Universidade de São Paulo

Faculdade de Saúde Pública

**Avaliação probabilística de riscos à saúde humana
em área contaminada por compostos organoclorados**

Michele Cavalcanti Toledo

**Dissertação de mestrado
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Saúde Pública da
Faculdade de Saúde Pública da
Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em
Ciências**

**Orientadora: Prof^a Dr^a Adelaide
Cassia Nardocci**

São Paulo

2016

**Avaliação probabilística de riscos à saúde humana em área contaminada
por compostos organoclorados**

Michele Cavalcanti Toledo

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Saúde Pública, da Faculdade de
Saúde Pública da Universidade de
São Paulo (FSP – USP) para
obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Orientadora: Prof^a Dr^a Adelaide
Cassia Nardocci

Versão revisada

São Paulo

2016

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Dedico esta dissertação às minorias expostas a ambientes contaminados, e
aos que lutam por justiça ambiental.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Professora Dra. Adelaide C. Nardocci, pela orientação atenciosa. Aos membros da banca Prof^o. Dr. Marcelo de Souza Lauretto e Prof^o Dr. Elton Gloeden pelas valiosas sugestões.

Aos colegas da Faculdade de Saúde Pública que compartilharam comigo o progresso da dissertação.

Ao Carlos Eduardo Matos dos Santos pela ajuda com as substâncias mutagênicas.

Ao Haroldo de Barros Ferreira Pinto, da Coordenação de Vigilância em Saúde da Secretaria Municipal de Saúde de São Paulo, pelo suporte no fornecimento de dados.

Agradeço ao CNPq por conceder a bolsa de mestrado.

Agradeço aos amigos que me incentivaram e compreenderam minha ausência em alguns períodos, e à Virgínia e Américo pelos conselhos.

À minha família que sempre me apoiou e incentivou, e ao Guilherme pelo companheirismo.

RESUMO

Toledo, M.C. **Avaliação probabilística de riscos à saúde humana em área contaminada por compostos organoclorados**. 2015, 108p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, São Paulo; 2016.

Introdução: Áreas contaminadas por agentes químicos perigosos em regiões urbanas representam riscos importantes à saúde humana e ao ambiente. Vila Carioca, localizada na cidade de São Paulo, é uma área contaminada por pesticidas organoclorados considerada crítica, pela magnitude da contaminação, pela presença de pessoas residentes e pela complexidade de fontes da contaminação. Vários estudos de riscos já foram realizados por uma das empresas contaminadoras, no entanto, ainda há muita incerteza e controvérsias sobre os riscos à saúde da população. **Objetivo:** Avaliar o incremento de risco de câncer no tempo de vida para população exposta por meio de uma avaliação probabilística. **Método:** Foram utilizados dados secundários das contaminações obtidos nos estudos de riscos efetuados pela empresa produtora de pesticidas organoclorados e também em documentos oficiais dos órgãos de saúde e meio ambiente do Estado de São Paulo, resultantes do monitoramento da água e do solo na área residencial no período de 1997 a 2012, para 335 substâncias. Foram selecionadas substâncias carcinogênicas presentes na água subterrânea e solo com melhor conjunto de dados. Para a avaliação probabilística foi empregado o método de simulação de Monte Carlo, por meio do *software* comercial *ModelRisk*. Foram utilizados os métodos recomendados pela *United States Environmental Protection Agency* para a avaliação de risco de exposição dérmica e de incremento de riscos de câncer para substâncias mutagênicas. Foram consideradas a ingestão de água e solo, e contato dérmico com água. **Resultados:** O incremento de risco de câncer no tempo de vida (IRLT) foi de $4,7 \times 10^{-3}$ e $4,1 \times 10^{-2}$ para o percentil 50% e 95%, respectivamente. As rotas de exposição mais importantes foram ingestão e contato dérmico com a água subterrânea, seguido da ingestão de solo. O grupo etário que apresentou maior risco foi o das crianças de 0 a 2 anos de idade. **Conclusão:** Os riscos estimados são superiores aos valores considerados toleráveis. A avaliação realizada foi conservativa, mas ressalta-se que a restrição do uso da água subterrânea deve ser

mantida e que a população deve ser devidamente informada dos riscos envolvidos na área, em especial, relacionados ao solo contaminado.

Descritores: incremento de risco de câncer no tempo de vida; áreas contaminadas; Método de Monte Carlo; avaliação de riscos; compostos carcinogênicos.

ABSTRACT

Toledo, M.C. **Probabilistic risk assessment to human health in an area contaminated by organochlorine compounds**.2016, 108p..Masters Dissertation-School of Public Health of University of Sao Paulo,Sao Paulo; 2016.

Introduction: Contaminated areas by hazardous chemical agents represent risks to human health and the environment. Vila Carioca, a neighborhood of Sao Paulo city, is a contaminated area by organochlorine compounds. This area is considered critical because of the high levels of contamination, the people exposed and the sources of contamination. A organochlorine pesticides company, one of the sources of contamination, have conducted some risks studies, however there is still controversy and uncertainty about the health risks. **Objective:** Conduct a cancer risk assessment to the exposed people, following a probabilistic approach. **Method:** It were used the data of contaminant concentration values in soil and water, obtained of the environmental studies conducted from 1997 to 2012, for 335 chemicals. The carcinogenic substances with better set of data were selected. For the probabilistic assessment were used the Monte Carlo simulation, by means of commercial software *ModelRisk* (Vose Software). The methods recommended by the United States Environmental Agency were used, including its recent recommendations for the risk assessment of dermic exposure and increment of cancer risk for mutagenic substances. **Results:** The risk of cancer found were $4,7 \times 10^{-3}$ and $4,1 \times 10^{-2}$, to the percentile 50% and 95%, respectively. The most important exposure routes were ingestion and dermic contact with water, followed by ingestion of soil. The age group that showed highest risk was child group with age between 0 and 2 years. **Conclusion:** The estimated risks are not tolerable. This study was conservative, but is important maintain the restriction of the water use, and people resident have to be informed about the health risks, principally in relation to the contaminated soil.

Keywords: Vila Carioca; Monte Carlo; organochlorine pesticide; risk assessment; contaminated areas.

LISTA DE ABREVIATURAS

ADAF	Age Dependent Adjustment Factor
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
DIR I	Direção regional de Saúde I
EPI	Equipamento de Proteção Individual
GHS	Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals
HPA	Hidrocarbonetos policíclico aromático
HQ	Hazard Quotient
IARC	International Agency for Research on Cancer
PCB	Bifenil policlorado
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
RFD	Dose de referência
TAC	Termo de Ajustamento de Conduta
USEPA	United States Environmental Protection Agency

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Curva dose-resposta para efeitos com limiar de dose	30
Figura 2 – Curva dose-resposta para efeitos sem limiar de dose	31
Figura 3 - Esquema ilustrativo do Método de Monte Carlo	40
Figura 4 – Ilustração dos poços de monitoramento de água de Vila Carioca.	54
Figura 5 – Ilustração dos poços de monitoramento de solo em Vila Carioca.	56
Figura 6 - Distribuição de probabilidade de câncer no tempo de vida para todas as rotas de exposição e todos os grupos etários.	73
Figura 7- Análise de sensibilidade do risco de câncer no tempo de vida para todas as rotas de exposição e substâncias.	74
Figura 8 - Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida referente a contato dérmico com a água para todos os grupos etários.	77
Figura 9 - Análise de sensibilidade para probabilidade de incremento de risco de câncer no tempo de vida referente a contato dérmico com a água.	78
Figura 10 - Distribuição de probabilidade de risco de câncer no tempo de vida referente à ingestão de água para todos os grupos etários.	79
Figura 11 - Análise de sensibilidade do risco de câncer devido à ingestão de água.	80
Figura 12 - Distribuição de probabilidade do risco de câncer no tempo de vida referente ao contato dérmico com o solo para todos os grupos etários.	81
Figura 13 - Análise de sensibilidade para probabilidade de risco de câncer no tempo de vida referente a contato dérmico com o solo.	81
Figura 14 - Distribuição de probabilidade do risco de câncer no tempo de vida referente à ingestão de solo para todos os grupos etários.	83
Figura 15 - Análise de sensibilidade para probabilidade o risco de câncer no tempo de vida via a ingestão de solo.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros descritivos referentes aos contaminantes presentes na água.	61
Tabela 2- Parâmetros descritivos dos contaminantes presentes no solo.....	61
Tabela 3 - Análise descritiva dos valores de concentração dos contaminantes presentes na água.....	67
Tabela 4 - Análise descritiva dos valores de concentração dos contaminantes presentes no solo.	68
Tabela 5 - Resumo das substâncias e compostos selecionados para a avaliação de riscos para água, com identificação do laboratório escolhido.	70
Tabela 6 - Resumo das substâncias e compostos selecionados para a avaliação de riscos para solo, com identificação do laboratório escolhido.....	71
Tabela 7 - Resumo dos resultados de probabilidade de incremento de risco de câncer no tempo de vida por grupos etários e caminhos de exposição. ..	73
Tabela 8 – Incremento de risco de câncer por substancia e rota de exposição devido à água contaminada.....	75
Tabela 9 - Incremento de risco de câncer por substancia e rota de exposição devido ao solo contaminado.	75
Tabela 10 – Contribuição percentual de cada substancia presente na água contaminada em relação ao risco total.....	76
Tabela 11 - Contribuição percentual de cada substancia presente no solo contaminado em relação ao risco total.....	76

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Resumo dos parâmetros relativos à população e a exposição utilizados na avaliação de riscos.....	60
Quadro 2 - Grupos etários e fator de ajuste de idade	62
Quadro 3 - Etapas e critérios de seleção dos contaminantes para a água subterrânea.....	65
Quadro 4 - Etapas e critérios de seleção dos contaminantes para solo.....	66

Sumário

1.	INTRODUÇÃO.....	15
2.	OBJETIVOS.....	18
2.1.	Objetivo geral	18
2.2.	Objetivos específicos	18
3.	REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1.	Avaliação quantitativa de riscos (AQR).....	19
3.1.1.	Avaliação de exposição.....	20
3.1.2.	Seleção dos contaminantes de interesse.	24
3.1.3.	Avaliação dose resposta	29
3.1.4.	Cálculo do risco e quociente de perigo.....	36
3.1.5.	Avaliação determinística e probabilística de exposição e riscos	38
3.2.	Vila carioca: histórico, contaminação e substâncias.	46
4.	MÉTODO	51
4.1.	Avaliação de exposição	51
4.1.1.	Ar.....	51
4.1.2.	Alimentos.....	51
4.1.3.	Água	52
4.1.4.	Solo	54
4.2.	Contaminantes selecionados	57
4.3.	Parâmetros de exposição.....	59
4.4.	Cálculo da dose e incremento de risco de câncer.....	62
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1.	Análise dos dados existentes de concentração de contaminantes de água e solo	65
5.2.	Incremento do risco de câncer no tempo de vida.....	73

6.	CONCLUSÃO	90
7.	REFERÊNCIAS	92

1. INTRODUÇÃO

Áreas contaminadas por agentes químicos perigosos apresentam-se como situações complexas, podendo ocasionar risco à saúde humana, danos ao ambiente, restrição do uso do solo e de corpos hídricos afetados, danos ao patrimônio, entre outros (CETESB, 2011). A situação se agrava especialmente porque a maioria das áreas contaminadas encontra-se em áreas urbanas densamente ocupadas (SWARTJES, 2015).

No Estado de São Paulo, até 2014, foram contabilizadas 5.148 áreas contaminadas, sendo 36% delas localizadas no município de São Paulo, e 17% nos demais municípios da Região Metropolitana de São Paulo, área densamente ocupada com cerca de 20 milhões de habitantes (CETESB, 2014).

Muitas destas áreas não representam problemas importantes de exposição humana aos agentes perigosos. No entanto, existem áreas cujas condições de exposição e riscos à saúde da população são preocupantes e necessitam de intervenções (ABRHANS, 2002). O dano à saúde está associado às características do contaminante e ao tempo e tipo da exposição, que pode ocorrer por via oral, inalação ou contato dérmico (SWARTJES, 2015).

A área contaminada de Vila Carioca, localizada no distrito do Ipiranga na cidade de São Paulo, é um dos casos mais complexos e estudados no município. Esta é classificada como crítica pela CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), devido aos valores de concentração dos contaminantes. As investigações na área revelaram múltiplas fontes de contaminação, atribuídas a várias indústrias instaladas no local.

Uma das indústrias que ficou mais evidência é uma produtora de pesticidas organoclorados. Na década de 1960 a empresa iniciou a prática de enterrar borras oleosas e resíduos dos pesticidas em seu próprio terreno, o que resultou na contaminação da área (SÃO PAULO, 2003). A pluma de contaminação excedeu os limites da propriedade da empresa, comprometendo o solo e água subterrânea do entorno, onde havia população residente, cultivo de vegetais em hortas e o uso de poços rasos para consumo da população (CVS, 2003).

Vários estudos de risco à saúde humana foram conduzidos nesta área por solicitação da CETESB à empresa de pesticidas, nos anos de 2003, 2005, 2006 e 2010. As principais conclusões apontaram a presença de compostos organoclorados no solo e água subterrânea em níveis que demandavam intervenções, tais como a remoção das borras de óleo enterradas e do solo contaminado, e a interdição dos poços de água em área residencial. O estudo de 2010, já posterior às intervenções e remediações, apontou um cenário de menor risco à saúde da população (NEWFIELDS, 2010). Estes estudos tinham como objetivo avaliar a situação considerando apenas os contaminantes associados à empresa de pesticidas, ainda que no monitoramento ambiental fossem encontrados mais contaminantes no meio. Foi considerada apenas a exposição futura da população a fim de verificar quais intervenções seriam necessárias para tornar a área adequada para uso residencial, não levando em conta as exposições já ocorridas. Atualmente a empresa contaminadora realiza medidas de modo a cumprir exigências propostas em um Termo de Ajustamento de Conduta (TAC) (VALENTIM, 2005).

Em casos complexos como este, envolvendo a exposição de pessoas a uma variedade de substâncias químicas perigosas e vias de exposição, a avaliação quantitativa de riscos tem se mostrado uma das ferramentas mais importantes para subsidiar a tomada de decisão.

No Estado de São Paulo, a CETESB tem definido requisitos necessários para orientar a gestão dessas áreas contaminadas, sendo uma das exigências uma avaliação de riscos à saúde humana. Normalmente são apresentados estudos que seguem uma abordagem determinística, que é considerada adequada para muitas situações de contaminação. No entanto, em situações complexas, com a presença de muitos contaminantes, caminhos e vias de exposição, e cenários que envolvem muitas incertezas, a abordagem determinística não garante que os riscos para os grupos mais expostos sejam adequadamente estimados e que as intervenções propostas sejam suficientes para a proteção do grupo exposto. Nestas situações, a abordagem probabilística para estimativa da exposição e dos riscos tem sido recomendada, por permitir compreender a complexidade do cenário e considerar as incertezas envolvidas (NARDOCCI, 2010).

Os modelos probabilísticos consideram a aleatoriedade do comportamento das variáveis, e estimam a distribuição dos valores de riscos na população, resultando em um conjunto de dados que podem ser tratados estatisticamente (NARDOCCI, 2010).

No entanto a abordagem probabilística é mais complexa e demanda informações mais detalhadas sobre os cenários de exposição, e envolve tratamento estatístico mais cuidadoso dos dados para a estimativa dos riscos. Um dos métodos muito usados na avaliação probabilística é o Método de Monte Carlo (NIKOLAIDIS, *et al.*, 2013).

Desta forma, este trabalho teve como objetivo a realização de uma análise detalhada dos dados ambientais existentes sobre a contaminação da área de Vila Carioca, os quais foram obtidos do monitoramento ambiental realizado pela empresa produtora de pesticidas; e a partir destes dados ambientais, a realização de uma avaliação de incremento de risco de câncer no tempo de vida para a população exposta ao solo e água subterrânea na área residencial de Vila Carioca, utilizando-se de uma abordagem probabilística.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliação do incremento de risco de câncer no tempo de vida para a população residencial de Vila Carioca, utilizando a abordagem probabilística.

2.2. Objetivos específicos

- Selecionar os contaminantes de interesse, independente da fonte de contaminação, e construir os cenários de exposição para a população residencial exposta de Vila Carioca a partir dos dados ambientais provenientes dos estudos de riscos elaborados pela empresa produtora de pesticidas organoclorados;
- Estimar as doses e riscos de efeitos carcinogênicos no tempo de vida;
- Analisar os resultados obtidos frente aos resultados que embasaram decisões do órgão ambiental e dos órgãos de saúde municipal e estadual.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Avaliação quantitativa de riscos (AQR)

A avaliação quantitativa de riscos (AQR) é uma abordagem que permite estimar a probabilidade dos efeitos à saúde decorrentes da exposição de um indivíduo ou população a compostos ou substâncias perigosas (NRC, 1983). É composta de quatro etapas:

- Identificação do perigo: identificação dos agentes perigosos para a saúde humana e levantamento e caracterização das suas propriedades físico-químicas e toxicológicas;
- Avaliação da exposição: identificação dos meios e caminhos de exposição ambiental, vias de exposição e estimativa das doses recebidas pelos grupos expostos;
- Avaliação dose-resposta: determinação da relação entre a magnitude da exposição (dose) e a probabilidade de um efeito adverso à saúde da população;
- Caracterização do risco: a descrição da natureza e da magnitude do risco à saúde humana, incluindo as incertezas associadas (NRC, 1983).

A AQR apresenta algumas vantagens em relação aos outros métodos (estudos epidemiológicos ou o uso de biomarcadores, por exemplo) como a possibilidade de se trabalhar com cenários hipotéticos de exposição; a não necessidade de interferir na população para a coleta de dados; o baixo custo; a capacidade de quantificar valores de riscos muito baixos; e estimar riscos decorrentes de exposições passadas (NARDOCCI, 2010).

Em contrapartida apresenta como desvantagens o fato de ser uma medida indireta do risco; a necessidade de dados e modelos toxicológicos validados; a multicausalidade para alguns desfechos, por exemplo, o câncer; e a dificuldade de

associação entre a exposição à determinada substância e efeito à saúde em baixas doses (NARDOCCI, 2010).

3.1.1. Avaliação de exposição

Na avaliação de riscos alguns conceitos básicos são essenciais, os quais serão apresentados a seguir.

3.1.1.1. Exposição

A exposição refere-se ao contato de uma ou mais substâncias químicas presentes no ar, água, solo, produtos, com a barreira externa do corpo humano. A partir do momento em que tal substância entra no organismo está caracterizada a dose. A exposição em um dado período de tempo pode ser descrita pela equação:

$$E = \int_{t_1}^{t_2} C(t) . dt \quad (1)$$

onde E é a magnitude da exposição, C(t) é a concentração da exposição em função do tempo, e t é o tempo, sendo que $t_2 - t_1$ é a duração da exposição (ED) (USEPA, 1992).

3.1.1.2. Dose potencial

A dose é subdividida conceitualmente nos principais termos: dose aplicada, dose potencial e dose interna. A dose aplicada é a quantidade de substâncias químicas disponíveis na barreira de absorção do organismo (pele, pulmão, trato gastrointestinal). É bastante difícil mensurar a dose aplicada, visto que as barreiras de absorção são, na maioria, na parte interna do corpo humano. Assim, pode-se ter uma aproximação da dose aplicada através da dose potencial, que é a quantidade de substância ingerida, inalada ou aplicada sobre a pele (USEPA, 1992).

A dose potencial para inalação e ingestão é dada por:

$$D_{pot} = \int_{t_1}^{t_2} C(t) IR(t) dt \quad (2)$$

Sendo D_{pot} a dose potencial, $IR(t)$ a taxa de ingestão ou inalação, $t_2 - t_1$ a duração da exposição (ED). A equação da dose potencial para múltiplos eventos de exposição pode ser também expressa:

$$D_{pot} = \sum_i C_i \cdot IR_i \cdot ED_i \quad (3)$$

onde ED é a duração em anos da exposição para o evento i. Se C e IR puderem ser representados pela média, a equação (3) se torna:

$$D_{pot} = \bar{C} \cdot \overline{IR} \cdot ED \quad (4)$$

onde ED é a soma dos tempos de exposição, e $\overline{CIR}$ são a média dos parâmetros (USEPA, 1992)

A dose medida por unidade de tempo é a taxa de dose. Esta taxa não é necessariamente constante, visto que, por exemplo, a ingestão pode variar. Assim, utilizar a média da taxa da dose é muito útil para muitos estudos de avaliação de riscos. Para muitos efeitos não carcinogênicos a avaliação de riscos considera o período de tempo em que a exposição ocorreu, e se não há picos de exposição que podem levar a efeitos agudos, pode ser usada a dose média para o período de exposição, frequentemente dadas na forma de médias diárias de dose – *average daily doses* (ADD).

$$ADD_{pot} = [\bar{C} \cdot \overline{IR} \cdot ED] / [BW \cdot AT] \quad (5)$$

Onde ADD_{pot} é a média diária da dose potencial, BW é o peso corporal, e AT é o período de tempo sobre o qual foi calculada a média da dose (em dias) (USEPA, 1992).

