

Avaliação de Risco à Saúde Humana na Ingestão de Peixes Contaminados com Metais em Barra Mansa – RJ. Parte I - Mercúrio

Felipe Bernardes Duarte Silva

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFRJ

Maria Inês Couto Monteiro

Orientadora, Química Analítica, D. Sc.

Zuleica Castilhos

Co-orientadora, Geociências, D. Sc.

Resumo

A literatura tem registrado ao longo dos anos um aumento dos níveis de poluição nos sistemas aquáticos e sua influência na biota. Os efeitos desses poluentes podem ser letais ou subletais para todos os componentes da biota, tais como *phytoplankton*, *zooplankton*, *benthos*, peixes, pássaros e finalmente, humanos. Neste trabalho, a concentração de mercúrio total foi determinada em 50 amostras de músculos de peixes (Tilápias, Acarás e Cascudos), provenientes de um afluente do rio Paraíba do Sul que atravessa a cidade de Barra Mansa no estado do Rio de Janeiro. Com os resultados obtidos, foi realizado um estudo de avaliação de risco à saúde humana, utilizando o método proposto pela United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA, 1989a). Foi concluído que a ingestão de peixes pela população ribeirinha de adultos e crianças apresenta um risco potencial à saúde humana (quociente de risco > 1), enquanto que para a população urbana adulta e infantil não há risco à saúde humana. Estudos preliminares indicaram a presença de arsênio, selênio e antimônio nesses peixes.

1. Introdução

A literatura tem registrado ao longo dos anos um aumento dos níveis de poluição nos sistemas aquáticos e sua influência na biota. Alguns metais, em pequenas concentrações, são necessários nos processos metabólicos individuais, sendo assimilados pelos organismos marinhos. Contudo, sua capacidade de formar complexos com substâncias orgânicas podem alcançar concentrações até 1000 vezes maior que sua assimilação e fixação em tecidos, tornando-se tóxico para os organismos. Os efeitos desses poluentes podem ser letais ou subletais para todos os componentes da biota, tais como *phytoplankton*, *zooplankton*, *benthos*, peixes, pássaros e finalmente, humanos (LIMA JUNIOR et al., 2002).

Metais tais como ferro, cobre, zinco e manganês são essenciais no metabolismo biológico, enquanto que mercúrio, chumbo e cádmio não são essenciais, e portanto, são tóxicos, mesmo em níveis de traço. Os metais essenciais podem também produzir efeitos tóxicos quando em concentrações elevadas (TÜZEN, 2003).

Com exceção da exposição ocupacional, os peixes são as maiores fontes de contaminação do homem com mercúrio (VOEGBORLO et al., 1999). Análises dos músculos dos peixes são utilizadas para investigar possível transferência de metais pesados para a população humana via consumo alimentar. Análises dos fígados dos

peixes são utilizadas para determinar acumulações recentes dos metais, enquanto que as análises das gônadas são importantes para o conhecimento da possível transferência e/ou influência dos metais nos processos reprodutivos e também no consumo humano (LIMA JUNIOR et al., 2002). Barwick e Maher (2003) relataram a existência de trabalhos sobre a biomagnificação em peixes dos metais-traço selênio, cromo, cobre, manganês, ferro, chumbo, zinco, mercúrio.

De acordo com as recomendações de vários organismos internacionais, os níveis máximos tolerados de metais-traço tóxicos em peixes e derivados são muito baixos e habitualmente menores que $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ (peso úmido) para cádmio, menores que $0,5 - 1 \mu\text{g g}^{-1}$ (peso úmido) para mercúrio (dependendo da espécie de peixe) e menores que $1-2 \mu\text{g g}^{-1}$ (peso úmido) para chumbo (CID et al., 2001).

A espectrometria de absorção atômica é uma técnica freqüentemente aplicada para a determinação dos metais cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, níquel, zinco e mercúrio (VOEGBORLO et al., 1999; LIMA JUNIOR et al., 2002; SURES et al., 1995; MICARONI et al., 2000).

