

PESQUISA DE GLIFOSATO E BROMATO EM ÁGUAS DESTINADAS AO CONSUMO HUMANO

Isaura Akemi Okada¹

Sergio Doviduskas²

Marina Miyuki Okada³

Felipe Rodrigues dos Santos⁴

Saúde, Segurança e Meio Ambiente

Resumo

Glifosato é um herbicida muito utilizado na agricultura, na silvicultura e no controle de algas. Pode contaminar águas superficiais e próximas à superfície, e sua degradação produz o ácido aminometilfosfônico (AMPA). A Organização Mundial da Saúde considera o glifosato e o AMPA de baixa toxicidade, mas estudos recentes sugerem que o glifosato seja um potencial carcinogênico além de atuar como desregulador endócrino. Bromato é considerado mutagênico e um provável carcinogênico, e a contaminação da água pode ocorrer por resíduos industriais e no processo de desinfecção. **Objetivo** Descrever os níveis encontrados de glifosato, AMPA e bromato nas águas de abastecimento de 89 municípios do nordeste do Estado de São Paulo. **Metodologia** Foram analisadas 1.343 amostras de águas de abastecimento público coletadas pelas 89 Vigilâncias Sanitárias Municipais. As concentrações de glifosato, AMPA e bromato foram determinadas por cromatografia de íons. **Principais Resultados** AMPA não foi detectado em nenhuma amostra; glifosato foi determinado em 31 amostras, com concentrações variando entre 16,5 e 82,1 µg L⁻¹. Bromato foi determinado em 102 amostras, e as concentrações variaram entre 0,4 e 38,8 µg L⁻¹, sendo 16 com concentrações acima do valor máximo permitido. **Principais conclusões** Os níveis encontrados de glifosato estão abaixo do VMP mas serão necessárias análises confirmatórias visando um monitoramento ao longo do tempo. Os níveis de bromato estão exigindo ações no sentido de elucidar a fonte de contaminação das águas de abastecimento, uma vez que o VMP foi ultrapassado em 16 amostras.

Palavras-chave: Água de abastecimento; Contaminação; Herbicida; Agente mutagênico; Agente carcinogênico

¹Pesquisador Científico, Instituto Adolfo Lutz – Centro de Laboratório Regional de Ribeirão Preto (SP), isaura.okada@ial.sp.gov.br

²Pesquisador Científico, Instituto Adolfo Lutz – Centro de Laboratório Regional de Ribeirão Preto (SP), sergio.doviduskas@ial.sp.gov.br

³Assistente Técnico de Pesquisa Científica e Tecnológica, Instituto Adolfo Lutz – Centro de Laboratório Regional de Ribeirão Preto (SP), marina.okada@ial.sp.gov.br

⁴Bolsista de Treinamento Técnico Nível III (FAPESP), Instituto Adolfo Lutz – Centro de Laboratório Regional de Ribeirão Preto (SP), felipe.umbro10@gmail.com

INTRODUÇÃO

Glifosato é um herbicida muito utilizado na agricultura, na silvicultura e no controle de algas na água. É quimicamente estável e não se degrada por ação da luz, mas pode sofrer degradação microbiológica em solos, em sedimentos aquáticos e na própria água, produzindo principalmente o ácido aminometilfosfônico (AMPA). Pode contaminar águas superficiais e próximas à superfície após a sua utilização direta em ambientes aquáticos ou pela lixiviação de solos nos quais tenha sido aplicado. Por outro lado, apresenta um potencial mínimo de contaminação de águas subterrâneas devido a sua baixa mobilidade. A Organização Mundial da Saúde considera o glifosato e o AMPA como substâncias de baixa toxicidade (Who, 2017), mas em 2015 a Agência Internacional para a Pesquisa em Câncer concluiu que o glifosato é um provável carcinogênico em seres humanos (Iarc, 2015) e estudos recentes têm investigado a sua ação como desregulador endócrino (Souza *et al.*, 2017). Para a água destinada ao consumo humano, a legislação brasileira estabelece um valor máximo permitido (VMP) igual a $500 \mu\text{g L}^{-1}$ para a soma das concentrações de glifosato e AMPA (Brasil, 2017).