Toda dose está associada a um peso corporal, portanto há diferenças se a exposição ocorreu durante a infância, por exemplo, onde o peso corporal é menor do que na fase adulta (USEPA, 1989).

Para efeito carcinogênico, onde a resposta biológica é descrita como probabilidade de câncer no período de vida, embora a exposição não ocorra inteiramente durante o período da vida, as doses são representadas como médias diárias ao longo da vida inteira – *lifetime average daily dose* (LADDs). A equação é similar à equação para efeito não carcinogênico (5), mas neste caso tem-se o LT, que é referente ao tempo de vida, ou *lifetime* (USEPA, 1992):

$$LADD_{pot} = [\bar{C} \cdot \bar{IR} \cdot ED] / [BW \cdot LT] \quad (6)$$

3.1.1.3. Dose dérmica absorvida

Ao se tratar de exposição dérmica, trabalha-se com o cálculo da dose dérmica absorvida, que é diferenciada para contato com solo e água. A equação geral para dose dérmica absorvida pode ser descrita:

$$ADD = \frac{[DA_{event} \cdot EV \cdot ED \cdot EF \cdot SA]}{[BW \cdot AT]} \quad (7)$$

Sendo que ADD refere-se à dose diária absorvida através da pele – *average daily dose* (mg/kg-dia), DA_{event} é a dose absorvida por evento (mg/cm²-evento), SA é a área da pele exposta (cm²), EV é a frequência do evento (eventos/dia), EF é a frequência da exposição (dias/ano), ED é a duração da exposição (anos), BW é o peso corporal e AT é a média de tempo (dias), sendo que para efeitos carcinogênicos considera-se o tempo de vida (70 anos x 365 dias), caso contrário considera-se apenas o período de exposição (EDx365 dias) (USEPA, 2004).

O DA_{event} é calculado separadamente para exposição via água e exposição ao solo. Em relação à exposição à **água** separa-se ainda entre substâncias orgânicas e inorgânicas. Para substâncias **inorgânicas** tem-se:

$$DA_{event} = K_p \cdot C_w \cdot t_{evento} \quad (8)$$

Onde K_p é o coeficiente de permeabilidade dérmica do composto na água (cm/hr), C_w é a concentração do químico na água (mg/cm³), e t_{evento} é a duração do evento (hr/evento) (USEPA, 2004).

O DA_{event} para substâncias **orgânicas** é calculado de acordo com a duração do evento em relação ao t^* , que é tempo necessário para alcançar a estabilidade (hr).

Assim, se $t_{evento} \leq t^*$ tem-se:

$$DA_{evento} = 2FA \cdot K_p \cdot C_w \sqrt{6\tau_{evento} \cdot t_{evento} / \pi} \quad (9)$$

Caso $t_{evento} > t^*$, então:

$$DA_{evento} = FA \cdot K_p \cdot C_w \left[\frac{t_{evento}}{1+B} + 2\tau_{evento} \left(\frac{1+3B+3B^2}{(1+B)^2} \right) \right] \quad (10)$$

de modo que FA é a fração de água absorvida (sem dimensão), τ_{evento} é uma propriedade inerente à substância química e refere-se ao tempo de atraso de absorção por evento (hr/evento), B é a razão do coeficiente de permeabilidade de um composto através do estrato córneo, a principal camada da pele que funciona como barreira, em relação ao coeficiente de permeabilidade através da epiderme viável (sem unidade de medida) (USEPA, 2004).

Em relação à exposição ao **solo**, a dose absorvida por evento pode ser calculada por:

$$DA_{evento} = C_{solo} \cdot CF \cdot AF \cdot ABS_d \quad (11)$$

Sendo que C_{solo} é a concentração do químico no solo (mg/kg), CF é um fator de conversão de unidades (10⁻⁶kg/mg), AF é o fator de aderência do solo à pele (mg/cm² -evento), e ABS_d é a fração de absorção pela pele (USEPA, 2004).

3.1.2. Seleção dos contaminantes de interesse.

Os pesticidas organoclorados são compostos derivados de petróleo cuja utilização está associada a controles de pragas na agricultura e vetores urbanos. Dentre os pesticidas organoclorados pode-se citar o DDT, BHC, aldrin e lindano (CETESB, 2009). Esta categoria de pesticidas foi largamente utilizada no período após a segunda Guerra Mundial para controle de vetores de doenças e pragas (WONG, *et al.*, 2005).

A maioria dos compostos organoclorados é hidrofóbica, e altamente solúvel em hidrocarbonetos e gorduras. A toxicidade crônica é a mais relevante devido à capacidade de se acumularem na cadeia alimentar e em tecidos biológicos (CETESB, 2009). Compostos organoclorados podem ser absorvidos no corpo humano, acumularem-se em tecido adiposo, leite materno e placenta (USEPA, 2005).

Alguns pesticidas organoclorados enquadram-se no grupo dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), devido a suas características de persistência, biocumulação, amplo transporte no ambiente e toxicidade (JONES e DE VOOGT, 1999). Estes pesticidas são resistentes à degradação fotolítica, biológica e química, ficando intactos no ambiente por muito tempo, e sendo transportados por longas distâncias (WONG, *et al.*, 2005).

A entrada de compostos organoclorados no meio ambiente ocorre principalmente através da aplicação de pesticidas em culturas agrícolas, disposição de resíduos em aterros, ou passivos gerados por indústrias que manipulam estes compostos. Eles podem estar presentes no ar, por aderirem à partículas de solo ou poeira, ou mesmo se dispersarem em forma gasosa, pois alguns são voláteis. Em ambientes aquáticos eles são adsorvidos por sedimentos e podem facilmente entrar na teia alimentar de peixes e mamíferos (CDC, 2009). Devido sua fácil adsorção em matéria mineral suspensa e colóides orgânicos, os compostos organoclorados movimentam-se facilmente em corpos d'água (CETESB, 2009).

Uma vez que alcancem o solo, seu transporte, degradação e transformação dependem das características físico-químicas do mesmo. Por exemplo, solos com

alto teor de matéria orgânica tendem a reter os pesticidas por mais tempo (ANDREA, 2004), além do fato de os pesticidas serem persistentes por conterem halogênios e/ou anéis aromáticos condensados (MOREIRA e CRUZ, 1996).

Solos contaminados com pesticidas organoclorados são, portanto, considerados uma importante e potencial fonte de contaminação para outros compartimentos ambientais e seres vivos (YANG, *et al.*, 2012). As evidências do impacto destes pesticidas organoclorados no ambiente, ecossistema e saúde humana começaram a ser observadas na década de 1950 (WONG, *et al.*, 2005).

Na China, durante muito tempo a principal rota de exposição humana a DDT e HCHs foi a alimentação, uma vez que o uso intensivo na agricultura ocorreu da década de 1960 a 1970. A presença destes compostos em alimentos reduziu-se drasticamente entre 1970 e 2000. Entretanto, amostras de tecido humano coletadas em 2000 e 2001 mostraram elevadas concentrações destes compostos na população chinesa, sugerindo um legado do uso intensivo destes pesticidas que pode durar muitas décadas e impactar a saúde da população (NAKATA, *et al.*, 2002).

Outro estudo no mesmo país encontrou evidências da presença de DDT no organismo mulheres jovens (leite materno, placenta e cabelo), ainda que tivesse sido banido há mais de 20 anos. As concentrações foram consideradas relativamente baixas, ao serem comparadas com os parâmetros internacionais, mas sugeriram o recente uso do pesticida (MAN, CHAN, *et al.*, 2014).

Compostos organoclorados foram encontrados em alimentos em um estudo no Paquistão, onde foi evidenciado risco a saúde humana considerável para consumo de cereais contaminados (MAHMOOD, *et al.*, 2014)

O uso no passado de pesticidas organoclorados no Egito para fins agrícolas acarretou a presença dos mesmos em sedimentos na costa do mar vermelho, exemplificando a capacidade de transporte e persistência dos compostos organoclorados. (EL NEMR, MONEER, *et al.*, 2013)

A propriedade de transporte e persistência também foi evidenciada através de um estudo na China, cuja presença de compostos organoclorados nos sedimentos do rio Huaihe foi atribuída ao uso de pesticidas no passado (SUN, *et al.*, 2010).

A capacidade de biocumulação e biomagnificação dos compostos organoclorados foi demonstrada em um estudo na costa oeste da Coreia. Foram estudadas as concentrações desses compostos nos sedimentos costeiros, e em frutos do mar (CHOI, YANG, *et al.*, 2014).

Com o objetivo de proteger a saúde humana e o meio ambiente dos POPs, 152 países assinaram o tratado internacional Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes em 2001. Entrando em vigor em 2004 este estabeleceu obrigações para que os países exerçam medidas para diminuir ou eliminar a produção, importação, exportação, disposição e uso de POPs, e assim reduzir a liberação dos mesmos no ambiente. A primeira lista de POPs continha doze compostos listados, dos quais nove são pesticidas organoclorados: aldrin, toxafeno, DDT, clordano, dieldrin, endrin, heptacloro, mirex e hexaclorobenzeno. Recentemente foram incluídos mais 9 POPs na lista, somando 21 (UNEP, 2010).

Atualmente a Convenção de Estocolmo conta com 152 países signatários (UNEP, 2010). O Brasil, signatário desde setembro de 2004, proíbe e restringe o uso de compostos organoclorados (BRASIL, 2005). A proibição da comercialização, uso e distribuição de produtos agrotóxicos organoclorados destinados à agropecuária foi feita em 1985, através da Portaria nº 329, de 02 de setembro de 1985. A exceção foi para o uso de formicidas à base de aldrin e dodecacloro; cupinicidas à base de aldrin para utilização no florestamento e reflorestamento; e uso em campanhas de saúde pública com o objetivo de combater vetores de agentes etiológicos de moléstias sendo ministrados pelos órgãos públicos competentes (BRASIL, 1985). As exceções foram ampliadas através da Portaria nº 153, de 07 de julho de 1988, que permite a comercialização de pesticidas organoclorados em caráter emergencial na agricultura, a critério da Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária; e a comercialização, uso e distribuição destinados exclusivamente para preservação de madeiras, em conformidade com as normas do Instituto de Desenvolvimento Florestal (BRASIL, 1988).

Nos Estados Unidos da América o cenário em relação aos pesticidas organoclorados é semelhante. Foram muito usados no passado para controle de pragas na agricultura e controle de vetores, e muitos deles foram banidos devido aos efeitos à saúde, ao ambiente e sua persistência no meio, por exemplo, DDT e clordano. Outros ainda são permitidos, mas com uso restrito, como o dicofol, lindano e endossulfano (USEPA, 2014a).

O banimento destes pesticidas nos Estados Unidos foi motivado também pelos diversos casos de intoxicação aguda gerando danos neurológicos, devido à ingestão dos pesticidas ou pelo uso em tratamento contra sarna e piolho (USEPA, 2013a). Os Estados Unidos são signatários da Convenção de Estocolmo desde 2001, mas ainda não ratificaram o texto do tratado proposto, e portanto oficialmente ações específicas não entraram em vigor (CONVENTION, 2016). Ainda assim, estabeleceram valores de referência para níveis de compostos organoclorados considerados toleráveis em alimentos, local de trabalho e meio ambiente, além de terem banido o uso da grande maioria (CDC, 2009).

Ainda que muitos países sejam signatários da Convenção de Estocolmo e tenham banido os compostos organoclorados, o uso passado desses pesticidas reflete-se hoje em concentrações remanescentes no solo, água e alimentos. Alguns autores concluíram ainda que há evidências do uso recente de pesticidas organoclorados, conforme demonstrado a seguir.

Na Ásia foi avaliada a presença de pesticidas em alimentos, e foi encontrada elevada concentração de p,p'-DDT na carne e em peixes de países do sul (exceto Japão e Coreia). Os resultados sugeriram o uso recente destes pesticidas (KANNAN, TANABE, *et al.*, 1997)

Mahmood *et al* (2014) trazem evidências de que, embora o Paquistão seja signatário da Convenção desde 2001 e tenha ratificado a mesma em 2008 com programas e legislações específicas sobre o tema, é possível encontrar vestígios dos compostos organoclorados em alguns solos e alguns tipos de alimentos, mostrando a persistência dessas substâncias no ambiente. Os autores destacam ainda que além do legado do uso passado desses pesticidas, as concentrações encontradas no meio ambiente são também fruto do uso atual, incentivado por

questões econômicas e pela facilidade de mercado (MAHMOOD, MALIK, *et al.*, 2014)

A Índia é um dos países que ainda utiliza e exporta pesticidas organoclorados. Um estudo em áreas agrícolas encontrou a presença desses pesticidas em água superficial e água subterrânea (SUMMAIYA, NOOR, *et al.*, 2011)

Foram avaliados sedimentos em Hangzhou, China, e observou-se que estratos mais profundos continham mais compostos organoclorados, sugerindo um decrescimento de concentração a partir do seu banimento no país (WU *et al.*, 2012).

Ainda na China foi avaliada a qualidade dos sedimentos de quatro rios localizados na área de Lake Linhaum quanto a presença de compostos organoclorados e outras substâncias. As concentrações encontradas sugeriram o uso recente de DDT e lindano. Oferecem risco baixo à saúde humana e aos ecossistemas, mas seria necessário continuar o monitoramento a fim de verificar se a concentração se mantém em níveis seguros (XUAN *et al.*, 2011)

O uso do DDT foi banido no Egito em 1988, e em 2013 ainda foram encontradas concentrações deste composto organoclorado no solo (EL NEMR, MONEER, *et al.*, 2013).

No Cambódia foi avaliada a presença de compostos organoclorados nos alimentos consumidos pela população. Foram encontradas concentrações significativas, mais elevadas que de outros países em desenvolvimento. Neste país ainda há uso de alguns pesticidas organoclorados para algumas funções; o país começou a colocar em prática ações da Convenção de Estocolmo muito recentemente, em 2006 (WANG, STHIANNOPKAO, *et al.*, 2011).

Amostras de sedimento de um estuário em Sado, Portugal, revelaram a presença de DDT, mas sua concentração e localização sugerem que há muito tempo tal pesticida não é utilizado, o que vai de acordo com o banimento imposto pela União Europeia (PINTO, COSTA, *et al.*, 2014).

3.1.3. Avaliação dose resposta

A avaliação dose-resposta é o processo onde é caracterizada a relação entre a dose recebida e o efeito adverso a saúde, ou a incidência do mesmo na população exposta. São considerados idade, sexo, peso corporal, estilo de vida e outros aspectos que podem influenciar. Estudos epidemiológicos permitem inferir a dose-resposta, mas geralmente são necessárias extrapolações das grandes doses testadas em estudos controlados para pequenas doses na população. Muitas vezes não se tem disponíveis estudos realizados em humanos, assim são feitas extrapolações de estudos realizados em animais. Tais extrapolações geram incertezas nos estudos (NRC, 1983).

Na avaliação dose-resposta são considerados os efeitos à saúde com limiar de dose e os efeitos sem limiar de dose. Os efeitos com limiar são aqueles para os quais é considerado que há um intervalo de valores de dose partindo do zero onde não são observados efeitos adversos à saúde. Este é o caso dos efeitos não carcinogênicos ou também chamados de efeitos sistêmicos (SWARTJES, *et al.*, 2012). Por exemplo há fortes evidências de que PCBs possuem efeitos tóxicos aos sistemas imunológico, reprodutivo, nervoso e endócrino (USEPA, 2013). Uma curva dose-resposta para efeitos com limiar de dose é ilustrada na figura 1:

Figura 1- Curva dose-resposta para efeitos com limiar de dose

Extraído de: HEALTH CANADA, 2010.

Para determinar a dose limiar identifica-se a dose mais elevada a qual não são observados efeitos à saúde durante os testes, o NOAEL (*no observable adverse effects level*), e também a dose mais baixa a qual ainda são observados efeitos à saúde, o LOAEL (*lowest observed adverse effect level*). A dose limiar geralmente se enquadra entre o NOAEL e o LOAEL (HEALTH CANADA, 2010).

Para serem mais conservativos, os estudos de risco não se baseiam na dose limiar, mas sim na dose de referência (Rfd). Esta é uma estimativa para a qual uma população exposta diariamente por um período curto (duas semanas a 7 anos) não são observados efeitos adversos à saúde (USEPA, 1989).

Os efeitos sem limiar são aqueles para os quais se considera que toda dose está associada a um incremento de risco. O efeito sem limiar mais importante em avaliação de riscos é o câncer (SWARTJES, *et al.*, 2012). A figura 2 exemplifica uma curva dose-resposta para efeitos sem limiar de dose:

Figura 2 – Curva dose-resposta para efeitos sem limiar de dose

Extraído de: HEALTH CANADA, 2010.

A partir da curva dose-resposta infere-se o fator de carcinogenicidade, ou *slope factor*, que é a medida de probabilidade de resposta de um indivíduo desenvolver câncer como resultado de uma exposição durante o tempo de vida por uma determinada substância (USEPA, 1989).

Algumas substâncias podem apresentar ambos os efeitos. Para a determinação dos efeitos associados a cada substância, uma análise do peso das evidências é fundamental e isto é realizado por agências internacionais específicas. Em relação à carcinogenicidade para seres humanos, as mais importantes são *International Agency for Research on Cancer* (IARC) e a USEPA.

A classificação da IARC considera 5 grupos (IARC, 2006):

- Grupo 1 – o agente é carcinogênico a humanos. Quando há suficientes evidências de carcinogenicidade em humanos, as substâncias são alocadas neste grupo.

- Grupo 2A – o agente é provavelmente carcinogênico a humanos. Os agentes químicos apresentam suficientes evidências de carcinogenicidade em animais, porém limitadas evidências de carcinogenicidade em humanos.
- Grupo 2B – o agente é possivelmente carcinogênico a humanos. Há evidências limitadas de carcinogenicidade em humanos e insuficientes em animais para as substâncias deste grupo.
- Grupo 3 – o agente não é classificado como carcinogênico a humanos. As evidências de carcinogenicidade em humanos e animais são consideradas insuficientes.
- Grupo 4 – o agente provavelmente não é carcinogênico a humanos. Há evidências em humanos e animais que sugerem que os agentes químicos não provocam câncer.

A USEPA (1996) apresenta uma classificação com algumas diferenças, como segue:

- Grupo A – carcinogênico a humanos. Há suficientes dados de estudos epidemiológicos demonstrando associação positiva a câncer.
- Grupo B1 – provavelmente carcinogênico a humanos. Há suficientes evidências de carcinogenicidade em animais, mas evidências limitadas de carcinogenicidade em estudos epidemiológicos.
- Grupo B2 - provavelmente carcinogênico a humanos. Existem suficientes evidências de carcinogenicidade em animais.
- Grupo C – possivelmente carcinogênico a humanos. Constam limitadas evidências em animais e ausência de evidências em humanos.
- Grupo D – Não classificado como carcinogênico a humanos. Agentes químicos com insuficientes evidências de carcinogenicidade em humanos e animais.
- Grupo E – evidência de não carcinogenicidade a humanos. Tais evidências tem que ser demonstradas em testes em animais e estudos epidemiológicos.

A exposição aos pesticidas organoclorados ocorre em geral através da alimentação, principalmente produtos de origem animal ricos em gordura, que é onde estes compostos se acumulam preferencialmente. Bebês podem ser expostos através do leite materno, e fetos através da placenta durante a gestação. A exposição ocupacional pode ocorrer com trabalhadores de indústrias de pesticidas ou agricultores durante a aplicação destes químicos na lavoura (CDC, 2009).