A metodologia de avaliação de risco é um instrumento para o gerenciamento dos impactos ambientais em um determinado local geográfico ou sobre a saúde da população humana. A U.S. EPA propôs uma metodologia intitulada “Avaliação de Risco Toxicológico à Saúde Humana e ao Meio Ambiente”. Através dela, alcança-se uma estimativa numérica de risco à saúde humana conseqüente da exposição ao contaminante. O valor é um fator adimensional resultante da razão entre a dose administrada (DA) e a dose de referência (DR). Os valores menores que 1 indicam a ausência de risco, enquanto que os fatores maiores ou iguais a 1 indicam a presença de risco (CASTILHOS, 2004).

No presente trabalho foram analisadas amostras de peixes coletados em um afluente do rio Paraíba do Sul que atravessa a cidade de Barra Mansa, localizada no estado do Rio de Janeiro e que recebe em diversos pontos despejo de esgoto doméstico não tratado, lixo doméstico e resíduos industriais. Há indicação de que as principais indústrias da região (CSN e outras) possuem programas de resíduos industriais.

2. Objetivo

O trabalho teve como objetivo geral estudar o risco potencial à saúde humana da ingestão de peixes provenientes da Região de Barra Mansa no estado do Rio de Janeiro, com relação à sua contaminação por metais pesados, entre eles o mercúrio.

3. Materiais e Métodos

3.1. Equipamento

Para a determinação de mercúrio total foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica portátil LUMEX modelo “Mercury Analyzer RA-915+” acoplado a um acessório de pirólise para sólidos LUMEX modelo “RP-91C”. O valor da concentração representa a média aritmética de três determinações.

3.2. Reagentes

Para a construção da curva de calibração foi utilizado o material de referência certificado Buffalo River Sediment 2704, com valor certificado de 1470 ppb de Hg, fornecido pelo National Institute of Standards and Technology. O mesmo material foi utilizado como referência para acompanhamento das análises. O valor médio obtido foi de 1563 ± 208 ppb de Hg (n=11).

3.3 Métodos

3.3.1. Amostragem

As amostras de peixe foram coletadas pelo pesquisador Leonardo A. Novo da FIOCRUZ/CESTEH, com tarrafa, num afluente do Rio Paraíba do Sul, na região de Barra Mansa, RJ. Foram coletados 10 Acarás e 3 Tilápias no dia 21 de maio, 3 Acarás e 5 Cascudos no dia 29 de maio, 11 Tilápias no dia 4 de julho, 3 Acarás e 1 Tilápia no dia 25 de julho e 14 Acarás no dia 18 de agosto, todas no ano de 2003, totalizando 50 amostras em 5 dias de coleta. As amostras de tecido muscular foram preparadas retirando-se pele e escama com auxílio de bisturi. Foram conservadas em freezer até a data da análise, quando uma pequena parte do filé foi então retirada e picotada.

3.3.2. Determinação de mercúrio total

Foi medida uma massa de aproximadamente 0,02 g de amostra e transferida diretamente para o atomizador do RP-91C. A amostra foi aquecida até 800°C, garantindo a dissociação de todos os compostos de mercúrio. Todos os produtos formados durante este aquecimento foram carreados por ar atmosférico através de uma bomba de vácuo adaptada ao aparelho, até a segunda parte do atomizador onde todos os compostos de mercúrio restantes são completamente dissociados, e outras substâncias que são potenciais interferentes são transformadas basicamente em água e dióxido de carbono. Após a atomização, o fluxo de gás segue para a célula analítica onde, num comprimento de onda de 254 nm, e com uso de um corretor Zeeman, foram determinados os teores de mercúrio total.

