos destinados ao consumo humano, nas proximidades da fonte pontual da contaminação, em Franco da Rocha, no Bairro Serra dos Cristais, na região limítrofe de Caieiras e Cajamar (SP), coletadas pelos grupos de Vigilância Sanitária dos respectivos municípios.

A determinação dos isômeros α , β , γ e δ -HCH nas amostras de água foi realizada de acordo

com o método descrito no American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, com adaptações⁸. A extração dos isômeros de HCH nas amostras de água (alíquotas de mil mL) foi efetuada, em triplicata, por partição líquido-líquido, com 60 mL de uma mistura diclorometano-n-hexano(1:4), filtrada em sulfato de sódio anidro grau resíduo e concentrada a 5 mL. A análise foi realizada por cromatografia a gás com microdetector de captura de elétrons (μ ECD), nas seguintes condições: coluna de fase estacionária 5% fenil 95% dimetilpolisiloxano, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m; temperatura do injetor: 250 °C; temperatura do detector: 310 °C; programação da temperatura do forno: 60 °C a 190 °C (25 °C/min), 190 °C a 280 °C (5 °C/min), 280 °C (10 min); gás de arraste: nitrogênio ultra puro; fluxo: 1 mL/min; injeção: modo sem divisão e volume de 2 μ L. Foram construídas curvas analíticas para cada isômero em oito níveis e a faixa de trabalho foi de 0,2 pg/uL a 10,0 pg/uL para α , γ e δ -HCH e de 0,4 pg/uL a 20,0 pg/uL para β -HCH, com coeficiente de correlação igual ou superior a 0,999 para todos os isômeros estudados. A seletividade do método foi avaliada utilizando-se matriz de água ultrapura.

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados obtidos dos isômeros de HCH nas amostras de água dos municípios estudados. Os limites de detecção (LD) do método foram 0,002 μ g/L para α -HCH e δ -HCH, 0,003 μ g/L para γ -HCH e 0,004 μ g/L para o β -HCH. Os limites de quantificação do método (LQ) foram 0,005 μ g/L para α -HCH e δ -HCH e 0,010 μ g/L para β -HCH e γ -HCH.

Os valores de lindano (γ -HCH) encontrados (Tabela 1) estão de acordo com a legislação brasileira, Portarias nº 357 do CONAMA e nº 518 do Ministério da Saúde (MS), que determina as concentrações de 0,02 μ g/L e 2,0 μ g/L, respectivamente, em águas destinadas ao consumo humano.

Os resultados dessa investigação apresentaram níveis detectáveis dos isômeros de HCH, α , β e δ , no local da fonte de contaminação em Franco da Rocha, Poço 1, o que não ocorreu no Poço 2 por estar mais distante. Os poços artesianos da mesma região, provavelmente por estarem mais protegidos, não apresentaram concentrações detectáveis de isômeros de HCH. As análises das amostras de Cajamar indicaram que não houve contaminação nos locais de coleta. Os resultados de maior incidência da presença de isômeros de HCH foram dos mananciais da região de Caieiras. Somente a amostra do Manancial Subterrâneo 2 não apresentou níveis detectáveis de isômeros de HCH, possivelmente por estar mais distante da região de contaminação. O maior valor encontrado foi para o isômero β -HCH (0,075 μ g/L) do Manancial Subterrâneo 1. Segundo Zhou et al.⁹, os isômeros do HCH possuem propriedades físico-químicas diferentes, sendo o β -HCH mais estável, com baixa solubilidade em água e pressão de vapor e relativamente resistente à degradação microbiana. Por ser o mais persistente na natureza, geralmente o isômero β é encontrado em concentrações maiores, tanto em solo e água como no tecido adiposo e leite de animais¹⁰.

Tabela 1. Resultados da quantificação dos isômeros de hexaclorociclohexano (HCH) em amostras de água dos municípios de Franco da Rocha, Caieiras e Cajamar (SP)

Município	Local de Coleta	α -HCH (μ g/L)	β -HCH (μ g/L)	γ -HCH (μ g/L)	δ -HCH (μ g/L)
Franco da Rocha	Poço 1	+	+	nd	+
Franco da Rocha	Poço Artesiano 1	nd	nd	nd	nd
Franco da Rocha	Poço 2	nd	nd	nd	nd
Franco da Rocha	Poço Artesiano 2	nd	nd	nd	nd
Franco da Rocha	Poço Artesiano 3	nd	nd	nd	nd
Cajamar	Poço 1	nd	nd	nd	nd
Cajamar	Poço 2	nd	nd	nd	nd
Caieiras	Manancial Superficial - NC, NT	+	+	+	+
Caieiras	Manancial Subterrâneo 1 - C, NT	+	0,075	+	0,007
Caieiras	Manancial Subterrâneo - NC, NT	0,007	nd	nd	nd
Caieiras	Manancial Subterrâneo - C, T	+	+	nd	+
Caieiras	Manancial Subterrâneo 2 - C, NT	nd	nd	nd	nd