A exposição humana a contaminantes presentes no solo pode ocorrer por contato direto com o solo (ingestão, inalação ou absorção dérmica), ou indireto, por ingestão de água (água superficial ou subterrânea), ingestão de alimentos e inalação de substâncias ou partículas presentes no ar ambiente (ABRHANS, 2002).

Compostos organoclorados podem ser absorvidos no corpo humano, de modo geral, pelo sistema gastrointestinal, pulmão e pele. O hexaclorocicloexano, lindano e os ciclodianos (aldrin, dieldrin, endrin, clordano, heptaclor) são facilmente absorvidos pela pele, enquanto o DDT, dicofol, metoxicloro, toxafeno e mirex não. Os pesticidas aplicados por aerossol ou aderidos em partículas de poeira ou solo podem atingir as vias aéreas e ir para os pulmões, ou ficar retido na mucosa e ser engolido, possibilitando a absorção pelo sistema digestivo (USEPA, 2013a).

A exposição aguda a organoclorados está associada a diversos efeitos, dentre eles danos no sistema nervoso central. O cérebro é induzido à hiperatividade, o que pode levar a ataxia, hiperreflexia, parestesia, tremores e até convulsões, que podem levar a óbito por interferência nas trocas gasosas nos pulmões. Compostos como DDT e metoxicloro estão associados a efeitos mais leves no corpo humano, o oposto dos ciclodianos, mirex e lindano (USEPA, 2013a).

Em um estudo de coorte de 5 anos realizado em Iowa e Carolina do Norte, como parte do *Agriculture Health Study*, com trabalhadores rurais com licença para aplicar pesticidas, foram relatados uma série de sintomas que foram associados a exposição a alguns tipos de pesticidas, dentre eles, organoclorados. Os sintomas foram dor de cabeça, fadiga, insônia, irritabilidade, tontura, depressão e dormência nos pés e mãos (KAMEL, ENGEL, *et al.*, 2005)

Elevadas concentrações de organoclorados nos tecidos podem ocasionar efeitos como irritação do miocárdio, o que pode levar à arritmia cardíaca. Também é esperada indução enzimática no fígado, decorrente de exposição contínua a alguns compostos como DDT, DDE e ciclodianos (USEPA, 2013a).

A ingestão de hexaclorobenzeno tem sido associada a problemas dérmicos, como a porfiria cutânea tardia, que é caracterizada pela formação de bolhas na pele e hipersensibilidade ao sol. Anemias tem sido associadas à exposição a lindano e clordano (USEPA, 2013a).

A exposição crônica a compostos organoclorados está fortemente associada a problemas neurológicos, de desenvolvimento, no sistema endócrino, sistema nervoso e também câncer (USEPA, 2013a).

Vários estudos relacionam a exposição crônica a determinados compostos organoclorados a alguns tipos de câncer. Um estudo de caso e controle realizado com trabalhadores rurais na Espanha avaliou a ocorrência de câncer e a exposição a pesticidas organoclorados, dentre eles o lindano, endossulfano e acaricida dicofol. Os resultados mostraram *odds ratio* sugerindo associação positiva (ALGUACIL, *et al.*, 2000).

Um estudo caso-controle realizado em cinco áreas rurais Itália entre 1990 e 1992 encontrou associação positiva entre trabalhadores rurais expostos a pesticidas organoclorados e ocorrência de câncer de próstata (SETTIMI, MASINA, *et al.*, 2003).

O estudo de coorte do *Agriculture Health Study*, realizado nos Estados Unidos da América, encontrou associação positiva para câncer de tireoide em esposas de trabalhadores rurais. Foram encontradas associações para hipotireoidismo em relação à exposição a pesticidas organoclorados como aldrin, DDT, heptacloro, lindano e clordano, porém só foi encontrada significância estatística em relação ao clordano (GOLDNER, SANDLER, *et al.*, 2010)

Um estudo ecológico realizado em 11 estados brasileiros na década de 1980 e 1990 em áreas rurais com intensa atividade agrícola encontrou um coeficiente de correlação de Pearson de força moderada a alta no que se refere ao uso de

pesticidas e mortalidade por câncer de mama, mortalidade por câncer de ovário, mortalidade por câncer de próstata, morbidade por câncer de testículo, e alteração na taxa de espermograma (KOIFMAN *et al.*, 2002).

A associação entre exposição ambiental e incidência de câncer de mama foi evidenciada em um estudo de caso-controle realizado em Bogotá, Colômbia. O estudo foi motivado pelo fato terem sido encontradas quantidades significativas de DDT e DDE em peixes e outros animais, água e alguns alimentos, em 1992, ainda que seu uso tenha sido proibido na agricultura em 1986 (OLAYA-CONTRERAS, RODRÍGUEZ-VILLAMIL, *et al.*, 1998).

Alguns compostos organoclorados são considerados interferentes endócrinos, ou seja, alteram a função do sistema endócrino e por conta disso podem causar danos à saúde do organismo (USEPA, 1998). Os organoclorados podem interagir com receptores endócrinos, principalmente receptores de estrogênio e androgênio. Alterações de funções do sistema endócrino foram evidenciadas em alguns estudos *in vitro* e em animais (USEPA, 2013a)

Em 2009, a *Endocrine Society* concluiu que há evidências suficientes para afirmar que interferentes endócrinos podem alterar a morfogênese mamária, o que pode propiciar o desenvolvimento de câncer (DIAMANTI-KANDARAKIS, BOURGUIGNON, *et al.*, 2009).

A exposição ao DDT tem sido associada a um risco maior de câncer de mama em mulheres, devido à sua interferência nos receptores de estrogênio (JAGA, 2002). Estudos epidemiológicos não conseguiram demonstrar tal associação, porém estudos que analisaram a biologia molecular do DDT e a resposta que provoca nas células humanas apresentaram forte evidência de associação ao câncer de mama (DEES, *et al.*, 1997).

Existem ainda algumas evidências quanto à genotoxicidade de alguns compostos organoclorados. Um estudo em uma área de estuário considerada moderadamente contaminada com uma mistura de substâncias organocloradas investigou os efeitos genotóxicos das mesmas. Foram coletadas amostras de sedimentos e realizados testes *in vitro* com células humanas, e os resultados

sugeriram efeitos deletérios às células, indicando genotoxicidade significativa. Os resultados desse estudo foram de encontro com outro estudo realizado na mesma área e que identificou genotoxicidade em peixes (PINTO, COSTA, *et al.*, 2014).

Uma coorte realizada em *Massachussetts* encontrou associação positiva entre exposição de mulheres em período pré-natal e elevadas taxas de crianças com déficit de atenção em idade escolar (SAGIV, THURSTON, *et al.*, 2009).

3.1.4. Cálculo do risco e quociente de perigo

Para os efeitos com limiar de dose, ou seja, efeitos não carcinogênicos ou efeitos sistêmicos, a avaliação do risco é realizada a partir da comparação da dose a qual a população está exposta com um valor de referência (RfD), sendo que se o produto da divisão da dose pela RfD for superior a 1, significa que efeitos adversos significativos à saúde podem ser observados. Caso o resultado seja inferior a 1, considera-se que é pouco provável observar efeitos adversos significativos à saúde decorrente desta exposição. A razão entre a dose estimada e o valor de referência é denominada de Quociente de Perigo (“HQ”, sigla em inglês).

$$HQ = \frac{ADD_{pot}}{R_f D} \quad (12)$$

Caso se esteja analisando mais de uma substância é possível somar os HQs quando diferentes contaminantes estão associados ao mesmo tipo de desfecho de saúde. Do contrário, recomenda-se calcular os valores HQs individualmente para cada contaminante (NARDOCCI, 2010).

Para efeitos carcinogênicos, deve-se multiplicar a dose estimada pelo fator de carcinogenicidade, ou *slope factor*, e então se tem o incremento de risco de câncer na população exposta (NARDOCCI, 2010).

$$Risco = LADD_{pot} . SF \quad (13)$$

No caso de risco por contato dérmico, deve-se dividir o *slope factor* pela Fração de Absorção pelo Trato Gastrointestinal, que é inerente a cada substância (ABSGi) (USEPA, 2004).

O cálculo do incremento de risco de câncer no tempo de vida tem como resultado um valor de probabilidade de câncer, permitindo a comparação com valores de risco considerados toleráveis (SWARTJES, 2015).

A decisão sobre o valor tolerável é política e tem variado entre os países, usualmente entre um valor máximo de 1×10^{-4} e valores menores que 1×10^{-6} (SWARTJES, 2015).

Na Holanda considera-se como 1×10^{-6} como valor máximo tolerável para áreas contaminadas, ou seja, é considerado seguro o uso da área (inclusive como área residencial), e o valor de 1×10^{-4} é considerado o valor de intervenção ou seja, que a área está contaminada e que medidas de remediação são necessárias (SWARTJES, *et al.*, 2012).

Recentemente a USEPA (2005) tem recomendado para substâncias mutagênicas a introdução de um fator de ajuste dependente para idade (ADAF – *Age-dependent adjustment factors*). Esse fator de ajuste se propõe a corrigir o fator de carcinogenicidade de modo a atribuir pesos diferentes às faixas etárias, considerando que a exposição a substâncias mutagênicas em idades mais precoces envolve riscos mais elevados do que na fase adulta.

A mutagenicidade é uma propriedade inerente a algumas substâncias e compostos químicos que se refere à capacidade de induzir mutação genética na célula. Tal mutação pode ocorrer no núcleo de uma célula somática ou germinativa (reprodutiva) (USEPA, 1989).

Desta forma, no cálculo do incremento de risco de câncer inclui-se o ADAF como multiplicador, de acordo com as faixas etárias (USEPA, 2005):

- Exposições antes de 2 anos de idade: multiplicar por fator de ajuste dependente de idade 10 (ADAF=10);

- Exposições entre 2 e 16 anos de idade: multiplicar por fator de ajuste dependente de idade 3 (ADAF=3);
- Exposições após 16 anos de idade: não multiplicar por fator de ajuste dependente de idade (ADAF=1).

Aspectos importantes associados à avaliação de riscos são a variabilidade e a incerteza. A variabilidade refere-se às diferenças encontradas em indivíduos de uma população, que são inerentes a fatores fisiológicos, e às diferenças na distribuição dos contaminantes do meio (NIKOLAIDIS, *et al.*, 2013). Comumente a variabilidade é expressa através de termos estatísticos, como variância e desvio padrão, e pode ser bem caracterizada, permitindo a identificação da heterogeneidade da exposição (USEPA, 2014b).

Em contrapartida a incerteza, que pode ser tanto quantitativa como qualitativa, refere-se à lacuna de dados ou a incompreensão do contexto, podendo ser resultado de análises incompletas, erros de agregação, erros de julgamento, erros de amostragem, limitação dos modelos utilizados, entre outros. A incerteza pode ser reduzida com mais dados ou dados melhores (USEPA, 2014b).

3.1.5. Avaliação determinística e probabilística de exposição e riscos

Para a avaliação de riscos são possíveis dois tipos de abordagens: a determinística e a probabilística. A avaliação determinística é frequentemente utilizada na avaliação de riscos. Caracteriza-se por usar valores na equação de exposição, e tem como resultado um valor pontual da exposição. Esta abordagem não considera a variabilidade e incertezas envolvidas. Suas vantagens são, principalmente, de cunho econômico (pois são necessários menos dados, *softwares* simples, menos tempo de trabalho, equipe de trabalho menor, etc.) e a baixa complexidade. (USEPA, 2014b).

A avaliação probabilística é considerada mais complexa, pois usa como valores de entrada uma distribuição de dados, e não um único valor, onde múltiplos pontos são sorteados para cada parâmetro. Segue-se uma sequência de simulações

e esse processo gera como resultado uma distribuição de potenciais valores de exposição e de riscos (MORISSET, *et al.*, 2013; USEPA, 2014b).

Para caracterizar a variabilidade e incerteza, a avaliação probabilística sorteia valores de uma de uma distribuição indicada para serem inseridas na equação de exposição, as quais são independentes, tais como peso corporal e frequência de exposição. Tais variáveis são expressas como distribuições de probabilidades, representando a variabilidade dentro da população estudada. Cada iteração (repetição) representa a possível combinação de valores de entrada, e gera como resultado a possível estimativa da exposição (USEPA, 2014b).

Esta abordagem é capaz de integrar parâmetros de incerteza e a variabilidade inerente, por exemplo, a heterogeneidade da população exposta (devido a questões fisiológicas), e a diferença da distribuição da contaminação no espaço de estudo (NIKOLAIDIS, *et al.*, 2013; USEPA, 2001). A avaliação probabilística, devido à sua complexidade, é mais frequentemente utilizada em análises mais complexas, que envolvem maiores valores de riscos e que o custo de remediação é mais elevado (USEPA, 2014b).

A avaliação probabilística permite ao assessor gerar estimativas de exposição de acordo com os percentis, sendo que para ser mais protetivo em relação à saúde deve-se trabalhar com as estimativas de mais conservadoras, ou seja, os mais altos percentis (por exemplo de 99 a 99,9%), os quais representam os piores casos de exposição e que tem mais incertezas associadas (USEPA, 2014c).

A avaliação probabilística tem custos mais elevados e está associada à necessidade de um conjunto grande de dados do monitoramento do compartimento ambiental estudado; de uma equipe qualificada; de *softwares* específicos; e de maior tempo para que seja realizada (USEPA, 1997).

Por estes motivos há situações em que esta abordagem é mais indicada, por exemplo, quando os resultados da abordagem determinística indicam riscos à saúde não toleráveis; o custo da intervenção em relação à contaminação e exposição é muito elevado; quando as incertezas são elevadas. Porém não é indicada quando a abordagem determinística utilizando o pior cenário apresenta risco muito baixo, ou o

custo de intervenção é mais baixo que o custo de uma avaliação de riscos pela abordagem probabilística; quando há urgência de intervenção; quando as probabilidades são muito incertas ou quando as incertezas e variabilidades não são relevantes (USEPA, 1997). Uma avaliação determinística quase sempre é o passo inicial para uma avaliação de riscos, inclusive quando já se tem planejado realizar uma avaliação probabilística (HEALTH CANADA, 2010).

O método mais usual para realizar a avaliação probabilística é o Método de Monte Carlo (MORISSET, RAMIREZ-MARTINEZ, *et al.*, 2013). Seu principal objetivo é caracterizar quantitativamente a variabilidade e incerteza (USEPA, 1997). Este método realiza amostragens aleatórias da distribuição da probabilidade para cada variável, através de programas computacionais. Tal processo é repetido um grande número de vezes, e cada iteração produz uma única estimativa de risco. O resultado das diversas iterações define a probabilidade da distribuição do risco, que pode ser representado em um histograma (HEALTH CANADA, 2010). As simulações Monte Carlo proporcionam uma distribuição mais realista dos dados, inclusive para os valores mais críticos (SWARTJES, 2015). Há disponíveis softwares comerciais que realizam as interações através do Método Monte Carlo, como o Crystal Ball®, Model Risk® e o @Risk® (HEALTH CANADA, 2010). Um esquema da simulação Monte Carlo é apresentado na figura 3:

Figura 3 - Esquema ilustrativo do Método de Monte Carlo

Adaptado de: USEPA, 2013.

A simulação pode ser feita considerando todos os dados de entrada na mesma iteração e o resultado será uma distribuição de probabilidades que caracterize a variabilidade ou incerteza dentro de uma população. De acordo com o *Health Canada* é possível tratar simultaneamente a variabilidade e incerteza em uma simulação, a qual permite diferenciar dois conjuntos de dados. A iteração é executada em *loops* aninhados, ocorrendo uma simulação interna e outra externa, sendo representadas a variabilidade e incerteza, respectivamente. Este tipo de avaliação é mais empregado em estudos mais refinados (HEALTH CANADA, 2010).

A principal vantagem do método de Monte Carlo é que sua aplicabilidade é bastante genérica. Ele aceita qualquer forma de distribuição de entrada, não oferece restrições à natureza da relação entre os dados de entrada e saída, e seu manuseio no computador é relativamente fácil. Algumas desvantagens podem também ser destacadas, tais como a necessidade de uma distribuição de dados confiáveis; a necessidade de realizar todo o cálculo novamente caso seja alterada a distribuição mesmo que de um único valor; a dificuldade de se avaliar a sensibilidade dos resultados em relação às distribuições de entrada (USEPA, 1992).

Muitos estudos envolvendo abordagem probabilística em avaliações de riscos à saúde têm sido conduzidos como uma forma de verificar se cenários foram bem desenhados, exposições não foram negligenciadas e o risco foi bem retratado, e alertando para medidas de gestão necessárias quando os resultados apontam necessidade.

Um estudo realizado na França com crianças expostas a mercúrio foi conduzido utilizando a metodologia da USEPA e também abordagem probabilística. Tal estudo mostrou que a exposição ao mercúrio elementar por inalação (ambientes internos) e ao metilmercúrio por ingestão (peixe e leite materno) resultou em incremento de risco considerável. Ficou evidenciada a importância de se considerar a presença do mercúrio em outros compartimentos, como leite materno, ar e poeira em ambiente interno, e o nível de metilmercúrio em alimentos que não apenas frutos do mar (MORISSET, *et al.*, 2013).

Um estudo desenvolvido no sul da Itália verificou elevada concentração de HPAs no solo e a área só poderia ser considerada inapropriada para uso residencial

caso um estudo de riscos apontasse tal evidência. Utilizou-se o método da USEPA e considerações do *Health Canada* para um cenário de exposição no tempo de vida considerando ingestão direta de solo, absorção dérmica e inalação de poeira. Foi encontrado um incremento de risco de câncer maior que 10^{-5} para crianças e adultos, portanto não tolerável à saúde humana de acordo com o *Health Canada* (ALBANESE, *et al.*, 2014)

Na Grécia foi realizado um estudo da exposição ao solo contaminado por chumbo e arsênio, devido, principalmente, à presença de uma mina abandonada. Foi utilizada a simulação Monte Carlo e calculou-se o incremento de risco para câncer e o quociente de perigo para efeitos não carcinogênicos. O incremento de risco de câncer excedeu o valor tolerável 8,73 vezes em um ponto, e 2,15 vezes em outro. O risco de efeitos não carcinogênicos foi relevante na área de rejeito para o percentil 75%, e na área de flotação para o percentil 99%. Indicou-se que há um risco inaceitável em termos de saúde pública, sendo necessária a remediação da área (NIKOLAIDIS, *et al.*, 2013).

Outro estudo, realizado no Paquistão, seguindo a metodologia da USEPA para analisar riscos em relação a solo contaminado por pesticidas organoclorados, verificou que os moradores da vizinhança da área contaminada apresentavam maior risco de câncer que o esperado para uma área não contaminada (SULTANA, *et al.*, 2014).

Uma avaliação de riscos realizada em área urbana contaminada por metais pesados na cidade de Grugliasco, na Itália, encontrou como resultado um baixo risco à saúde da população devido ao uso da terra. A exceção foi para o cenário de ingestão de solo por crianças para um local onde havia um *playground* (POGGIO e VRSCAJ, 2009).

Em Pequim, China, uma avaliação de riscos à saúde da população devido à presença de hexaclorocicloexano (HCH), pesticida organoclorado, no solo urbano, encontrou valores de risco considerados toleráveis. Foram utilizadas as recomendações da USEPA e a análise de Monte Carlo (YANG, XIA e HU, 2012).

Foi realizada a amostragem de águas de 6 rios e 10 lagos no norte da Grécia, investigando a presença de 147 tipos pesticidas. Verificou-se que a concentração de alguns pesticidas excediam os limites considerados seguros à saúde humana. Uma avaliação probabilística de riscos à saúde demonstrou que o risco carcinogênico foi superior ao considerado tolerável pela USEPA em relação ao a-HCH (adultos e crianças), e alaclor e antrazina (apenas crianças) (PAPADAKIS, VRYZAS, *et al.*, 2015).

Uma avaliação de risco realizado no Cambódia, seguindo o método da USEPA, avaliou a ingestão de alimentos. Eles verificaram que a base de alimentação da população continha elevada concentração de compostos organoclorados, principalmente DDT, e que os alimentos mais contaminados seriam os de origem animal (carne, peixes, frutos do mar, etc.). Foi encontrado elevado risco de câncer no período de vida, superior a 10^{-6} (WANG, STHIANNOPKAO, *et al.*, 2011).