3.3.3. Estimativa da concentração média de metilHg em cada dia de coleta

Primeiramente foi calculada a concentração média de mercúrio total de todas as amostras de peixe. Em seguida, a concentração média de mercúrio foi re-calculada, utilizando a metodologia "Worst Case" (Equação 1). Então, considerou-se que 85% da concentração média de mercúrio total é de metilHg (BISINOTI & JARDIM, 2004).

$$CM_{WC} = CM + 2 \times \frac{DP}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

Onde,

- CM_{WC} = Concentração média de mercúrio, calculada pela metodologia *Worst Case*;

- CM = Concentração média de mercúrio obtida;
- DP = Desvio-padrão das medidas;
- n = Número de determinações

3.3.4. Avaliação de risco toxicológico à saúde humana

Os resultados de metilHg obtidos foram tratados com a metodologia denominada “Avaliação de risco toxicológico à saúde humana e ao meio ambiente” (U.S.EPA, 1989a). Nesta metodologia, determina-se a dose diária (DA) recebida pelo indivíduo de acordo com as características pelas quais ele está exposto em mg/kg.dia, utilizando a Equação 2.

$$DA = \frac{C \times TC \times DFE}{MC} \quad (2)$$

Onde,

- DA = Dose diária recebida pelo indivíduo (mg/kg.dia);
- C = Concentração do contaminante (mg/kg);
- TC = Taxa de contato (kg/dia);
- DFE = Fator de exposição (dias / 365 dias);
- MC = Massa corporal (kg);

A dose diária recebida é comparada com a dose de referência (DR) da substância em estudo. Essa comparação é feita através de um quociente, denominado quociente de perigo, dado pela razão DA / DR. Este quociente resulta em um fator adimensional, que se for menor que 1, indica que não há risco potencial para a saúde humana e se for maior ou igual a 1, indica que há risco potencial (CASTILHOS, 2004). A dose de referência é a dose máxima diária para população humana, sem apreciável risco de efeitos maléficos durante toda a vida, sendo o valor recomendado pela U.S.EPA (2005), para metilmercúrio em exposições orais, de 0,0001 mg/kg.dia.

Na aplicação da citada metodologia, foram feitas algumas considerações, relatadas a seguir: a) massa corporal média de um adulto igual a 70kg; b) massa corporal média de uma criança entre 6 e 12 anos igual a 29 kg (USEPA, 1989a); c) a população ribeirinha consome peixe 365 dias por ano (DFE = 1); d) a população urbana consome peixe durante 52 dias por ano, embora existam dados muito variados (GOLDER ASSOCIATES, 2003) (DFE = 0,1425); e) a taxa média de consumo de peixes de um indivíduo para a população ribeirinha foi de 0,2 kg por dia e f) a taxa média de consumo de peixes de um indivíduo para a população urbana do Rio de Janeiro foi de 16,4 kg por ano (JABLONSKI et al., 1997).

4. Resultados e Discussão

4.1. Determinação da concentração de mercúrio total

A Tabela 1 apresenta as concentrações de Hg total em peixes. Os tamanhos e as massas dos peixes indicam que são aqueles normalmente consumidos pela população. As concentrações variaram de 0,03 a 0,28 mg/kg.