+: Resíduos \geq LD e $<$ LQ, nd: Não Detectado (menor que o limite de detecção)
 NC: Não Canalizada, NT: Não Tratada, C: Canalizada, T: Tratada

Estudos mostram o uso da relação dos resultados das concentrações de α -HCH/ γ -HCH para predizer e deduzir a fonte originária de HCH no meio ambiente para água⁹. A relação no intervalo de 0,2 a 1,0 em água indica uma transformação fotoquímica do γ -HCH em α -HCH na atmosfera e posterior deposição na superfície aquática. Os valores da razão entre 4 a 7 indicam a presença de uma fonte intermitente de HCH técnico, como o uso de agrotóxico HCH nas proximidades da área estudada. Os valores maiores que 7 indicam uma poluição atmosférica a longa distância. De acordo com os resultados, algumas amostras apresentaram níveis detectáveis de isômeros de α e γ HCH, porém não quantificáveis para prognosticar a origem da fonte de contaminação.

Os resultados obtidos indicam uma possível contaminação por HCH técnico. Para concluir sobre a exposição da população, contudo, sugere-se um monitoramento dos níveis de HCH, incluindo análise de amostras nos receptáculos como: água, solo, sedimento de cursos d'água, bem como a avaliação dos moradores nas circunvizinhanças da área estudada.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Reinaldo A. Ribeiro, Antonia de L. Silva e Janete Alaburda pelo suporte técnico para a realização do trabalho e aos Srs. Francisco C. de Campos e Arnaldo M. Elmec (Divisão Técnica de Ações Sobre o Meio Ambiente do Centro de Vigilância Sanitária - SAMA/ CVS) pelo fornecimento de materiais e informações complementares.

REFERÊNCIAS

1. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB. Relação de áreas contaminadas. [acesso 2011 Ago 9]. Disponível em: [<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/relacoes-de-areas-contaminadas/15-publicacoes>].
2. Agência Nacional de Vigilância Sanitária/ Gerência Geral de Toxicologia - ANVISA/GGTOX. Nota técnica sobre a reavaliação toxicológica do ingrediente ativo lindano. [acesso 2011 Ago 9]. Disponível em: [<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/c99bf100474595769d6bdd3fbc4c6735/lindano.pdf?MOD=AJPERES>].
3. International Agency for Research on Cancer/World Health Organization - IARC/WHO. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Hexachlorocyclohexane (technical HCH and lindane), p.5-6 [acesso 2011 Ago 9]. Disponível em: [<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol20/volume20.pdf>].
4. Oliveira RM, Bastos LHP, Dias AEXO, Silva AS, Moreira JC. Concentração residual de hexaclorociclohexano em área contaminada na Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil, após tratamento com óxido de cálcio. *Cad Saúde Pública*. 2003;19(2):447-53.
5. Foladori G. Desengenharia. O passivo ambiental na desativação de empreendimentos industriais. *Ambient soc*. [Internet]. 2002;10:137-41. [acesso 2011 Ago 9]. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1414-753X2002000100009&lng=en&nrm=iso].
6. Turnbull A. Chlorinated Pesticides. In: Hester RE, Harrison RM (eds) *Chlorinated organic micropollutants. Issues in environmental science and technology*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 1996.p.113-35.
7. Rissato SR, Libânio M, Grafferis GP, Gerenutti M. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial potável e solo da região de Bauru (SP). *Quim Nova*. 2004;27(5):739-43.
8. Instituto Adolfo Lutz (São Paulo - Brasil). Métodos físico-químicos para análise de alimentos: normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 4ª ed. Brasília (DF): Anvisa; 2005.
9. Zhou R, Zhu L, Yang K, Chen Y. Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China. *J Hazard Mater*. 2006;137:68-75.
10. Kinyamu JK, Kanja LW, Skaare JU, Maitho TE. Levels of organochlorine pesticides residues in milk of urban mothers in Kenya. *Bull Environ Contam Toxicol*. 1998;60:732-8.