Foi realizada uma avaliação de riscos, seguindo as recomendações da USEPA, considerando a ingestão de água subterrânea em Laos. Foram coletadas amostras da água e as análises revelaram elevadas concentrações de bário e arsênio. O incremento de risco carcinogênico encontrado foi considerado elevado, variando entre 2 e 3×10^{-5} (CHANPIWAT, LEE, *et al.*, 2014).

Um estudo probabilístico de riscos foi conduzido em Bangladesh, Índia, a fim de investigar o incremento de risco carcinogênico devido à ingestão de água subterrânea. Foi encontrada concentração de arsênio mais elevada do que a recomendada pela OMS. O risco calculado foi de 540 a 1.740 vezes superior ao valor tolerável de 10^{-5} devido ao consumo de água contaminada por arsênio. Os resultados sugeriram a necessidade de tratamento da água subterrânea para consumo humano, e testes periódicos para verificar a qualidade da mesma (RAHMAN *et al.*, 2015).

Uma avaliação de riscos foi realizada para a água subterrânea de Punjab, Paquistão, única fonte de água para abastecimento público na localidade. Amostras revelaram elevada concentração de arsênio, e o incremento de risco de câncer foi de 46 a 600 vezes mais alto que o tolerável, no caso 10^{-6} . Recomendaram-se

intervenções na área por parte do governo a fim de proteger a saúde da população exposta (SHAKOOR, NIAZI, *et al.*, 2015).

Uma área urbana contaminada com compostos organoclorados foi avaliada em Beijing, China. A população residencial estaria exposta ao solo contaminado, e a avaliação de riscos encontrou um incremento de risco de câncer superior a 10^{-6} , e foi considerado não tolerável (YANG, WANG, *et al.*, 2008).

A contaminação do solo em áreas urbanas é mais comum devido à presença de atividades antrópicas como fonte de contaminação, tais como indústrias, postos de gasolina, depósitos de resíduos, dentre outras. O motivo de preocupação é que o meio urbano é densamente ocupado e segue uma tendência de aumento de população (SWARTJES, 2015).

A contaminação do solo geralmente está associada à contaminação da água subterrânea, e comumente contém uma mistura de contaminantes, ocasionando a exposição de uma população a uma diversidade de agentes químicos (SWARTJES, 2015).

Um amplo estudo realizado na Europa para avaliar quais os caminhos mais contribuíam para a exposição total em áreas contaminadas indicou a ingestão de solo, consumo de vegetais produzidos em casa, a inalação de vapores em ambientes internos e consumo de água subterrânea como mais significativos (CARLON, 2007).

Na Holanda, Swartjes (2015) apontou como mais relevantes a ingestão de solo, a ingestão de vegetais e a inalação de ar em ambientes internos. Ressaltou também que a importância dos caminhos pode variar dependendo do local.

A presença de áreas contaminadas tem sido evidenciada em muitos estudos realizados em diversos países, abordando as fontes de contaminação, os riscos à saúde humana e o gerenciamento dessas áreas. No Sul da Itália um estudo investigou o solo da região e encontrou elevados níveis de concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). A contaminação foi atribuída a

atividades antrópicas, como a queima de biomassa, indústrias e tráfego intenso de veículos (ALBANESE *et al.*, 2014).

Solos urbanos com diferentes usos e ocupações foram estudados em Bangladesh, com foco de investigação em elementos traço (Cr, Ni, Cu, As, Cd e Pb). Os solos foram considerados severamente poluídos por, principalmente, As, Cd e Pb, e as áreas mais contaminadas foram uma oficina de metais, estação de trem, depósito de resíduos e estação de petróleo. Foi evidenciado um potencial risco ecológico e para a saúde da população residente (ISLAM, *et al.*, 2015).

Uma área industrial foi objeto de investigação em Tianjin, China. Foram encontrados metais no solo, e a contaminação foi atribuída a poluição veicular, industrial, resíduos sólidos, lodo de esgoto, e queima de carvão. Foi observado que há risco para a saúde da população residente (ZHAO, XU, *et al.*, 2014).

Foi verificada na costa do mar vermelho, Egito, a contaminação do solo. A presença de pesticidas organoclorados e PCBs foram atribuídas às fontes antropogênicas (EL NEMR, *et al.*, 2013).

Nos Estados Unidos, desde 1980, a gestão das áreas contaminadas é definida pelo programa CERCLA – *Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act* – também conhecido como programa *Superfund*. Esta lei criou uma taxa obrigatória para indústrias químicas e petrolíferas permitindo fazer um fundo de reserva cujo objetivo seria proteger a saúde da população nos casos de contaminação. Este fundo é comumente utilizado para descontaminar áreas abandonadas e com um passivo ambiental, ou áreas com resíduos perigosos (USEPA, 1989).

Em São Paulo a CETESB estabeleceu valores orientadores de concentrações de substâncias no solo e água subterrânea a fim de proteger a qualidade desses recursos (CETESB, 2001). A primeira lista com os valores orientadores foi publicada em 2001 com 37 substâncias. Sua versão mais recente, produto das periódicas revisões, foi publicada em 2014 constando 85 substâncias. (SÃO PAULO, 2014).

Conforme a lei Estadual 13.577 de 08 julho 2009, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção e qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, são classificados os valores orientadores em três grupos como um instrumento para a proteção do solo e água subterrânea ou o gerenciamento destes recursos quando contaminados (SÃO PAULO, 2009):

- Valor de referência de qualidade: concentração de substância que caracteriza um solo como limpo ou a água em seu padrão natural (é, portanto o valor mais restritivo dentre as três categorias);
- Valor de prevenção: concentração de substância acima da qual pode comprometer a qualidade do solo ou água;
- Valor de intervenção: concentração de substância no solo ou água acima da qual que oferecem riscos à saúde humana. Uma área cuja concentração de substâncias nessa categoria é considerada contaminada (SÃO PAULO, 2009).

A resolução CONAMA 420 publicada em 30 de dezembro 2009, que trata de áreas contaminadas, adota essas mesmas categorias de classificação. Esta resolução, além de estabelecer os critérios orientadores de qualidade do solo, dispõe de diretrizes para o gerenciamento de áreas contaminadas (BRASIL, 2009).

3.2. Vila carioca: histórico, contaminação e substâncias.

Vila Carioca é um bairro localizado no distrito do Ipiranga, na cidade de São Paulo. Desde seu início, se caracterizou por uma vocação industrial, pois as terras eram inférteis e possuíam baixo valor econômico. Esse processo teve início em meados do século XX, e a área, que era afastada do centro urbano, aos poucos foi se adensando em indústrias e conseqüentemente em população (VALENTIM, 2005).

A relação de áreas contaminadas publicada pela CETESB referente ao ano de 2014 relata que em Vila Carioca constam 12 áreas contaminadas (ou em processo de remediação, monitoramento ou reutilização), e os responsáveis pela contaminação seriam 11 empresas sendo algumas indústrias, postos de gasolinas ou do comércio (CETESB, 2015).

Uma dessas empresas é uma produtora de pesticidas organoclorados, que se estabeleceu em Vila Carioca na década de 1940. Suas principais atividades consistiam na formulação de produtos agroquímicos clorados e detergentes industriais, com a manipulação de produtos petroquímicos (CVS, 2003).

Em 1993 houve uma denúncia contra a empresa alegando contaminação da área devido à prática contínua de enterramento dos resíduos resultantes da limpeza dos tanques de armazenamento de combustível no solo da empresa. Tal denúncia motivou um Inquérito Civil por parte do Ministério Público, com o objetivo de averiguar a contaminação ambiental. A CESTESB exigiu um estudo detalhado por parte da empresa (VALENTIM, 2005), e as investigações ambientais iniciadas desde então encontraram no solo e água subterrânea compostos organoclorados, principalmente, destacando-se o pesticida aldrin (SÃO PAULO, 2003).

A empresa teria começado a prática de enterrar os resíduos no solo em 1960. Os processos de formulação de compostos químicos deixaram de ser realizados em Vila carioca, sendo transferidos para Paulínia em 1978 (SÃO PAULO, 2003).

Em 2000, a CETESB constatou que a pluma de contaminação do solo tinha extrapolado os limites da empresa, assim exigiu da mesma uma avaliação mais aprofundada da contaminação e dos riscos à saúde da população. Em março de 2002, o Ministério Público moveu uma ação civil pública contra a empresa contaminadora e uma contra a CETESB. A primeira com o objetivo de garantir medidas complementares de diagnóstico e remediação ambiental, e avaliação e tratamento da saúde da população. A ação contra o órgão ambiental alegava negligência e omissão por parte do mesmo (VALENTIM, 2005).

A Secretaria de Estado de Saúde iniciou, em abril de 2002, suas atividades na Vila Carioca como resposta à reclamação dos moradores do Condomínio Auriverde em relação à qualidade da água do poço (CVS, 2003). Em maio de 2002, a Vigilância Sanitária da Secretaria da Saúde, Direção Regional de Saúde I (DIR I) determinou a interdição dos poços de abastecimento de água devido à detecção de valores de concentração acima dos limites toleráveis à saúde para dielldrin, etilbenzeno, tetracloreteno, arsênio, chumbo, cromo e mercúrio (CVS, 2003).

Exames laboratoriais realizados, em 2002, em 28 moradores, apontaram algumas alterações na saúde dos indivíduos. Indicou-se a possibilidade de exposição às substâncias, bem como a necessidade de ampliar a avaliação para outras pessoas, a realização de exames laboratoriais e a interrupção da exposição (SÃO PAULO, 2003).

Tais evidências motivaram a DIR I a aprofundar as investigações, visitando, em 2002, 806 residências. Foram entrevistadas 1996 pessoas a fim de caracterizar o perfil de moradores e de identificar grupos que demandavam mais atenção em relação à saúde. Tal estudo constatou que os moradores residentes desde 1980 ou anterior a este ano, ou seja, há mais de 20 anos, eram os grupos prioritários de atenção. Estudos da água e solo apontaram concentrações acima dos valores considerados seguros à saúde, de acordo com a Norma Holandesa, na camada superficial de solo fora do site da empresa para aldrin, dieldrin e chumbo. No aquífero fora da empresa, em direção à área residencial, encontraram-se os contaminantes dieldrin e chumbo (CVS, 2003).

Neste período foi elaborado o Termo de Ajustamento de Conduta (TAC) com o objetivo de que a empresa contaminadora realizasse a remediação do local e o gerenciamento dos riscos à saúde da população. Aspectos sociais foram abordados no TAC, tais como a revitalização de Vila Carioca, e a doação de parte do imóvel, depois de remediado, para fazer parte do Sistema de Áreas Verdes Municipal (VALENTIM, 2005).

Foi pleiteada na justiça a condenação da empresa contaminadora por crime ambiental. A justiça acatou a denúncia e o processo tramita na 4ª Vara da Justiça Federal de São Paulo, onde se discute a “Suspensão Condicional do Processo”, mas para isso a empresa deveria cumprir todas as exigências descritas no TAC (VALENTIM, 2005).

Em 2007, começou a funcionar o sistema de Barreira Hidráulica e Estação de Tratamento de Águas Subterrâneas (ETAS), operado por uma empresa terceirizada. Os principais objetivos seriam monitorar a pluma de contaminação (realizado semestralmente) e realizar o tratamento da mesma (BFU DO BRASIL, 2012).

Em 2009, considerou-se necessário melhorar a eficiência da ETAS, uma vez que foi observado o aumento das concentrações de entrada de efluente, resultante das atividades de escavações realizadas. Desde então tem sido avaliado como eficiente a atividade da ETAS (BFU DO BRASIL, 2012).

Diversas avaliações de riscos foram realizadas em Vila Carioca como parte das exigências feitas pela CETESB à empresa produtora de pesticidas, as quais foram conduzidas em 2003, 2005, 2006 e 2010. Além destes, dois outros estudos foram realizados em 1998 e em 2000, porém foram considerados parciais (NEWFIELDS, 2010).

A avaliação de riscos realizada em 2003, pela empresa de consultoria ambiental CSD-Geoklock, concluiu que os riscos decorrentes da exposição aos compostos produzidos ou manipulados pela empresa em questão eram admissíveis, desde que mantidos os usos do solo e restrição quanto à utilização das águas do aquífero raso para consumo humano, dentro e fora do Site. Recomendou-se a remoção das borras oleosas que estavam enterradas na área da empresa, bem como do solo que as circundavam, pois se configuravam como fonte primária de contaminação para o solo e água subterrânea (NEWFIELDS, 2010).

Em 2005, a avaliação de risco à saúde humana realizada pela empresa Environ concluiu que para a área da empresa seria necessário realizar o gerenciamento do solo. Para o entorno, o estudo concluiu que a maior parte dos compostos químicos responsáveis por exceder os níveis de concentração seguros à saúde humana não estaria relacionada com as atividades da empresa, indicando que o impacto provocado pela mesma no entorno como baixo. Assim o estudo concluiu que não seriam necessárias medidas de remediação para gerenciamento de riscos do solo na área externa à empresa, e a água subterrânea apresentava risco à saúde humana apenas em caso de ingestão (NEWFIELDS, 2010).

Em 2006, o estudo “Avaliação dos potenciais riscos à saúde humana associados ao solo na área residencial adjacente à base do Ipiranga”, foi desenvolvido pela empresa Newfields. Este teve como objetivo avaliar os potenciais riscos à saúde da população residente com base nas amostras de solo coletadas em outubro de 2006 nas proximidades de onde anteriormente foi identificado chumbo

orgânico. A avaliação de risco indicou que não seriam necessárias intervenções por parte da empresa em questão, pois não havia risco caracterizado, uma vez que não foram mais detectadas concentrações de chumbo orgânico (NEWFIELDS, 2010).

Em 2010, a avaliação de riscos foi uma revisão da avaliação de riscos realizada em 2005. Tal estudo refletiu as condições de término das escavações para a remoção dos resíduos, e a remoção da fase livre e solos impactados. Os resultados apontaram para risco não carcinogênico relevante para o trabalhador de obras civis/escavação em um ponto dentro da empresa, considerando ingestão acidental de água subterrânea do aquífero raso, em área de escavação de mais de 5 metros de profundidade, devido, principalmente, a concentração de dieldrin. No entanto considerou-se improvável a exposição nesses termos, e recomendou-se o uso de EPI para trabalhadores, caso se concretizasse a atividade de escavação conforme descrita.

Para área residencial foi apontado risco carcinogênico considerando a ingestão de vegetais, sendo o contaminante majoritário o 4-4'-DDD. Para o mesmo cenário para ingestão de vegetais foi verificado que o risco extrapolou o valor tolerável para risco não carcinogênico, devido principalmente às concentrações de dieldrin e aldrin. Entretanto considerou-se que houve superestimação e os resultados não foram considerados na tomada de decisão para remediação do local. (NEWFIELDS, 2010).

Neste mesmo estudo foram encontradas concentrações excedentes em oito pontos de amostragem de água, porém concluiu-se que os riscos foram superestimados, assim não haveria presença de risco (NEWFIELDS, 2010).

Todos estes estudos foram realizados a partir da perspectiva da empresa, seguindo as exigências do órgão ambiental. Desta forma, os contaminantes encontrados durante o monitoramento ambiental sem relação com as atividades da empresa foram desconsiderados nos estudos de risco por entenderem que não eram de responsabilidade da mesma. Assim, ainda que o monitoramento tenha apontado a presença de mais contaminantes, estes não são considerados na gestão da área.

4. MÉTODO

Este é um estudo de caso que se baseou em dados existentes em diversos estudos de risco que foram apresentadas ao órgão ambiental do Estado de São Paulo relativo à contaminação da área de Vila Carioca, um bairro do Ipiranga, do Município de São Paulo. Portanto, todos os dados sobre a contaminação da água e do solo bem como o cenário de exposição são dados secundários, provenientes de documentos oficiais existentes.

Para a avaliação do incremento de risco de câncer na população exposta de Vila Carioca foi definido um cenário de exposição considerando a contaminação da água subterrânea e do solo na área residencial.

4.1. Avaliação de exposição

Segundo os documentos analisados, a exposição dos moradores se deu por ar, solo, água e ingestão de alimentos. (CVS, 2003).

4.1.1. Ar

Atendendo a reclamações da população, que alegava forte odor de gasolina no ar, a CETESB realizou um estudo da qualidade do ar em dois pontos, e encontrou valores para concentração de benzeno, em determinados horários, acima do valor de referência da OMS, que é de 6 microgramas/m³ (CVS, 2003). Não há relatos da fonte deste contaminante nesta ocasião, e os dados foram considerados insuficientes para um estudo de longo prazo. Assim não foram considerados neste estudo.

4.1.2. Alimentos

O levantamento realizado em 2002 pela vigilância sanitária (DIR I) indicou que moradores consumiam vegetais produzidos em Vila Carioca. Em 96 residências os moradores relataram produzir alimentos em horta caseira, em 134 afirmaram consumir vegetais produzidos na região, e 26 atestaram consumir animais criados na área. Após a divulgação da problemática aos moradores, o consumo de alimentos produzidos em Vila Carioca foi reduzido. Ainda que haja relatos do

consumo de alimentos em Vila Carioca, não há avaliação laboratorial dos mesmos. (SÃO PAULO, 2003).

A ingestão de alimentos cultivados em áreas contaminadas pode se mostrar como um importante caminho de exposição. Os parâmetros mais importantes para realizar a avaliação da exposição em situações como esta são a taxa total de ingestão de vegetais pela população, a taxa de consumo de vegetais cultivados na área contaminada, e a concentração dos contaminantes em cada parte dos vegetais consumidos (SWARTJES, *et al.*, 2012). Assim, não se tem um registro preciso do consumo de alimentos produzido em Vila Carioca, visto que não se sabe quais os alimentos precisamente são ou foram consumidos, a quantidade e a periodicidade, o tempo do consumo e por esta razão não foi incluído neste estudo.

4.1.3. Água

Em áreas contaminadas a água subterrânea configura-se uma importante fonte de contaminação para outros compartimentos ambientais, como corpos hídricos próximos, biota, e seres humanos (SWARTJES, *et al.*, 2012)

Não há evidências de contaminação nas águas superficiais de Vila Carioca. Enchentes eram recorrentes na área, invadindo a área da empresa em questão e outras, portanto não se descarta a possibilidade de inundações passadas terem contribuído para a dispersão dos poluentes (SÃO PAULO, 2003).

No cadastramento realizado pela DIR I consta que pessoas de 44 moradias tomavam banho no córrego dos Meninos, porém não há o relato do período e frequência com que isso ocorreu. Acredita-se que tenha ocorrido no passado, pois atualmente o córrego recebe esgoto de muitas residências, e não se observa atividade de lazer no local (SÃO PAULO, 2003).

A análise da água subterrânea realizada pela CETESB e pela DIR I encontrou valores de concentração de substâncias acima dos padrões de potabilidade da água. Observou-se que a água tem fluxo em direção ao córrego dos Meninos. Os valores de maior interesse encontrados foram em cinco pontos de coleta localizados no Condomínio Auriverde (1 ponto) e Rua Colorado (4 pontos) (CVS, 2003).

Em relação à utilização da água subterrânea pela população por meio de poços, esta variou ao longo dos anos, principalmente devido à ausência de rede de abastecimento de água, a qual foi implantada em etapas. Em algumas ruas, foi no período de 1950 a 1954, em outras apenas na década de 70 (Rua Venceslau Bernardes e Rua Xingu). O condomínio Auriverde utilizou água de poço artesiano por 9 anos, de 1976 a 1985, quando os laudos apontaram concentração de nitrogênio nitroso e contaminação bacteriológica. Voltou-se a consumir água do poço em 2001, mas em outubro do mesmo ano interrompeu-se o consumo por iniciativa dos moradores devido ao odor e sabor da água (SÃO PAULO, 2003). Portanto, desde outubro de 2001 não se consome água de poço em Vila carioca.

O levantamento feito pela DIR I constatou que os poços artesianos foram utilizados até 1985. O complexo residencial foi construído em meados da década de 1950, a contaminação iniciou-se na década de 1960, portanto configuram-se 25 anos de exposição à água contaminada (CVS, 2003).

O monitoramento da água subterrânea na área residencial foi feito de 1997 a 2012, porém em alguns anos não houve coleta de amostras (1998 e 1999) totalizando 14 anos, para 335 substâncias químicas. A figura 4 ilustra os poços de monitoramento obtidos das coordenadas do banco de dados do monitoramento ambiental. Os pontos vermelhos correspondem aos poços de coleta da área residencial, que é a área de estudo escolhida.

Figura 4 – Ilustração dos poços de monitoramento de água de Vila Carioca.