No caso do íon bromato, a contaminação pode ocorrer se bromato de sódio ou de potássio atingirem os corpos de água; essas substâncias são utilizadas no tingimento de tecidos, por exemplo. Uma outra forma de ocorrência de bromato é a sua formação quando a desinfecção é realizada por ozonização, a partir de brometo eventualmente presente na água – essa conversão brometo/bromato depende de vários fatores como pH, temperatura e quantidade de matéria orgânica. Um terceiro meio de contaminar a água com bromato é a utilização de solução de hipoclorito de qualidade inadequada para o processo de desinfecção: o hipoclorito de sódio é produzido pela eletrólise de solução aquosa de cloreto de sódio que pode naturalmente conter pequenas quantidades de brometo de sódio – na eletrólise, brometo é também transformado em bromato, e a qualidade da solução de hipoclorito para fins de desinfecção de água é, em parte, função do conteúdo desse contaminante. Com relação à Saúde, bromato é considerado mutagênico e um provável carcinogênico em humanos (Who, 2017). Para a água destinada ao consumo humano, a legislação brasileira estabelece um VMP igual a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Brasil, 2017).

Objetiva-se com esse trabalho descrever os níveis encontrados destes três contaminantes (glifosato, AMPA e bromato) nas águas de abastecimento de 89 municípios da região nordeste do Estado de São Paulo que fazem parte da Rede Regional de Atenção à Saúde 13 (RRAS 13, Figura 1).



Figura 1 – A RRAS 13 no Estado de São Paulo

METODOLOGIA

Durante três meses foram analisadas 1.343 amostras de águas de abastecimento público coletadas por 89 Vigilâncias Sanitárias Municipais da RRAS 13. As concentrações de glifosato, AMPA e bromato foram determinadas por cromatografia de íons com gradiente, usando equipamento marca Metrohm modelo 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg. Limites de detecção: glifosato, $10 \mu\text{g L}^{-1}$; AMPA, $30 \mu\text{g L}^{-1}$; bromato, $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$. Antes das análises, todas as amostras foram filtradas ($0,45 \mu\text{m}$). Para o tratamento e análise dos dados foram usados os softwares *Microsoft Excel*®2016 e *Origin*®9.1Pro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

AMPA não foi detectado em nenhuma amostra, mas glifosato foi determinado em 31 amostras (2,3% do total) oriundas de cinco municípios que utilizam manancial superficial para o abastecimento. Todas as concentrações estavam abaixo do VMP, variando entre $16,5$ e $82,1 \mu\text{g L}^{-1}$, destacando-se três municípios: município A, 16 amostras com concentrações de glifosato entre $16,5$ e $61,4 \mu\text{g L}^{-1}$; município B, sete amostras com concentrações entre $38,6$ e $45,2 \mu\text{g L}^{-1}$; município C, cinco amostras com concentrações entre $50,3$ e $76,6 \mu\text{g L}^{-1}$. As presenças de glifosato e AMPA não são esperadas em águas

cujas desinfecções sejam realizadas por cloração, em virtude das reações destas duas substâncias com o cloro residual livre. Porém, é preciso considerar que essas reações dependem de vários fatores como concentração, temperatura, pH e tempo de contato (Jönsson *et al.*, 2013) e, portanto, é possível que glifosato esteja presente na água mesmo após sua cloração (Delmonico *et al.*, 2014). Tendo isso em vista e considerando, ainda, que as concentrações determinadas na RRAS 13 são baixas, análises confirmatórias deverão ser realizadas.

Bromato foi determinado em 102 amostras (7,6 % do total) oriundas de mananciais subterrâneos e superficiais de 8 municípios. As concentrações variaram entre 0,4 e 38,8 $\mu\text{g L}^{-1}$, e 16 amostras apresentaram níveis acima do VMP. Destacaram-se três municípios: o município D apresentou 46 amostras com concentrações entre 0,4 e 35,7 $\mu\text{g L}^{-1}$; município E exibiu 23 amostras com concentrações entre 2,4 e 38,8 $\mu\text{g L}^{-1}$; e no município F ocorreram 25 amostras com concentrações entre 0,6 e 3,5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Atualmente, para os municípios D e E estão sendo planejadas ações para investigar as prováveis causas das ocorrências expressivas desse contaminante.