Fonte: Google Earth 2009 (adaptado)

4.1.4. Solo

A exposição ao solo através da ingestão pode ocorrer em ambientes internos e externos, e principalmente para crianças ao levarem as mãos ou objetos à boca, porém adultos também estão sujeitos à ingestão acidental, através de algumas atividades, como jardinagem (SWARTJES, *et al.*, 2012). É observado que a taxa de ingestão de solo varia não apenas entre crianças e adultos, mas depende também da estação do ano, quantidade e tipo de atividades ao ar livre, a superfície onde tal atividade ocorre, práticas de higiene pessoal e frequência com que a pessoa leva as mãos à boca. Há ainda comportamentos excepcionais onde há a intenção de ingerir solo, conhecidos como *pica* e *geofagia* (OEHHA, 2000).

Em Vila Carioca foi realizado um levantamento e constatou-se que a área de maior preocupação seria a área da empresa onde foram manipulados pesticidas (de 1972 a 1976). Por ser esta mais alta que a área residencial vizinha, possibilitaria o transporte de poluentes no solo para as áreas mais baixas. Haveria ainda a possibilidade de ter sido utilizada como lixão em algum momento pretérito. Em análise do solo que foi removido do local foram verificadas elevadas concentrações de aldrin e benzeno (CVS, 2003).

Amostras foram coletadas em pontos da área residencial adjunta a empresa. Os locais que apresentaram maior potencial de exposição foram a Rua Brás de Pina (ponto E010), Rua Xingu (ponto E035), Condomínio Auriverde (ponto E048) e Rua Colorado dentro do site da empresa (pontos C068, C105, C106 e C157, próximos a três residências e uma creche) (CVS, 2003).

A população poderia entrar em contato com os contaminantes presentes no solo pela ingestão, inalação (poeira) e contato dérmico. Visto que em 2003 cerca de 75% do entorno já estava impermeabilizado, esta rota de exposição pode ser considerada apenas potencial no presente, mas completa no passado (CVS, 2003).

A pavimentação do bairro limita a exposição dos moradores ao solo, ainda assim as crianças residentes poderiam ser expostas durante momentos de recreação. O relatório da Vigilância Sanitária (DIR I) registrou 312 crianças residentes menores de 11 anos. Há relato de exposição de 723 pessoas (36% dos entrevistados) por contato com o solo, que provavelmente ocorreu durante as atividades de jardinagem e construção civil (SÃO PAULO, 2003).

Não se sabe se resíduos industriais foram descartados diretamente no solo do entorno da empresa. Destaca-se que 15 famílias (68 pessoas) residem ainda no local onde, no passado, foi área de transbordo de resíduos da prefeitura, na Rua Alcatis (de 1997 a 1998) (SÃO PAULO, 2003).

As amostras de solo consideradas neste estudo são as localizadas na área residencial, envolvendo 275 substâncias, coletadas de 1997 a 2008, sendo que não houve coleta nos anos 1998, 1999, 2001, 2004, 2006 e 2007, totalizando 5 anos de monitoramento. Um mapa é exibido na figura 5 para ilustrar os pontos de coleta de

solo em Vila Carioca. Foram utilizadas as coordenadas disponíveis no banco de dados no monitoramento ambiental, e a imagem do Google (2009)

Figura 5 – Ilustração dos poços de monitoramento de solo em Vila Carioca.

Fonte: *Google Earth* 2009 (adaptado)

Para este trabalho foram consideradas as rotas de exposição:

- Ingestão de água;
- Contato dérmico com a água;
- Ingestão de solo;
- Inalação de solo (poeira);
- Contato dérmico com o solo.

Outras rotas foram identificadas, porém não foram incorporadas devido à falta de dados disponíveis, tais quais, ingestão de alimentos cultivados na área e inalação de compostos voláteis em ambientes internos e externos das residências.

4.2. Contaminantes selecionados

A proposta inicial era trabalhar com todos os contaminantes monitorados no solo e água de Vila Carioca, porém ao analisar o banco de dados foram observados alguns problemas, tais quais:

- Limites de detecção muito diferentes para uma mesma substância;
- Ausência de limite de detecção para algumas amostras;
- Elevado número de amostras com concentração abaixo do limite de detecção;
- Diferentes padrões de dados entre os laboratórios que realizaram as amostras e análises.

Uma análise preliminar mostrou que a inclusão de todos os dados não seria adequada do ponto de vista da qualidade necessária para uma avaliação de riscos. Portanto foram propostos alguns critérios para selecionar os contaminantes.

Primeiro foram selecionadas as substâncias consideradas carcinogênicas pela USEPA/IARC ou OEHA; em seguida utilizou-se os seguintes critérios de seleção: substâncias ou compostos cuja concentração foi detectada no solo/água; substâncias ou compostos carcinogênicos que possuíam fator de carcinogenicidade descrito (pois sem este não é possível realizar o cálculo do risco); compostos ou substâncias que apresentavam no máximo 90% de mostras com concentração abaixo do limite de detecção em todas as amostras realizadas em solo/água; compostos ou substâncias que possuíam mais de 10 amostras realizadas. Os resultados dessa seleção podem ser verificados nos quadros 3 e 4, na seção 5.1 dentro de “resultados e discussão”.

Por fim, ainda prevalecia um elevado número de amostras com concentração abaixo do limite de detecção, dificultando um tratamento estatístico adequado. Os resultados da análise estatística descritiva para esse conjunto de dados fruto dessa

primeira seleção podem ser verificado nas tabelas 3 e 4, na seção 5.1 dentro de “resultados e discussão”.

Verificou-se que no monitoramento ambiental a análise dos contaminantes foi realizada por, em média, 5 laboratórios diferentes, e que os resultados obtidos por alguns deles mostravam maior consistência, ou seja, limites de detecção menores e mais constantes, e menos amostras não detectadas.

Optou-se por selecionar a série de dados referente ao laboratório que apresentava maior porcentagem de amostras detectadas, e mais de dez amostras realizadas e detectadas. Os valores de concentração marcados como zero foram substituídos pelo limite de detecção indicado, como forma de ser mais conservativo. Aqueles que não possuíam limite de detecção foram excluídos. Ressalta-se que conforme demonstrado por Sato *et. al.* (2013), nem sempre usar o maior valor em avaliações de riscos pode significar ser mais conservativo. Em estudo realizado para avaliar o risco à saúde decorrente de água contaminada por microrganismos, foi observado que no tratamento de dados censurados, a opção considerada mais conservativa apresentou risco médio ligeiramente menor, e risco para o percentil 95% um pouco maior.

A análise da estatística básica e o teste de distribuição foi realizada pelo software ProUCL 5.0, da USEPA. Quando foram sugeridas mais de uma distribuição, foi feita uma análise pelo software ModelRisk e seguida a melhor indicação. Um teste de *outliers* foi feito pelo software ProUCL e quando identificados valores que eram supostamente erros (por serem muito diferentes do padrão) foram excluídos (a menos que a análise dos dados em conjunto demonstrasse que não se tratava de um *outlier*).

Para a seleção dos compostos químicos não foi considerada a fonte dos mesmos, ou seja, não foi diferenciado se estes estão relacionados às atividades da empresa ou não, pois o objetivo foi avaliar o risco à saúde da população exposta, independente da fonte geradora.

4.3. Parâmetros de exposição

Os valores de peso corporal foram obtidos da Pesquisa de Orçamentos Familiares 2008-2009 do IBGE (2010).

A ingestão de solo é um parâmetro calculado através de estudos experimentais (OEHHA, 2000). A literatura científica conta com alguns trabalhos que exploraram o tema através de diferentes abordagens, como demonstrado por BINDER, SOKAL e MAUGHAN (1986), STANEK III e CALABRESE (2000), e STANEK III, CALABRESE e ZORN (2001). A OEHHA (2000) analisou alguns trabalhos importantes, e recomendou a utilização de 200 mg/dia de ingestão para crianças, e 100 mg/dia para adultos, valores esse considerados conservativos.

A USEPA, em seu mais recente *Exposure Factors Handbook* (USEPA, 2011), faz algumas recomendações diferenciando a ingestão média e o percentil 95, porém não existem dados para todas as faixas etárias. Thompson e Burmaster (1991) sugerem a que a distribuição lognormal é adequada para ingestão de solo para crianças. Assim, neste trabalho foram utilizados os valores de ingestão recomendados pela OEHHA (2000) de 200 mg/dia e 100 mg/dia para crianças e adultos, respectivamente.

O contato dérmico com a água foi considerado apenas durante o banho, o qual ocorreria uma vez por dia, durante todos os dias do ano (USEPA, 2011).

Para o contato dérmico com o solo a área corporal considerada foi a somatória de cabeça, braços, mãos, pernas e pés (USEPA, 2011)

Para ingestão de água não existem dados específicos para a população brasileira. Assim foram utilizadas as taxas de consumo de água em relação ao peso corporal (L/kg-dia), separado por idade, disponíveis em USEPA (2011). Tal taxa foi multiplicada pelos dados de peso corporal da população brasileira, a fim de se obter o consumo de água diário por faixa etária.

O tempo de exposição à água subterrânea foi de 25 anos, período onde se apurou haver consumo de água de poço CVS (2003). Para exposição ao solo, foi

considerado tempo de exposição de 70 anos. Mesmo que boa parte das vias tenha sido pavimentada em 2003, consta que as pessoas que vivem no bairro ainda têm contato direto com o solo por meio de atividades de jardinagem e construção civil (adultos) e recreação (crianças). A inalação do solo está incluída na taxa ingestão do solo, proposto pela USEPA (2011)

Para todos os demais parâmetros foram utilizadas recomendações da literatura sobre avaliação de riscos, como demonstrado um resumo no quadro 1:

Quadro 1 - Resumo dos parâmetros relativos à população e a exposição utilizados na avaliação de riscos.

	Parâmetro	Unidade	Crianças	Crianças e adolescentes	Adultos	Distribuição	Fonte
Dados populacionais	Grupos etários	anos	0<2	2<16	16-70	-	(USEPA,2005)
	Peso corpóreo*	Kg	9,95;1,73	33,12;15,25	66,21;4,67	Lognormal	(IBGE, 2010)
	Tempo de vida	dias	730	5110	3285	-	(USEPA,2011)
Contato dérmico com água	Duração da exposição (ED)	anos	2	14	9	-	(CVS,2003)
	Frequência da exposição	dias/ano	365	365	365	-	(USEPA,2011)
	Área da superfície corporal exposta (SA)*	m²	0,39; 0,09	1,01;0,38	1,97;0,04	Lognormal	(USEPA,2011)
	Tempo de banho	hr/dia	0,33	0,4	0,28	-	(USEPA,2011)
	Eventos por dia (EV)	eventos/dia	1	1	1	-	(USEPA,2011)
Contato dérmico com solo	Fração de absorção pela pele (AF).	mg/cm²-evento	0,2	0,13	0,07	-	(USEPA,2004)
	Eventos por dia (EV)	eventos/dia	1	1	1	-	
	Frequência da exposição	dias/ano	365	365	365	-	(CETESB, 2001)
	Duração da exposição (ED)	anos	2	14	54	-	(CVS,2003)
	Área da superfície corporal exposta (SA)*	m²	0,255; 0,062	0,060; 0,267	1,176; 0,13	Lognormal	(USEPA,2011)
Ingestão de água	Ingestão de água (calculada)*	L/dia	0,37; 0,07	0,39; 0,07	0,76; 0,22	Lognormal	(USEPA,2011); (IBGE,2010)
	Frequência da exposição	dias/ano	365	365	365	-	(USEPA,2011)
	Duração da exposição	anos	2	14	9	-	(CVS,2003)
Ingestão de solo	Ingestão de solo	mg/dia	200	200	100	-	(OEHHA, 2000)
	Frequência da exposição	dias/ano	365	365	365	-	(CETESB, 2001)
	Duração da exposição	anos	2	14	54	-	(CVS,2003)

*média e desvio padrão.

Os parâmetros referentes aos contaminantes foram separados em duas tabelas relativos à contaminação da água e solo, respectivamente nas tabelas 1 e 2:

Tabela 1- Parâmetros descritivos referentes aos contaminantes presentes na água.

Substâncias/compostos químicos	Nº CAS	t* (hr) (USEPA, 2004)	ABSgi (USEPA, 2004)	Fator de carcinogenicidade e (USEPA e OEHHHA).	Carcinogenicidade e (USEPA)	Concentração na água (µg/L)		
						média e desv. padrão/Alfa e beta**	Distribuição	
1,1-dicloroetano	75-34-3	0,92	0,5	5,7e-3	C	2,04	4,47	Lognormal
Aldrin e dieldrin*	309-00-2	28,54	0,5	17	B2	0,73	0,09	Gamma
Cloreto de vinila	75-01-4	0,57	0,5	1,5	A	13,25	127,59	Lognormal
Cloroform	67-66-3	1,19	0,5	2,3e-5	B2	1,27	1,57	Lognormal
Dieldrin	60-57-1	35,09	0,5	16	B2	0,73	0,09	Gamma
Chumbo	7439-92-1	-	0,5 (criança); 0,1 (adulto)**	8,5e-3	C	0,25	35,85	Gamma
Tetracloroetileno	127-18-4	2,18	0,5	2,1e-3	Provavelmente carcinogenico a humanos	0,21	252,12	Gamma
Tricloroetileno	79-01-6	1,39	0,5	4,6e-2	Carcinigênico a humanos	0,25	90,15	Gamma

*Dados do aldrin; **Consta média e desvio padrão quando a distribuição é lognormal, e alfa e beta quando a distribuição é gama; *** (HERAG, 2007)

Tabela 2- Parâmetros descritivos dos contaminantes presentes no solo.

Compostos/substâncias químicas	Nº CAS	Classificação (USEPA)	Fator de carcinogenicidade e (OEHHHA)	ABSd (USEPA, 2014)	Concentração (µg/kg)- média;dp/alfa;beta*		Distribuição
4.4-DDD	72-54-8	B2	0,24*	0.1	4.962	16.997	Lognormal
4.4-DDE	72-55-9	B2	0,34*	0.1	0.917	23.985	Gamma
4.4-DDT	50-29-3	B2	0,34*	0.1	0.643	35.530	Gamma
Arsênio	7440-38-2	A	1,5*	0.03	7.100	40.282	Lognormal
Bezo(a)antraceno	56-55-3	Não avaliado pelo IRIS	1.2	0.13	273.509	2183.417	Lognormal
Benzo(b)fluoranteno	205-99-2	B2	0.0054	0.13	576.732	5877.164	Lognormal
Benzo(k)fluoranteno	207-08-9	B2	1.2	0.13	268.610	1980.032	Lognormal
Beta-BHC	319-85-7	C	1,8*	0.1	1.672	2.825	Lognormal
Chumbo	7439-92-1	B2	0.0085	0.01*	38.066	50.718	Lognormal
Criseno	218-01-9	B2	0.12	0.1	317.137	2530.423	Lognormal
Cromo VI	18540-29-9	A	0.5	0.01*	6.738	6.207	Gamma
Dibenzo(a,h)antraceno	53-70-3	B2	4.1	0.13	26.380	211.652	Lognormal
Dieldrin	60-57-1	B2	16*	0.1	12.536	35.571	Lognormal
Indeno(1,2,3-cd)pireno	193-39-5	B2	1.2	0.13	227.461	2172.815	Lognormal
Níquel	7440-02-0	A	0.91	0.04*	2.053	4.687	Gamma

*Fator de carcinogenicidade atribuído pela USEPA; **Consta média e desvio padrão quando a distribuição é lognormal, e alfa e beta quando a distribuição é gama;

4.4. Cálculo da dose e incremento de risco de câncer

Para os cálculos de dose e incremento de risco para câncer foram utilizadas as diretrizes da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 1989).

Foi considerado o fator de ajuste de idade proposto pela USEPA (2005), o *Age Dependent Adjustment Factor* (ADAF), que atribui pesos a cada grupo etário quando se trata de exposição a substâncias mutagênicas. Assim, no cálculo do risco foi incluído um multiplicador para cada grupo de idade para as substâncias consideradas mutagênicas.

Quadro 2 - Grupos etários e fator de ajuste de idade

Grupo etário	Número multiplicador
0<2	10
2<16	3
16-70	1

Fonte: (USEPA, 2005).

Para classificação quanto ao potencial de mutagenicidade foi adotado o método de classificação do *Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals* (GHS), que define critérios baseados em evidências científicas para avaliar se uma substância é mutagênica ou não (UNITED NATIONS, 2011). O primeiro passo foi verificar se as substâncias eram carcinogênicas segundo o GHS, o que só foi possível realizando a classificação segundo a IARC e utilizando uma tabela de conversão para o padrão GHS (OSHA, 2013). Assim, para as substâncias carcinogênicas foram aplicados os critérios estabelecidos pelo GHS, e foram consideradas mutagênicas as substâncias de reconhecida capacidade de induzir mutações hereditárias ou induzir mutações hereditárias em células germinativas humanas (grupo 1); ou substâncias que tem a possibilidade de induzir mutações hereditárias em células germinativas de humanos (grupo 2) (UNITED NATIONS, 2011).

Os cálculos da dose em relação às substâncias carcinogênicas para ingestão de água (LADD_{ia}), contato dérmico com a água para compostos inorgânicos (LADD_{dai}), contato dérmico com a água para compostos orgânicos (visto que $t_{evento} \leq t^*$) (LADD_{dao}), ingestão de solo (LADD_{is}) e contato dérmico com o solo (LADD_{ds}) são descritos por:

$$LADD_{ia} = [\bar{C} \cdot \bar{IR} \cdot ED \cdot AF] / [BW \cdot LT] \quad (14)$$

$$LADD_{dai} = [K_p \cdot C_w \cdot t_{evento} \cdot EV \cdot ED \cdot EF \cdot SA] / [BW \cdot AT] \quad (15)$$

$$LADD_{dao} = [2FA \cdot K_p \cdot C_w \sqrt{6\tau_{evento} \cdot t_{evento} / \pi} \cdot EV \cdot ED \cdot EF \cdot SA] / [BW \cdot AT] \quad (16)$$

$$LADD_{is} = [\bar{C} \cdot \bar{IR} \cdot ED \cdot AF] / [BW \cdot LT] \quad (17)$$

$$LADD_{ds} = [C_{solo} \cdot CF \cdot AF \cdot ABS_d \cdot EV \cdot ED \cdot EF \cdot SA] / [BW \cdot AT] \quad (18)$$

A fórmula do incremento de risco de câncer no tempo de vida para todas as substâncias e caminhos é descrita como a somatória da multiplicação da dose para ingestão (de solo e água) pelos respectivos fatores de carcinogenicidade (SF) de cada substância e ADAF, mais a somatória da multiplicação da dose por contato dérmico (com água e solo) com os respectivos fatores de carcinogenicidade dérmica de cada substância (SF_d) e o ADAF. A separação entre ingestão e contato dérmico se fez necessária, pois há especificidades quanto ao fator de carcinogenicidade, como pode ser observado na fórmula 19:

$$Risco_{grupoetário} = \sum_{l=1}^n \sum_{j=1}^m LADD_{ilj} \cdot SF_{ij} \cdot ADAF + \sum_{l=1}^n \sum_{j=1}^m LADD_{dlj} \cdot SF_{dj} \cdot ADAF \quad (19)$$

Onde:

LADD_{ilj} = dose por ingestão para l-ésima via de exposição e j-ésima substância;

SF_{ij} = fator de carcinogenicidade para ingestão para j-ésima substância;

LADD_{dlj} = dose por absorção dérmica para l-ésima via de exposição e j-ésima substância;

SF_{dj} = fator de carcinogenicidade para absorção dérmica para j-ésima substância, obtido pela razão do *slope factor* pela fração de absorção pela trato gastrointestinal (ABS_{gi}).;

O incremento de risco de câncer no tempo de vida (IRLT) é descrito na equação 20 como a somatória dos riscos calculados para cada grupo etário (k), que são três.

$$IRLT = \sum_{k=1}^3 Risco_{grupoetário k} \quad (20)$$

Os valores de risco foram calculados para cada grupo etário, e através da soma obteve-se o incremento de risco de câncer no tempo de vida para cada caminho de exposição. Posteriormente os riscos respectivos a cada caminho foram somados, resultando no incremento de risco de câncer no tempo de vida.

Este estudo realizou avaliação probabilística, empregando a técnica de simulação de Monte Carlo, por meio do *software* comercial ModelRisk 5.3.0.0 (Vose Software) especializado para este tipo de análise, através da licença do Laboratório de Análise de Riscos Ambientais do Núcleo de Pesquisa em Avaliação de Riscos Ambientais (NARA). Foram feitas 10.000 simulações para cada cálculo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise dos dados existentes de concentração de contaminantes de água e solo

Os dados analisados são resultados de várias campanhas de monitoramento que foram realizadas em momentos diferentes, por empresas e laboratórios distintos, ao longo de 14 anos. Também deve ser destacado que, neste período, alguns pontos de monitoramento foram abandonados e outros novos introduzidos.

Apesar do grande o número de amostras e período de monitoramento, a análise dos dados evidenciou várias limitações, como ampla dispersão dos valores; distintos valores de limites de detecção¹ (LD); falta de informação sobre os valores dos limites de quantificação²; falta de padronização no período e frequência de amostragens para água (14 anos) e solo (5 anos), bem como dos métodos de amostragem e análise dos dados. Estas limitações introduziram dificuldades na seleção dos contaminantes e no tratamento estatístico dos dados.

Os quadros 3 e 4 apresentam um resumo das etapas e critérios de seleção dos contaminantes para a água subterrânea e solo, respectivamente.

Quadro 3 - Etapas e critérios de seleção dos contaminantes para a água subterrânea.

Critério de seleção	Compostos e substâncias que atendem ao critério
1. Total de substâncias monitoradas em água subterrânea	322
2. Substâncias cuja concentração foi detectada em ao	144

¹ Limite de detecção é a menor concentração da espécie presente em uma amostra cuja técnica e instrumento é capaz de detectar, porém não pode ser descrito com precisão (BRASIL, 2003).

² Limite de quantificação é a menor quantidade do analito investigado em uma amostra que pode ser detectada com precisão (BRASIL, 2003).

menos uma amostra	
3. Substâncias carcinogênicas	53
4. Substâncias carcinogênicas com fator de carcinogenicidade determinado	45
5. Substâncias com no máximo 90% de amostras com concentrações não detectadas	11
6. Substâncias com mais de 10 amostras	9
7. Substâncias que quando feita a separação por laboratórios apresentam conjuntos com mais de 10 resultados acima do limite de detecção	8

Quadro 4 - Etapas e critérios de seleção dos contaminantes para solo.

Critério de seleção	Compostos e substâncias que atendem ao critério
1. Total de substâncias monitoradas em solo	266
2. Substâncias cuja concentração foi detectada em ao menos uma amostra	127
3. Substâncias carcinogênicas	42
4. Substâncias carcinogênicas com fator de carcinogenicidade determinado	38
5. Substâncias com no máximo 90% de amostras com concentrações não detectadas	23
6. Substâncias com mais de 10 amostras	23
7. Substâncias que quando feita a separação por laboratórios apresentam conjuntos mais de 10	15

resultados acima do limite de detecção	
--	--

Inicialmente pretendia-se trabalhar com todos os contaminantes, mas em virtude das limitações encontradas, foi necessário estabelecer alguns critérios para seleção a fim de garantirmos uma qualidade mínima dos dados. Foi realizada uma primeira seleção, correspondendo do critério 1 ao 6 (quadro 3 e 4). O conjunto de dados obtidos dessa primeira seleção consta nas tabelas 3 e 4, com a análise descritiva dos valores de concentrações na água e solo, respectivamente.

Tabela 3 - Análise descritiva dos valores de concentração dos contaminantes presentes na água.

Substância/composto químico	Amostras	Amostras detectadas	% NDs	Valor mínimo de LD (µg/L)	Valor máximo de LD (µg/L)	Média (µg/L)	Máximo (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
Berílio	4	3	25	0,2	0,2	2,12	4,1	1,46
Níquel	10	6	40	8	8	0,01	8	0
Aldrin e dieldrin	510	145	71,57	0	15	0,03	15	0,13
Dieldrin	512	144	71,88	0	0	0,02	2,1	0,12
Tetracloroetileno	429	86	79,95	0	5	141,1	5.815,00	737,1
Cloreto de vinila	417	82	80,34	0	5	78,34	4.400,00	368,5
Cádmio	42	8	80,95	0,1	5	0,07	0,5	0,15
Chumbo	463	83	82,07	0	50	8,19	320	29,6
Tricloroetileno	481	86	82,12	0	5	42,14	3.370,00	244,6
1,1-Dichloroetano	175	27	84,57	0	5	15,91	1.470,00	133,6
Clorofórmio	187	27	85,56	0	5	1,27	38,9	4,43

As substâncias e compostos provenientes dessa primeira seleção em relação à água, em um total de onze, são marcados por elevada porcentagem de amostras com concentrações não detectadas, sendo 25% a menor porcentagem, porém em um conjunto de quatro amostras. É possível perceber a oscilação dos valores de limites de detecção, por exemplo, o chumbo apresenta um intervalo entre o LD mínimo e máximo de 0 e 50 microgramas por litro. O desvio padrão das concentrações de alguns contaminantes é bastante elevado, reforçando a dispersão de valores verificada no banco de dados.

Tabela 4 - Análise descritiva dos valores de concentração dos contaminantes presentes no solo.

Substância/composto químico	Amostras	Amostras detectadas	% NDs	Valor mínimo de LD (µg/kg)	Valor máximo de LD (µg/kg)	Média (µg/kg)	Máxima (µg/kg)	Desvio padrão (µg/kg)
Cromo VI	114	113	0,88	1	1	46,21	550	51,95
Benzo(a)pireno	241	237	1,66	0	0,7	314,5	15.000,00	1183
Níquel	54	53	1,85	0,5	0,5	10,39	59,9	8,86
4,4' -DDE	254	135	46,85	0	39,5	15,65	682	53,41
Arsênio	114	55	51,75	2,5	2,15	2,305	24	3,86
Criseo	212	96	54,72	0	9.000	242,1	27.000	1859
Benzo(a)antraceno	212	95	55,19	0	9.000	233	26.000	1792
Benzo(k)fluoranteno	204	88	56,86	0	5.500	136,1	12.000	846
Benzo(b)fluoranteno	212	91	57,08	0	9.000	198,1	15.000	1051
Chumbo	239	223	6,69	0	5.000	60,75	2.400	172
Indeno(1,2,3-cd)pireno	212	76	64,15	0	9.000	93,35	7.600	531,3
4,4' -DDT	254	70	72,44	0	39,5	31,85	2.200	213,5
Dieldrin	254	67	73,62	0	44	68,88	7.090	522,4
4,4' -DDD	253	66	73,91	0	39,5	44	7.200	482
Dibenzo(a,h)antraceno	212	52	75,47	0	9.000	13,58	268	31,57
Bis(2-ethylhexyl)ftalato	116	26	77,59	0,25	5.500	4054	275.933,10	27355
Naftaleno	296	57	80,74	0	9.000	23,39	2.300	159,3
Aldrin	255	47	81,57	0	22	38,94	7.529,16	474,1
alpha-BHC	253	34	86,56	0	50	9,952	2.200,00	138,1
Lindano	253	34	86,56	0	50	1,855	64	8,87
Clordano (técnico)	53	7	86,79	0,25	22	104	152	3,16
beta-BHC	224	24	89,29	0	50	27,01	3.950	282,8
Total PCBs	126	13	89,68	0	300	794,7	55.200	5.831,00

Nesta série de dados também é verificada a oscilação dos limites de detecção, e com amplitudes consideráveis. O benzo(k)fluoranteno, benzo(b)fluoranteno e naftaleno têm valores de limite de detecção que variam de 0 a 9.000 µg/kg.

Em ambos os casos, pode ser observado um elevado percentual de amostras não detectadas, diferença significativa entre os valores de limite de detecção, valores de limite de detecção iguais a zero e grande amplitude da variação dos valores de concentração encontrados. Em muitos casos os valores máximos de

concentração são consideravelmente elevados em relação à média. É possível que tais amostras tenham sido coletadas muito próximas à fonte de contaminação, por isso os valores de concentração tão elevados.

Em relação aos limites de detecção, segundo a FAO (1996) os valores não detectados em estudos de água e solo podem ser de fato iguais a zero, porém podem ser também atribuídos a erros, como procedimentos inadequados de amostragem e/ou análise. Em monitoramentos ambientais tem se reconhecido cada vez mais que as maiores chances de erros ocorrem durante as análises químicas, sendo necessárias medidas que garantam a qualidade da mensuração das concentrações de agentes químicos nas amostras estudadas (AYEDUN, *et al.*, 2015).

Inicialmente investigou-se o comportamento destes dados por meio testes estatísticos com o uso do software ProUCL 5.0 , da USEPA, que sugeriram que os dados não apresentavam um padrão (devido as amostras não detectadas e valores máximos de concentração destoantes) e os ajustes à distribuições foram muito ruins.

Por esta razão, investigaram-se os dados por laboratório de análise, pois os contaminantes tiveram amostras e análises realizadas por, em média, cinco laboratórios.

Desta forma, apesar da redução do número de amostras para determinados contaminantes, alguns apresentavam um conjunto de dados com mais amostras detectadas e com melhor consistência. Assim, selecionou-se finalmente o conjunto de dados com pelo menos 10 amostras detectadas pelo mesmo laboratório, o que resultou em melhor ajuste dos dados.

Portanto, os compostos químicos carcinogênicos selecionados presentes na água subterrânea foram 8: 1,1-dicloroetano, aldrin e dieldrin, chumbo, cloreto de vinila, clorofórmio, dieldrin, tetracloroetileno e tricloroetileno. Em relação ao aldrin e dieldrin, que foram medidos juntos, optou-se por utilizar as propriedades do aldrin, visto que o dieldrin já está na lista de seleção de forma independente, e seria mais conservativo, pois o fator de carcinogenicidade do aldrin é maior.

Para a contaminação do solo, foram selecionadas 15 substâncias para avaliação de riscos: 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, arsênio, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, beta-BHC, cromo VI, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, dieldrin, indeno(1,2,3-cd)pireno, chumbo e níquel.

Nas tabelas 5 e 6, para cada contaminante selecionado é descrito o laboratório escolhido e a estatística descritiva.

Tabela 5 - Resumo das substâncias e compostos selecionados para a avaliação de riscos para água, com identificação do laboratório escolhido.

Substâncias/ compostos químicos	Nº CAS	Laboratório	Amostras	Amostras detectadas	% NDs	Valor mínimo de LD (µg/L)	Valor máximo de LD (µg/L)	Média (µg/L)	Máximo (µg/L)	Desvio padrão (µg/L)
1,1-dicloroetano	75-34-3	Bachema Br	62	13	79,03	0,50	0,50	18,55	996	125,6
Aldrin e dieldrin*	309-00-2	Cetesb	17	17	0	-	-	0,07	0,28	0,08
Chumbo	7439-92-1	Cetesb	15	15	0	-	-	5,74	20	7,87
Cloreto de vinila	75-01-4	Bachema Br	62	13	79,03	0,50	0,50	77,92	3.240	418,1
Clorofórmio	67-66-3	Bachema Br	61	17	72,13	0,50	0,50	1,95	28,89	4,93
Dieldrin	60-57-1	Cetesb	17	17	0	-	-	0,07	0,28	0,08
Tetracloroetileno	127-18-4	Bachema Br	62	17	72,58	0,50	0,50	52,64	918	161,3
Tricloroetileno	79-01-6	Bachema Br	62	15	75,81	0,50	0,50	22,46	511,40	77,40

*Dados do aldrin

Dentre os 5 laboratórios responsáveis por realizar o monitoramento da água subterrânea, dois apresentaram dados de melhor qualidade, ou seja, um número menor de valores abaixo do limite de detecção: BachemaBr e Cetesb.

Algumas substâncias não apresentam valores mínimos e máximos de LD. Foi observado no banco de dados que, uma vez que a mostra foi detectada, não foi informado o limite de detecção. Dessa forma, as substâncias que tiveram 100% de suas concentrações detectadas não possuem informação sobre o LD. É possível ao menos indicar os valores mínimos detectados (µg/L): aldrin e dieldrin (0,005), chumbo (0,002) e dieldrin (0,005).

Dentre as substâncias selecionadas, a maioria é orgânica. Essa diferenciação é importante para o cálculo da dose por contato dérmico com a água, havendo fórmulas distintas para substâncias orgânicas e inorgânicas. O chumbo é o único

contaminante inorgânico selecionado e, portanto, para ao cálculo da dose foi utilizada a fórmula (15).

Foram consideradas mutagênicas as substâncias selecionadas, seguindo os critérios da GHS: chumbo, cloreto de vinila, clorofórmio e tricloroetileno. Dessa forma, no cálculo do risco foi considerado o ADAF, o que elevou o valor do risco.

Tabela 6 - Resumo das substâncias e compostos selecionados para a avaliação de riscos para solo, com identificação do laboratório escolhido.

Substâncias/compostos químicos	Nº CAS	Laboratório	Amostras	Amostras detectadas	% NDs	Valor mínimo de LD (µg/kg)	Valor máximo de LD (µg/kg)	Média (µg/kg)	Máxima (µg/kg)	Desvio padrão (µg/kg)
4,4-DDD	72-54-8	Ceimic	75	22	70,67	0,42	39,50	7,82	160	26,60
4,4-DDE	72-55-9	Cetesb	41	32	21,95	1,25	37,50	20,74	81,4	23,43
4,4-DDT	50-29-3	Cetesb	28	13	53,57	1,25	37,50	20,51	115	32,33
Arsênio	7440-38-2	Analytical	54	47	12,96	2,50	0,25	2,23	8,12	1,82
Bezo(a)antraceno	56-55-3	Analytical	85	77	9,41	0,25	0,25	117,30	977,71	189
Benzo(b)fluorante no	205-99-2	Analytical	83	75	9,64	0,25	0,25	193,20	1.547,18	303,40
Benzo(k)fluorante no	207-08-9	Analytical	83	75	9,64	0,25	0,25	110,90	903,98	166,80
Beta-BHC	319-85-7	Ceimic	74	14	81,08	0,42	22	1,72	34	4,81
Chumbo	7439-92-1	Ceimic	64	63	1,56	4,50	4,50	46,64	815	110,80
Criseno	218-01-9	Analytical	85	77	9,41	0,25	0,25	125,60	912,92	186,10
Cromo VI	7440-47-3	Analytical	54	54	0	-	-	41,82	88,4	16,03
Dibenzo(a,h)antraceno	53-70-3	Analytical	74	47	36,49	0,25	0,25	12,35	80,97	15,85
Dieldrin	60-57-1	Cetesb	20	10	50	0,62	6,25	12	80,20	20,97
Indeno(1,2,3-cd)pireno	193-39-5	Analytical	79	68	13,92	0,25	0,25	76,84	609,37	106,70
Níquel	7440-02-0	Analytical	53	52	1,89	0,50	0,50	9,62	32,4	6,96

Para o monitoramento do solo foram selecionados os dados de três laboratórios, dentre os 5 presentes, sendo que apenas a CETESB foi o mesmo do monitoramento de água.

Considerando que o cromo VI teve 100% das amostras detectadas, não foi indicado nenhum limite de detecção no banco de dados. O menor valor de concentração observado para o cromo VI foi de 11 µg/kg.

Dentre as 15 substâncias selecionadas 9 foram consideradas mutagênicas de acordo com os critérios GHS, sendo elas: 4,4-DDD, arsênio, bezo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, chumbo, cromo, criseno e dibenzo(a,h)antraceno.

As avaliações de riscos já realizadas para a área de Vila Carioca seguiram a abordagem determinística, onde foram utilizados valores médios da concentração de poluentes ou o valor de concentração correspondente ao limite superior do intervalo de 95% de confiança. Os dados foram ajustados a uma distribuição normal, lognormal ou não paramétrica, sem, no entanto, apresentar maiores detalhes da qualidade dos ajustes.

A análise de todo o conjunto dos dados evidencia que, embora o monitoramento ambiental tenha se prolongado por 14 anos, a qualidade das informações produzidas, de maneira geral, apresenta limitações significativas. A presença de dados censurados produz incertezas em estudos ambientais. (CHRISTOFARO e LEÃO, 2014).

Foi observado que menos da metade das substâncias e compostos investigados na água foram detectados durante todo o período de monitoramento (44,7%). No entanto, sem informações adequadas dos limites de detecção e de quantificação não é possível dizer que estes não estavam de fato presentes na água. Aproximadamente 24,4% das substâncias e compostos apresentaram mais de 90% de dados não detectados. Também chama a atenção valores de limite de detecção muito elevados em muitos casos.

O monitoramento ambiental envolve custos elevados aos estudos de riscos, e amostragem e análise de contaminantes com resultados frágeis amplia os custos e não contribui para a redução das incertezas e a melhoria dos estudos de riscos.

Selecionar os dados por laboratórios implicou em perdas de dados, já que períodos de monitoramento foram descartados por apresentar muitas lacunas, porém permitiu um tratamento estatístico dos dados mais satisfatório, por apresentarem maior porcentagem de amostras detectadas e assim, melhor ajuste as distribuições estatísticas.

5.2. Incremento do risco de câncer no tempo de vida - IRLT

A distribuição de probabilidade de incremento de risco de câncer para todos os caminhos (ingestão e contato dérmico com a água; ingestão, inalação e contato dérmico com o solo), são apresentados na figura 6:

Figura 6 - Distribuição de probabilidade de câncer no tempo de vida para todas as rotas de exposição e todos os grupos etários.

A Tabela 7 apresenta os valores da mediana e do limite superior do intervalo de 95% de confiança dos riscos calculados por rotas, grupos etários e risco total.

Tabela 7 - Resumo dos resultados de probabilidade de incremento de risco de câncer no tempo de vida por grupos etários e caminhos de exposição.

Rota	50%				95%			
	0<2 anos	2<16 anos	16-70 anos	Total	0<2 anos	2<16 anos	16-70 anos	Total
Ingestão de água	1,40E-03	1,70E-04	7,16E-05	2,20E-03	3,00E-02	2,80E-03	9,20E-04	3,05E-02
Contato dérmico com água	4,70E-04	2,00E-04	8,40E-05	1,10E-03	8,00E-03	2,50E-03	5,60E-04	1,09E-02
Ingestão de solo	7,00E-05	8,80E-06	9,50E-07	9,21E-05	6,10E-04	6,98E-05	6,24E-06	6,48E-04
Contato dérmico com solo	5,48E-05	1,05E-05	2,01E-06	5,70E-05	3,80E-04	7,16E-05	1,33E-05	4,10E-04
Todas as rotas	4,60E-04	1,90E-04	8,33E-05	4,70E-03	7,60E-03	2,30E-03	5,90E-04	4,10E-02

Para o percentil 50% os maiores valores de risco foram da ordem de 10^{-3} , e para o limite do percentil 95% foram de 10^{-2} . O grupo etário que apresentou maior risco foi o das crianças de 0 a 2 anos de idade.

A Figura 7 apresenta o resultado da análise de sensibilidade para cálculo do incremento de risco de câncer no tempo de vida, onde se observa que o que mais contribuiu para a variabilidade do risco foi variação na concentrações de cloreto de vinila e de tricloroetileno na água.

Figura 7- Análise de sensibilidade do risco de câncer no tempo de vida para todas as rotas de exposição e substâncias.

A contribuição por substância em relação ao risco total para a exposição via água e solo, para os percentis 50% e 95%, é apresentada nas tabelas 8 e 9, respectivamente.

Tabela 8 – Incremento de risco de câncer por substancia e rota de exposição devido à água contaminada.

Substância	Risco				
	Percentil	Ingestão		Contato dérmico	
		50%	95%	50%	95%
1,1-dicloroetano		4,44E-07	2,37E-06	1,02E-07	4,90E-07
Aldrin e dieldrin		5,94E-05	2,00E-04	1,61E-05	4,95E-05
Chumbo		1,09E-05	1,40E-04	1,76E-08	1,21E-07
Cloreto de vinila		1,40E-03	2,97E-02	6,30E-04	1,00E-02
Clorofórmio		8,49E-09	3,64E-08	1,80E-09	6,58E-09
Dieldrin		5,50E-05	1,80E-04	1,40E-04	4,40E-04
Tetracloroetileno		3,20E-06	2,73E-05	6,02E-06	4,36E-05
Tricloroetileno		1,40E-04	1,96E-03	6,70E-05	6,70E-04

Tabela 9 - Incremento de risco de câncer por substancia e rota de exposição devido ao solo contaminado.