A Figura 2 ilustra a ocorrência de glifosato e bromato na região investigada.

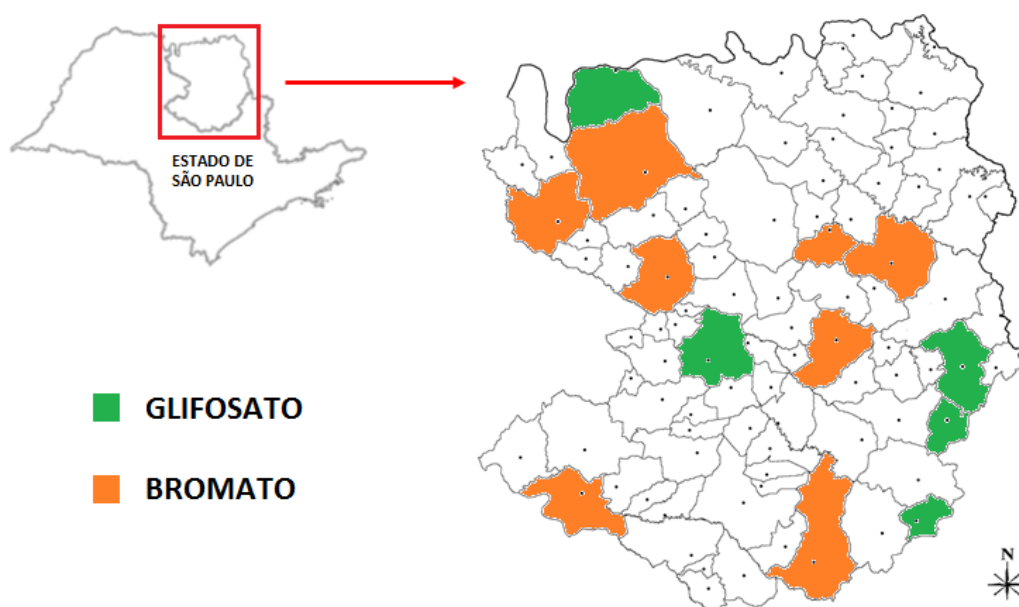


Figura 2 – Ocorrência de glifosato e bromato no nordeste do Estado de São Paulo

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar da ocorrência inesperada de glifosato em águas de abastecimento cloradas, os níveis encontrados estão muito abaixo do VMP e, portanto, não há motivo para ações imediatas, interventivas ou corretivas, do ponto de vista da Saúde Pública. Não obstante, serão necessárias análises confirmatórias visando um monitoramento ao longo do tempo.

Em contrapartida, os níveis encontrados de bromato, principalmente nos municípios D e E, estão exigindo ações no sentido de elucidar a fonte de contaminação das águas de abastecimento, uma vez que o VMP foi ultrapassado em 16 amostras.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro (Processos FAPESP n^{os} 2017/24883-0 e 2018/20342-7).

REFERÊNCIAS

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação MS n^o 5 de 28/09/2017 - Anexo XX. **Diário Oficial da União**, p. 03 out. Seção 1, Suplemento, p. 360, 2017.

DELMONICO, E. L. et al. Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid for assessing the quality tap water using SPE and HPLC. **Acta Scientiarum**, v. 36, n. 3, p. 513-519, 2014.

IARC. **International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs - Some organophosphate insecticides and herbicides**. IARC, 2015. 464.

JÖNSSON, J.; CAMM, R.; HALL, T. Removal and degradation of glyphosate in water treatment: a review. **Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA**, v. 62, n. 7, p. 395-408, 2013.

SOUZA, J. S. D. et al. Perinatal exposure to glyphosate-based herbicide alters the thyrotrophic axis and causes thyroid hormone homeostasis imbalance in male rats. **Toxicology**, v. 377, p. 25-37, 2017.

WHO. **World Health Organization. Guidelines for Drinking Water Quality Fourth edition incorporating the first addendum**. 4th. Geneva: WHO, 2017.