Substância	Risco				
	Percentil	Ingestão		Contato dérmico	
		50%	95%	50%	95%
4,4-DDD		9,40E-08	1,06E-06	5,58E-08	5,57E-07
4,4-DDE		1,73E-07	5,72E-07	1,13E-07	3,54E-07
4,4-DDT		1,63E-07	6,63E-07	1,09E-07	3,40E-07
Arsênio		5,47E-07	2,17E-06	5,41E-08	7,78E-07
Bezo(a)antraceno		1,40E-05	2,70E-04	1,07E-05	1,80E-04
Benzo(b)fluoranteno		1,05E-07	2,40E-06	8,39E-08	1,72E-06
Benzo(k)fluoranteno		1,47E-05	2,50E-04	1,09E-05	1,80E-04
Beta-BHC		5,71E-08	2,63E-07	3,85E-08	1,67E-07
Chumbo		4,75E-08	2,25E-07	6,44E-06	2,92E-05
Criseno		1,60E-06	3,17E-05	9,52E-07	1,68E-05
Cromo VI		4,52E-06	8,28E-06	4,86E-06	9,72E-06
Dibenzo(a,h)antraceno		4,52E-06	8,66E-05	3,56E-06	6,02E-05
Dieldrin		2,84E-06	1,95E-05	2,01E-06	1,25E-05
Indeno(1,2,3-cd)pireno		1,70E-06	2,82E-05	1,58E-06	2,47E-05
Níquel		2,28E-07	5,42E-07	7,34E-07	1,71E-06

Pode-se observar que algumas substâncias isoladamente, apresentaram risco superior ao valor considerado tolerável pela CETESB, ou seja, 1×10^{-5} , por exemplo, o tricloroetileno e o cloreto de vinila que estão presentes na água.

As Tabelas 10 e 11 apresentam a contribuição percentual de cada substância no incremento de risco total.

Tabela 10 – Contribuição percentual de cada substância presente na água contaminada em relação ao risco total.

Substância	Risco (%)	
	Rota	Ingestão
1,1-dicloroetano		0,0170
Aldrin e dieldrin*		2,2709
Chumbo		0,4167
Cloreto de vinila		53,5230
Clorofórmio		0,0003
Dieldrin		2,1027
Tetracloroetileno		0,1223
Tricloroetileno		5,3523

Tabela 11 - Contribuição percentual de cada substância presente no solo contaminado em relação ao risco total.

Substância	Risco (%)	
	Rota	Ingestão
4,4-DDD		0,0036
4,4-DDE		0,0066
4,4-DDT		0,0062
Arsênio		0,0209
Bezo(a)antraceno		0,5352
Benzo(b)fluoranteno		0,0040
Benzo(k)fluoranteno		0,5620
Beta-BHC		0,0022
Chumbo		0,0018
Criseno		0,0612
Cromo VI		0,1728
Dibenzo(a,h)antraceno		0,1728
Dieldrin		0,1086
Indeno(1,2,3-cd)pireno		0,0650
Níquel		0,0087

É possível notar que maior contribuição do risco está associada à ingestão e contato dérmico com a água contaminada, totalizando 96,65% do risco. A exposição ao cloreto de vinila via água representa 77,6% do risco total. Outras substâncias que se destacaram foram o dieldrin, por contato dérmico com água, e o tricloroetileno por ingestão de água.

O gráfico do incremento de risco de câncer no tempo de vida por exposição dérmica à água, figura 8, apresenta mediana da ordem de 10^{-3} , e para o limite superior do percentil 95% o risco é da ordem de 10^{-2} . Portanto mostram-se as mesmas ordens que o incremento de risco de câncer no tempo de vida total.

Figura 8 - Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida referente a contato dérmico com a água para todos os grupos etários.

A análise de sensibilidade mostra como mais relevantes a concentração dos contaminantes, principalmente o cloreto de vinila, tricloroetileno e dieldrin, como mostra a Figura 9.

Figura 9 - Análise de sensibilidade para probabilidade de incremento de risco de câncer no tempo de vida referente a contato dérmico com a água.

Na figura 10 é apresentada a distribuição de probabilidade de incremento de risco de câncer por ingestão de água. O resultado para o percentil 50% foi da ordem de 10^{-3} , e para o 95% foi 10^{-2} , as mesmas ordens de grandeza do resultado do risco total.

Figura 10 - Distribuição de probabilidade de risco de câncer no tempo de vida referente à ingestão de água para todos os grupos etários.

As concentrações dos contaminantes cloreto de vinila e tricloroetileno foram novamente os responsáveis pela variabilidade do risco, mas neste caso, o peso corpóreo de crianças menores de 2 anos também contribuiu, conforme a figura 11.

Figura 11 - Análise de sensibilidade do risco de câncer devido à ingestão de água.

A população de Vila Carioca consumiu água subterrânea durante o período anterior à instalação da rede pública de abastecimento. Desde então, a exposição via água foi interrompida. No entanto, a contaminação pode colocar severas restrições ao uso futuro deste recurso, em especial, em um cenário de escassez hídrica, quando o uso da água subterrânea para abastecimento público poderá se tornar indispensável.

A distribuição da probabilidade do risco de câncer no tempo de vida referente ao contato dérmico com o solo é representada no gráfico da figura 12. No percentil 50% o risco encontrado foi da ordem 10^{-5} , e para o percentil 95% foi da ordem de 10^{-4} .

Figura 12 - Distribuição de probabilidade do risco de câncer no tempo de vida referente ao contato dérmico com o solo para todos os grupos etários.

A Figura 13 mostra na análise de sensibilidade que as concentrações dos contaminantes no solo foram mais importantes para o risco, sendo os mais recorrentes o benzo(k)fluoranteno e o benzo(a)antraceno.

Figura 13 - Análise de sensibilidade para probabilidade de risco de câncer no tempo de vida referente a contato dérmico com o solo.

A ingestão de solo em Vila Carioca é considerada responsável pelo incremento de risco de câncer no tempo de vida em 10^{-5} para o percentil 50%, e 10^{-4} para o percentil 95%, conforme a figura 14.

Figura 14 - Distribuição de probabilidade do risco de câncer no tempo de vida referente à ingestão de solo para todos os grupos etários.

As variáveis que mais influenciaram o resultado do risco foram as concentrações de contaminantes no solo, principalmente o benzo(a)antraceno, conforme demonstrado em gráfico na figura 15:

Figura 15 - Análise de sensibilidade para probabilidade o risco de câncer no tempo de vida via a ingestão de solo.

A ingestão de solo mostrou-se superior a 10^{-5} para o percentil 50%, o que em muitos países é considerado um valor de intervenção. A relevância deste caminho no cenário é dependente da taxa de ingestão de solo, da concentração do contaminante no solo, o peso corporal e a biodisponibilidade (STANEK III, CALABRESE e ZORN, 2001).

A ingestão e contato dérmico com o solo apresentaram valores de risco considerados elevados, se comparados com os valores de referência, e isso talvez se deva ao fato de a exposição ocorrer ao longo de toda a vida. O tempo de exposição é muito relevante em uma avaliação de risco à saúde humana, sendo o caso de populações que vivem ou trabalham em uma área contaminada (SWARTJES, 2015).

Incremento de risco de câncer encontrado em Vila Carioca foi elevado, considerando-se os valores toleráveis da CETESB. O fato de o grupo etário de 0 a 2 anos ter apresentado um risco tão elevado certamente foi influenciado pela

consideração do fator de ajuste dependente de idade (ADAF). Os caminhos de ingestão de água e contato dérmico com água foram os caminhos de exposição mais importantes, representando cerca de 96% do risco total. Os caminhos de exposição via ingestão de solo e contato dérmico com o solo representaram cerca de 4% do risco total.

Deve ser enfatizado que o risco associado ao contato dérmico foi da mesma ordem de grandeza do risco de ingestão, tanto para exposição via água quanto ao solo. Isto porque o cálculo de dose de absorção dérmica também foi baseado em considerações mais conservativas, em relação ao que usualmente tem sido feito.

A interpretação dos resultados pode variar de acordo com as diretrizes de cada país, visto que esta é uma decisão política e tem variado entre 1×10^{-4} e 1×10^{-6} , dependendo do país (SWARTJES, 2015). Nos Estados Unidos da América, o programa *Superfund* voltado à gestão de áreas contaminadas considera para a tomada de decisão um intervalo de risco de 1×10^{-4} a 1×10^{-6} . Riscos maiores que 1×10^{-4} são considerados não toleráveis e devem ser reduzidos, e riscos iguais ou menores que 1×10^{-6} são considerados toleráveis. Valores de riscos de 1×10^{-4} a 1×10^{-5} podem ser tolerados se a relação custo-benefício das ações de remediação não for justificável (USEPA, 1989).

No Canadá, um incremento de risco de câncer no tempo de vida de 1×10^{-6} é considerado tolerável, embora em algumas províncias um risco de 1×10^{-5} também pode ser tolerado. (HEALTH CANADA, 2010).

Na Holanda, país com ampla experiência na aplicação da avaliação de risco à saúde humana, para um cenário padrão de exposição, valores de riscos menores ou iguais a 1×10^{-4} são considerados valores de intervenção; e o valor de 1×10^{-6} é considerado máximo tolerável (SWARTJES, 2015).

No Brasil não temos valores de referência válidos em nível nacional. No Estado de São Paulo a CETESB adota como tolerável risco inferior a 1×10^{-5} (CETESB, 2007)

Deve ser considerado que o cálculo efetuado foi conservativo, tanto em relação à incorporação do fator ADAF quanto ao cálculo da dose de absorção dérmica e a integração no tempo de vida. O uso do ADAF é muito recente e considerado conservativo, pois atribui um peso maior de risco para crianças e adolescentes. Mesmo tomando em conta tais considerações os valores de risco encontrados são consideravelmente elevados.

Diversos estudos também encontraram valores elevados de riscos decorrente da exposição à contaminação ambiental.

Incremento de risco de câncer elevado foi encontrado em um estudo de uma área contaminada por pesticidas organoclorados no Paquistão. A exposição ao solo contaminado (ingestão, contato dérmico e inalação) resultou em um risco superior a 10^{-6} , mais elevado que o de populações vizinhas não expostas. Neste cenário não havia exposição à água, o que poderia elevar consideravelmente o risco de câncer (SULTANA, *et al.*, 2014).

A contaminação de solo por pesticidas organoclorados decorrente de atividades industriais passadas foi avaliada em um estudo em Beijing, China. A população residente desta área urbana estaria exposta por ingestão, inalação e contato dérmico com o solo. A avaliação probabilística de riscos revelou um risco superior a 10^{-6} , e foi considerado não tolerável. As principais rotas de exposição foram contato dérmico e inalação de solo (YANG, QI, *et al.*, 2012).

As águas superficiais do rio Ebro na Catalunha, Espanha, foram analisadas em busca de compostos organoclorados. A avaliação de riscos, que considerou como cenário de exposição ingestão e contato dérmico com água e solo, encontrou um risco igual a $6,8 \times 10^{-5}$. A exposição ao solo foi mais relevante para o incremento de risco de câncer (FERRÉ-HUGUET, BOSCH, *et al.*, 2009).

A cidade de Punjabi, Paquistão, deparou-se com a contaminação de sua água subterrânea, única fonte para abastecimento humano. Um estudo recente mostrou que a água possuía elevada concentração de arsênio, e o incremento de risco de câncer foi de 46 a 600 vezes superior ao tolerável (SHAKOOR, NIAZI, *et al.*, 2015).

Um estudo em águas superficiais no norte da Grécia investigou a presença de pesticidas. Foi realizada uma avaliação probabilística de riscos à saúde humana, e foi demonstrado que o risco de câncer foi superior ao considerado tolerável pela USEPA para a-HCH (adultos e crianças), e alaclor e antrazina (apenas crianças) (PAPADAKIS, VRYZAS, *et al.*, 2015).

A ingestão de água contaminada foi objeto de uma avaliação de riscos em Bangladesh, Índia. Foi encontrado incremento de risco de câncer de 540 a 1.740 vezes superior ao valor tolerável de 10^{-5} devido à presença de arsênio na água (RAHMAN, DONG e NAIDU, 2015).

Um estudo realizado na Nigéria identificou riscos não toleráveis de ingestão de água subterrânea sem tratamento, cujas fontes de contaminação seriam provavelmente indústrias e outras atividades antropogênicas, indicando que medidas de proteção à saúde humana deveriam ser tomadas (AYEDUN, *et al.*, 2015).

A ingestão de solo foi evidenciada em um estudo em uma área urbana de Gugliasco, Itália. A avaliação de riscos teve por objeto uma área com solo contaminado por metais, e apontou que o risco de câncer para crianças por ingestão de solo em *playgrounds* foi considerado não tolerável (POGGIO e VRSCAJ, 2009).

O contato dérmico seguido da ingestão de solo mostrou-se significativo em uma avaliação de riscos realizada em Kirki, Grécia. O local era contaminado por arsênio, e o risco encontrado foi superior a 10^{-5} (NIKOLAIDIS, *et al.*, 2013).

Um estudo feito em áreas contaminadas de alguns países da Europa verificou que as rotas de exposição considerados mais importantes são a ingestão de solo (incluindo poeira), ingestão de vegetais, inalação de vapores e ingestão de água subterrânea (CARLON, 2007).

Swartjes (2015) indica que a importância das rotas de exposição pode variar de acordo com o país, o que está associado a diferenças geográficas e culturais principalmente.

Assim, a contaminação da água mostrou-se como mais relevante para o incremento de risco de câncer no tempo de vida em Vila Carioca. Conforme

observado, os resultados para contato dérmico com água e ingestão de água são da ordem de 10^{-3} para o percentil 50%, e 10^{-2} para o percentil 95%, mesmas ordens de grandeza do risco total.

O grupo etário com maior incremento de risco de câncer é o de 0<2 anos, sendo $4,6 \times 10^{-4}$ para o percentil 50%, e $7,6 \times 10^{-3}$ para o percentil 95%. O ADAF é um importante responsável por tal resultado, visto que atribui um peso 10 a tal grupo, sendo que para 2<16 o peso é 3, e para a partir de 16 o peso é 1.

Áreas contaminadas são cada vez mais comuns em cidades, havendo uma associação entre o número de áreas que necessitam de urgente remediação e o tamanho da cidade. As atividades antrópicas são as maiores responsáveis por contaminar o solo e água subterrânea, e considerando o elevado crescimento da população urbana, principalmente nos países em desenvolvimento, podemos afirmar que há uma tendência de que um maior número de pessoas sejam expostas a contaminação por substâncias químicas perigosas (SWARTJES, 2015).

Estudos que avaliem os impactos ambientais são de extrema importância para a proteção do meio e, por conseguinte à saúde pública. A forma como as sociedades têm se desenvolvido, pautadas pelo crescimento econômico e gerando externalidades negativas sobre os recursos naturais requer mais estudos e intervenções. Avaliações de risco entram nesse cenário como uma importante ferramenta da gestão de áreas ambientalmente impactadas por atividades antrópicas (RAHMAN *et al*, 2015).

Para realizar avaliações de riscos é de grande importância a utilização de dados de qualidade para a caracterização de parâmetros de exposição referentes à população brasileira, pois o uso de parâmetros provindos de outros países amplia as incertezas dos estudos de riscos. O Brasil e América do Sul, de maneira geral, apresentam diferenças geográficas, climática, culturais, dentre outras, em relação aos países do hemisfério Norte, o que deve ser considerado em avaliações de riscos (SWARTJES, 2015).

Em relação aos estudos de riscos realizados anteriormente pela empresa de pesticidas, não é possível realizar uma comparação direta destes com os resultados

deste estudo aqui realizado, visto que os pressupostos e métodos são significativamente distintos.

A avaliação de riscos realizada anteriormente mais detalhada foi conduzido pela empresa Environ, em 2005, onde foram considerados, além da ingestão e contato dérmico com água e solo, a ingestão de alimentos e a inalação de compostos voláteis, por meio de modelos matemáticos (ENVIRON, 2005).

O risco foi calculado para pontos específicos do bairro, e em quatro pontos a avaliação Tier 1 (uma avaliação preliminar) obteve um risco que excedeu o nível tolerável para câncer, mas foram desconsiderados devido a localizarem-se distantes uns dos outros, sugerindo não haver uma área de risco formada. A avaliação Tier 2, etapa final da avaliação, trouxe como resultado risco tolerável em relação a exposição ao solo, e a exposição a alimentos contaminados não deveria ser considerado na tomada de decisão devido a alta incerteza; e em relação a exposição a água não houve ultrapassagens do nível alvo para os compostos que foram relacionados a atividade da empresa poluidora. No entanto, para outros compostos o risco de câncer ultrapassou o valor tolerável. Para água subterrânea, os valores de risco também ultrapassaram os valores de referência, razão pela qual foi recomendado que o uso de poços na área fosse evitado (ENVIRON, 2005).

Swartjes (2015) demarca que ao redor do mundo há diferentes ferramentas de avaliação de riscos, e que são muito bem vistas quando usadas com sabedoria a fim de incluir as especificidades do local estudado. Porém ressalta a importância de uma convergência de tais ferramentas quando possível, pois isso fortaleceria este campo da ciência, e colocaria estudos realizados em diferentes lugares do mundo lado a lado, facilitando uma discussão sobre estes, bem como o intercâmbio de informações.

As avaliações de risco realizadas anteriormente tinham como objetivo avaliar se a qualidade da área apresentava níveis contaminação toleráveis para que pudesse continuar com suas funções, portanto avaliando exposições futuras. Os dados de contaminação utilizados em cada avaliação foram os do ano vigente, a fim de verificar o risco de uma população exposta àquele novo nível de contaminação.

6. CONCLUSÃO

Este estudo avaliou o risco da população residencial de Vila Carioca decorrente todo o tempo que esteve exposta ao solo e água, considerando a contaminação desde seu início, na década de 1960.

O incremento de risco de câncer no tempo de vida para área residencial de Vila Carioca foi superior aos valores toleráveis para exposição via água subterrânea e solo, de acordo com os valores de referência de São Paulo. Este valor de risco é considerado não tolerável também nos Estados Unidos, Canadá e Holanda, países que se destacam nesta área. O grupo etário que apresentou maior risco foi o de crianças de 0 a 2 anos. Este resultado certamente foi influenciado pela consideração do fator de ajuste dependente de idade (ADAF). Os caminhos de ingestão de água e contato dérmico com água foram os caminhos de exposição mais importantes, representando mais de 96% do risco total. Os caminhos de exposição via ingestão de solo e contato dérmico com o solo representou menos de 4% do risco total, porém ainda acima do valor de referência, considerando o percentil 95%.

O risco encontrado para cada caminho de exposição individualmente é considerado bastante elevado, com valores acima de 10^{-5} , portanto não toleráveis.

Deve ser enfatizado que o risco associado ao contato dérmico foi da mesma ordem de grandeza do risco de ingestão, tanto para exposição via água quanto ao solo. O cálculo de dose de absorção dérmica também foi baseado em considerações mais conservativas, em relação ao que usualmente tem sido feito, e esse pode ser o motivo de valores tão elevados.

A avaliação de risco realizada neste estudo pode ser considerada conservativa em relação ao modelo que tradicionalmente tem sido realizado em áreas contaminadas no Brasil. Isso se deve principalmente por incorporar recomendações recentes da USEPA, em especial para o fator de ajuste dependente de idade, estimativa de dose de absorção dérmica e por utilizar a avaliação probabilística. No entanto, a abordagem utilizada neste estudo é a mais atual e recomendada, pois incorpora conhecimentos recentes sobre os mecanismos de toxicidade das substâncias no organismo humano.

Vila Carioca é um bairro de São Paulo que se tornou emblemático do conflito de uso do solo para fins residenciais e industriais. A área tem um histórico de contaminação cujas fontes são atribuídas a algumas das indústrias lá instaladas. Uma delas foi responsabilizada por parte dos contaminantes presentes no solo e água, e vem realizando intervenções de modo a mitigar a contaminação e a exposição da população.

O monitoramento ambiental foi uma exigência do órgão ambiental de São Paulo para com a empresa contaminadora, o qual abrangeu aproximadamente 15 anos. Porém ao longo deste período ocorreram mudanças significativas no próprio programa de monitoramento, seja na localização dos pontos de amostragem, o período e frequência de amostragem, empresa responsável, dentre outros. A análise integrada de todas as informações sobre a área evidencia limitações na qualidade do monitoramento e, por conseguinte, nos estudos e decisões que se seguiram.

Esta avaliação de riscos realizada, apesar de conservativa, indica que mais estudos precisam ser feitos na área, a fim de melhor compreender a situação atual de contaminação e avaliar os riscos à população residente. Ressalta-se que é imperativo que a restrição do uso da água subterrânea seja mantida e que a população seja devidamente informada dos riscos envolvidos na área, em especial, relacionados ao solo contaminado.

7. REFERÊNCIAS

ABRHANS, P. W. Science of the Total Environment. **Soils: Their implications to human health.**, v. 209, p. 1–32, 2002.

ALBANESE, S. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the soils of a densely populated region and associated human health risks: the Campania Plain (Southern Italy) case study. **Environmental Geochemistry and Health**, p. 20, 2014. ISSN 02694042.

ALGUACIL, J. et al. Risk of pancreatic cancer and occupational exposures in Spain. **Ann. occup. Hyg.**, v. 44, n. 5, p. 391-403, 2000. ISSN S0003-4878(99)00119-2.

ANDREA, M. M. Contaminação do Solo por Pesticidas. **Centro de Proteção Ambiental**, 2004.

AYEDUN, H. et al. Toxic elements in groundwater of Lagos and Ogun States, Southwest, Nigeria and their human health risk assessment. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 3, p. 351, 2015. ISSN 0167-6369.

BFU DO BRASIL. **Estação de Tratamento de Águas Subterrâneas - Shell BIP. 20º Relatório trimestral de operação e monitoramento (período de 01/01/2012 a 30/03/2012).** Bfu do Brasil. São Paulo. 2012.

BINDER, S.; SOKAL, D.; MAUGHAN, D. Estimating soil ingestion: the use of tracer elements in estimating the amount of soil ingested by young children. **Archives of Environmental Health**, v. 41, n. 6, nov 1986.

BRASIL. Ministério de Estado da Agricultura. **Portaria nº 329 de 2 de setembro de 1985**, In: Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 1985.

BRASIL. Ministério de estado da Agricultura. **Portaria nº 153, de 07 de julho de 1988**, 1988.

BRASIL. **Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003.** ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. [S.l.]. 2003.

BRASIL. CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO. **Ministério do Meio Ambiente**, 2005. http://www.mma.gov.br/estruturas/smcq_seguranca/_publicacao/143_publicacao16092009113044.pdf.

BRASIL. **Resolução nº 420 de 08 de dezembro de 2009.** Conselho Nacional do Meio Ambiente. Diário Oficial da União. Brasília. 2009.

CARLON, C. **Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures toward amonization.** European Commission, Joint Research Centre, Ispra. Ispra. 2007.

CDC. **Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals.** Centers for Disease Control and Prevention. [S.l.]. 2009.

CETESB. **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo.** Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. São Paulo. 2001.

CETESB. **DECISÃO DE DIRETORIA Nº 103/2007/C/E, de 22 de junho de 2007.** Companhia De Tecnologia De Saneamento Ambiental. São Paulo. 2007.

CETESB. Apêndice A do Relatório de Qualidade das Águas Superficiais. **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo**, São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/variaveis.pdf>>. Acesso em: 05 dezembro 2014.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Banco d Áreas Contaminadas e Reabilitadas**, 2011. Acesso em: 03 mar 2014.

CETESB. **Texto explicativo - Relação de área contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo.** Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. São Paulo. 2014.

CETESB. **Áreas Contaminadas e Reabilitadas do Estado de São Paulo**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. São Paulo. 2015.

CHANPIWAT, P. et al. Human health risk assessment for ingestion exposure to groundwater contaminated by naturally occurring mixtures of toxic heavy metals in the Lao PDR. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, p. 4905-4923, 2014. ISSN 15732959.

CHOI, J. Y. et al. polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides residues in sediments and Manila clams (*Ruditapes philippinarum*) from along the Mid-Western coast of Korea. **Marine pollution bulletin**, v. 85, n. 2, p. 672-678, 2014. ISSN 1879-3363.

CHRISTOFARO, C.; LEÃO, M. M. D. Tratamento De Dados Censurados Em Estudos Ambientais. **Química Nova**, v. 37, n. 1, 2014. ISSN 1, 104-110, 2014.

CONVENTION, S. Countris- status of ratification. **Stockholm Convention**, 2016. Disponível em:
<<http://chm.pops.int/Countries/StatusofRatifications/PartiesandSignatoires/tabid/4500/Default.aspx>>. Acesso em: jan 2016.

CVS. **Centro de Vigilância Sanitária. Secretaria do Estado de Saúde de São Paulo**. Avaliação da exposição no entorno do Site Shell. São Paulo. 2003.

DEES, C. et al. DDT mimicks estradiol estimation of brest cancer cells to enter de cell cycle. **Molecular Carcinogeneses**, v. 17, p. 107-114, 1997. http://www.kean.edu/~jfasick/docs/Spring_09_SeniorSem_Sect02/Stephanie%20Long%20Presentation%20Dees%20et%20al%201997.pdf.

DIAMANTI-KANDARAKIS, E. et al. Endocrine-disrupting chemicals: an Endocrine Society scientific statement. **Endocrine society**, v. 30, n. 4, p. 293-342, jun 2009. ISSN 10.1210/er.2009-0002.

EL NEMR, A. et al. Levels, distribution, and risk assessment of organochlorines in surficial sediments of the Red Sea coast, Egypt. **Environ Monit Assess**, v. 185, n. 6, p. 4835-4853, out 2013. ISSN 1573-2959.

ENVIRON. **Avaliação de risco à saúde humana para o site Shell Ipiranga.** Environ. [S.I.]. 2005.

FAO. **Control of water pollution from agriculture.** Food and Agriculture Organization of the United Nations. Roma. 1996. (92-5-103875-9).

FERRÉ-HUGUET, N. et al. Human Health Risk Assessment of Environmental Exposure to Organochlorine Compounds in the Catalan Stretch of the Ebro River, Spain. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 83, p. 662–667, set 2009. ISSN 10.1007/s00128-009-9871-9.

GOLDNER, W. et al. Pesticide use and thyroid disease among women in the Agricultural Health Study. **American Journal of Epidemiology**, v. 17, n. 4, p. 455-64, fev 2010. ISSN 20061368.

HEALTH CANADA. Federal Contaminated Site Risk Assessment in Canada, Part V: Guidance on Human Health Detailed Quantitative Risk Assessment for Chemicals (DQRACChem). **Minister of Health**, Ottawa, p. 193, set 2010.

HERAG. **Gastrointestinal uptake and absorption, and catalogue of toxicokinetic models.** Health risk assessment for metals. [S.I.]. 2007.

IARC. **Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans - Preamble.** INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. Lyon. 2006.

IBGE. **Pesquisa de orçamentos familiares 2008-2009.** Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. [S.I.]. 2010.

ISLAM, S.; AHMED, K.; AL-MAMUN, H. Distribution of trace elements in different soils and risk assessment: A case study for the urbanized area in Bangladesh. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 158, p. 212-222, jul 2015. ISSN 0375-6742/©.

JAGA, K. What are the implications of the interaction between DDT and estrogen receptors in the body? **Medical Hypotheses**, v. 54, n. 1, p. 18-25, março 2002. ISSN 10.1054/mehy.1998.0811.

JONES, K. C.; DE VOOGT, P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. **Environmental Pollution**, v. 100, n. 1-3, p. 209-221, 1999. ISSN 10.1016/S0269-7491(99)00098-6.

KAMEL, F. et al. Neurologic symptoms in licensed private pesticide applicators in the agricultural health study. **Environmental Health Perspective**, v. 3, n. 7, p. 877-82, jul 2005. ISSN 16002376.

KANNAN, K. et al. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in foodstuffs from Asian and oceanic countries. **Environmental Contamination Toxicology**, 1997. ISSN 9297984.

KOIFMAN, S.; KOIFMAN, R. J.; MEYER, A. Human reproductive system disturbance and pesticide exposure in Brazil. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 2, p. 435-445, janeiro 2002.

MAHMOOD, A. et al. Human health risk assessment and dietary intake of organochlorine pesticides through air, soil and food crops (wheat and rice) along two tributaries of river Chenab, Pakistan. **Food and Chemical Toxicology**, p. 17–25 Contents, jun 2014. ISSN 10.1016.

MAN, Y. B. et al. DDTs in mothers' milk, placenta and hair, and health risk assessment for infants at two coastal and inland cities in China. **Environment international**, v. 65, p. 73-82, 2014. ISSN 0160-4120.

MOREIRA, L. F.; CRUZ, J. C. S. **Uso correto e seguro de fitossanitários**. Viçosa: Departamento técnico; EMATER;DETEC, 1996.

MORISSET, T. et al. Probabilistic mercury multimedia exposure assessment in small children and risk assessment. **Environment international**, v. 59, p. 431-441, 2013.

NAKATA, H. et al. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyl residues in foodstuffs and human tissues from china: status of contamination, historical trend, and human dietary exposure. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 43, n. 4, p. 473-480, 2002. ISSN 10.1007/s00244-002-1254-8.

NARDOCCI, A. C. Tese de Livre Docência, Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo. **Avaliação probabilística de riscos à exposição aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) para a população da cidade de São Paulo.** , São Paulo, 2010.

NEWFIELDS. **Avaliação de risco à saúde humana.** São Paulo. 2010.

NIKOLAIDIS, C. et al. Public health risk assessment associated with heavy metal and arsenic exposure near an abandoned mine (Kirki, Greece). **International Journal of Environmental health research**, v. 23, n. 6, p. 507-519, 2013. ISSN 10.1080/09603123.2013.769202.

NRC. Risk Assessment in the Federal Government : Managing the Process. **Natinal Research Concil**, Washington, D.C, 1983.

OEHHA. **Technical Support Document for Exposure Assessment and Stochastic Analysis.** Office of Environmental Health Hazard Assessment. California. 2000.

OLAYA-CONTRERAS, P. et al. Organochlorine exposure and breast cancer risk in Colombian womem. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 3, p. 125-132, janeiro 1998.

OSHA. APPENDIX F TO §1910.1200 – GUIDANCE FOR HAZARD CLASSIFICATIONS RE: CARCINOGENICITY (NONMANDATORY). **Ocupational Safety & Health Administration - United States Department of Labor**, 2013. Disponível em: <https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARD&p_id=301>. Acesso em: 5 fev 2016.

PAPADAKIS, E. N. et al. A pesticide monitoring survey in rivers and lakes of northern Greece and its human and ecotoxicological risk assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 116, p. 1-9, 2015. ISSN 01476513.

PINTO, M. et al. Determining oxidative and non-oxidative genotoxic effects driven by estuarine sediment contaminants on a human hepatoma cell line. **The Science of the total environment**, v. 478, p. 25-35, 2014. ISSN 0048-9697.

POGGIO, L.; VRSCAJ, B. A GIS-based human health risk assessment for urban green space planning--an example from Grugliasco (Italy). **The Science of the total environment**, v. 407, n. 23, p. 5961-70, 2009. ISSN 10.1016/j.scitotenv.2009.08.026.

RAHMAN, M. M.; DONG, Z.; NAIDU, R. Concentrations of arsenic and other elements in groundwater of Bangladesh and West Bengal, India: Potential cancer risk. **Chemosphere**, v. 139, p. 54-64, 2015. ISSN 1879-1298.

SAGIV, S. K. et al. Prenatal organochlorine exposure and behaviors associated with attention deficit hyperactivity disorder in school-aged children. **American Journal of Epidemiology**, v. 171, n. 5, p. 593-601, dez 2009. ISSN 10.1093/aje/kwp427.

SÃO PAULO. **Secretaria de Estado da Saúde de São Paulo**. Relatório parcial sobre a contaminação ambiental relacionada a Shell do Brasil S/A na Vila Carioca. São Paulo, p. 86. 2003.

SÃO PAULO. **LEI Nº 13.577, DE 08 DE JULHO DE 2009. Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas**. São Paulo. 2009.

SÃO PAULO. **Decisão de Diretoria 045/2014/E/C/I, de 20-02-2014**. Diário Oficial. São Paulo. 2014.

SATO, M. I. Z. et al. Assessing the infection risk of Giardia and Cryptosporidium in public drinking water delivered by surface water systems in Sao Paulo State, Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 442, p. 389–396, jan 2013. ISSN 10.1016/j.scitotenv.2012.09.077.

SETTIMI, L. et al. Prostate cancer and exposure to pesticides in agricultural settings. **International Journal of Cancer**, v. 104, n. 4, p. 458–461, jan 2003. ISSN 10.1002/ijc.10955.

SHAKOOR, M. et al. Unraveling Health Risk and Speciation of Arsenic from Groundwater in Rural Areas of Punjab, Pakistan. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 12, n. 10, p. 12371-12390, 2015. ISSN 1660-4601.

STANEK III, E. J.; CALABRESE, E. J. Daily Soil Ingestion Estimates for Children at a Superfund Site. **Risk Analysis**, v. 20, n. 5, 2000. ISSN 0272-4332/00/1000-0627\$16.00.

STANEK III, E. J.; CALABRESE, E. J.; ZORN, M. Soil ingestion distributions for Monte Carlo risk assessment in children. **Human and Ecological Risk Assessment**, v. 7, n. 2, 2001. ISSN 7080-7039/01.

SUASSUNA, K. **Cotaminação em Paulínia por aldrin, dieldrin, edrin e outros compostos tóxicos produzidos e descartados pela Shell do Brasil S.A.** Greenpeace Brasil. São Paulo, p. 17. 2001.

SULTANA, J. et al. Investigation of organochlorine pesticides from the Indus Basin, Pakistan: sources, air-soil exchange fluxes and risk assessment. **The Science of the total environment**, v. 497-498, p. 113-22, 2014.

SUMMAIYA, Z. L. et al. Comparison of pesticide residues in surface water and ground water of agriculture intensive areas. **Journal Of Environmental Health Science & Engineering**, jan 2011.

SUN, J. et al. Distribution and sources of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from upper reach of Huaihe River , East China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, p. 141-146, 2010.

SWARTJES, F. Insight into the variation in calculated human exposure to soil contaminants using seven different European models. **Integrated environmental assessment and management**, v. 3, n. 3, p. 322-332, 2007. ISSN 1080-7039.

SWARTJES, F. Human health risk assessment related to contaminated land: state of the art. **Environmental Geochemistry and Health**, Dordrecht, mar 2015.

SWARTJES, F. et al. State of the art of contaminated site management in The Netherlands: Policy framework and risk assessment tools. **Science of the Total Environment**, Bilthoven, v. 427-428, p. 1-10, mai 2012. ISSN 00489697.

THOMPSON, K. M.; BURMASTER, D. E. Parametric distribution for soil ingestion by children. **Risk Analysis**, v. 11, n. 2, 1991. ISSN 0272-4332/91/06000339506.50/.

UNEP. **The new nine POPs**. United Nations Environment Program - Stockholm Convention o Persistent Organic Polutants. Stockholm. 2010.

UNITED NATIONS. **GLOBALLY HARMONIZED SYSTEM OF CLASSIFICATION AND LABELLING OF CHEMICALS (GHS)**. **Fourth revised edition**. Nova Iorque e Geneva. 2011.

USEPA. **Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I Human Health Evaluation Manual (Part A)**. United States Environmental Protection Agency. Washington, D. C, p. 291. 1989.

USEPA. Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I Human Health Evaluation Manual (Part A). **United States Environmental Protency Agency**, Washington, D. C, p. 291, dezembro 1989.

USEPA. **Guidelines for Exposure Assessment**. United States Environmental Protection Agency. Washngton, DC, p. 22888-22938. 1992.

USEPA. Guidelines for Exposure Assessment. **United States Environmental Agency**, Washngton, D.C., p. 22888-22938, maio 1992.

USEPA. **Proposed Guidelines for Carcinogen Risk Assessment**. United States Environmental Protection Agency. Washington, DC. 1996.

USEPA. **Guiding Principles for Monte Carlo**. United States Environmental Protection Agency. Washington, DC. 1997.

USEPA. **Endocrine Disruptor Screening and Testing**. United States Environmental Protection Agency. Washington, DC. 1998.

USEPA. **Chapter 3: using probabilistic analysis in Human health assessment**. United States Environmental Protection Agency. Washington, DC, p. 1-27. 2001.

USEPA. Chapter 3: using probabilistic analysis in Human health assessment. **Environment Protection Agency**, Washington, p. 1-27, 2001.

USEPA. **Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I : Human Health Evaluation Manual (Part E , Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment) Final**. United States Environmental Protection Agency. Washington, DC. 2004.

USEPA. **Supplemental Guidance for Assessing Susceptibility from Early-Life Exposure to Carcinogens**. United States Environmental Protection Agency. Washington, DC. 2005.

USEPA. **Exposure factors handbook**. United States Environmental Protection Agency. Washington, DC. 2011. (EPA/600/R-09/052F).

USEPA. Health effects of PCBs. **United States Environmental Protection Agency**, 2013. Disponivel em: <<http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/tsd/pcbs/pubs/effects.htm>>. Acesso em: 04 fev 2016.

USEPA. **Recognition And Management Of Pesticide Poisonings**. United States Environmental Protection Agency. Washington, D.C. 2013a.

USEPA. Ingredients Used in Pesticide Products. **United States Environmental Protection Agency**, 2014a. Disponivel em: <<http://www2.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/chemically-related-groups-active-ingredients>>. Acesso em: 20 dez 2014.

USEPA. Deterministic and Probabilistic Assessments. **United States Environmental Protection Agency**, Washington, D.C, jun 2014b. Disponível em: <<http://www.epa.gov/risk/expobox/tiertype/de-des.htm>>. Acesso em: 20 dez 2014.

USEPA. Deterministic and Probabilistic Assessments. **United States Environmental Protecy Agency**, jun 2014b. Disponível em: <<http://www.epa.gov/risk/expobox/tiertype/de-des.htm>>. Acesso em: 20 dez 2014.

USEPA. **Risk Assessment Forum White Paper : Probabilistic Risk Assessment Methods and Case Studies**. Unites States Environmental Protecy Agency. Washington, DC. 2014c.

VALENTIM, L. S. O. Requalificação urbana em áreas de risco à saúde devido a contaminação do solo por substâncias perigosas: um estudo de caso na cidade de São Paulo. **Dissertação (Mestrado) FAU - USP**, São Paulo, p. 158, 2005.

WANG, H.-S. et al. Daily intake and human risk assessment of organochlorine pesticides (OCPs) based on Cambodian market basket data. **Journal of hazardous materials**, p. 1441-9, 2011. ISSN 1873-3336.

WONG, M. H. et al. A review on the usage of POP pesticides in China. **Chemosphere**, Hong Kong, v. 60, p. 740–752, 2005.

WU, C.; ZHANG, A.; LIU, W. Risks from sediments contaminated with organochlorine pesticides in Hangzhou, China. **Chemosphere**, nov 2012.

XUAN, F.; ZANG, S. Evaluation of risk associated with organchlorine pesticide contaminated sediment of the Lake Lianhuan watershed. **Ecotoxicology**, v. 20, n. 5, p. 1090-1098, 2011. ISSN 0963-9292.

YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. Metais Pesados Em Águas Superficiais Como Estratégia De Caracterização De Bacias. **Química Nova**, v. 21, n. 5, 1998.

YANG, D. et al. Residues of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Agricultural Soils. **Pedosphere**, v. 22, n. 2, p. 178-189, 2012. ISSN 1002-0160/CN 32-1315/P.

file:///C:/Users/User/Downloads/OCPs%20in%20Agricultural%20Soils%20of%20Zhangzhou%20City.pdf.

YANG, L.; XIA, X.; HU, L. Distribution and health risk assessment of HCHs in urban soils of Beijing, China., v. 184, n. 2377-87, p. 2377-87, 2012. ISSN 10.1007/s10661-011-2124-5.

YANG, W. et al. Distribution and health risk assessment of organochlorine pesticides (OCPs) in industrial site soils: A case study of urban renewal in Beijing, China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, n. 3, p. 366-372, jun 2008. ISSN 1001-0742.

ZHAO, L. et al. Source identification and health risk assessment of metals in urban soils around the Tanggu chemical industrial district, Tianjin, China. **Science of the Total Environment**, v. 468-469, p. 654-662, ago 2014. ISSN 0048-9697.