Tabela 1. Concentração de mercúrio total em peixe

Data da coleta	N ^o	Tipo	Tamanho (cm)	Massa (g)	Hgtotal (mg/kg)	Data da coleta	N ^o	Tipo	Tamanho (cm)	Massa (g)	Hgtotal (mg/kg)
21/05/03	1	Acará	15	90	0,17	04/07/03	22	Tilápia	20	20	0,06
	2	Acará	20	210	0,10		23	Tilápia	16	20	0,06
	3	Acará	16	100	0,11		24	Tilápia	20	20	0,10
	4	Tilápia	20	250	0,09		25	Tilápia	15	100	0,05
	5	Tilápia	16	60	0,07		26	Tilápia	20	30	0,06
	6	Acará	18	190	0,20		27	Tilápia	16	40	0,08
	7	Acará	19	180	0,10		28	Tilápia	18	60	0,05
	8	Acará	15	90	0,12		29	Tilápia	19	40	0,08
	9	Tilápia	20		0,28		30	Tilápia	15	90	0,05
	10	Acará	16	200	0,08		31	Tilápia	16	20	0,07
	11	Acará	15	120	0,09		32	Tilápia	15	20	0,06
	12	Acará	16	110	0,10	25/07/03	33	Acará	13,5	80	0,08
	13	Acará	17	180	0,09		34	Acará	13,5	80	0,06
29/05/03	14	Acará	15	90	0,12		35	Acará	14,5	110	0,06
	15	Acará	10	10	0,04		36	Tilápia	12,5	50	0,07
	16	Cascudo	25,5	250	0,03	18/08/03	37	Acará	14	80	0,09
	17	Cascudo	21	160	0,09		38	Acará	13	80	0,05
	18	Acará	12,5	20	0,07		39	Acará	12,5	80	0,09
	19	Cascudo	21,5	300	0,06		40	Acará	13	50	0,09
	20	Cascudo	20,5	220	0,06		41	Acará	12	50	0,08
	21	Cascudo	21	250	0,09		42	Acará	12,5	50	0,07
							43	Acará	14	80	0,11
							44	Acará	13	40	0,08
							45	Acará	12	20	0,11
							46	Acará	12	20	0,05
							47	Acará	11	20	0,09
							48	Acará	13	80	0,09
							49	Acará	12,5	50	0,05
							50	Acará	17	200	0,17

4.2. Estimativa da concentração média de metilHg

A Tabela 2 apresenta a concentração média estimada de metilHg.

Tabela 2. Concentração média de metilHg, mg.kg⁻¹

Hg total	Desvio-padrão	Erro padrão	Hg total	metilHg médio
0,09	0,04	0,01	0,10	0,08

* Metodologia "Worst"

4.3. Avaliação de risco toxicológico à saúde humana

A Tabela 3 apresenta os valores de quociente de perigo para as populações ribeirinha e urbana. Observa-se que os valores de quociente (> 1) para a população ribeirinha de criança e adulto indicam que a ingestão de peixe pode causar risco potencial à saúde humana. Para a população urbana (quociente de risco < 1) não há risco potencial à saúde humana.

Tabela 3. Quociente de perigo para as populações ribeirinha e urbana

Tipo de população			
Ribeirinha		Urbana	
Adulto	Criança	Adulto	Criança
1,9	4,6	0,06	0,15

5. Conclusões

A ingestão de peixes coletados de um afluente do Rio Paraíba do Sul, que corta a cidade de Barra Mansa, RJ, oferece risco potencial à população ribeirinha de adulto e criança, com relação à contaminação por mercúrio. Estudos preliminares indicaram a presença de arsênio, selênio e antimônio nesses peixes. O trabalho de quantificação desses metais está em andamento.

6. Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pela bolsa de iniciação concedida, ao CETEM pela oportunidade e aos profissionais Lílian I. D. da Silva, Manuel C. Carneiro, Aline M. de Castro, Ana P. de C. Rodrigues, Aline dos S. Ramos e Luis R. Pedroso pelo apoio na elaboração do trabalho.

7. Referências Bibliográficas

BARWICK, M.; MAHER, W. Biotransference and biomagnification of selenium, copper, cadmium, zinc, arsenic and lead in a temperate seagrass ecosystem from Lake Macquarie Estuary, NSW, Australia. **Marine Environmental Research**, v.56, p.471-502, 2003.

BISINOTI, M.C. JARDIM, W.F. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. **Química Nova**, v. 27, p. 593-600, 2004.

CASTILHOS, Z., Apêndice B Análise de risco ambiental: instrumento de avaliação, prevenção e recuperação de áreas contaminadas. In: BIDONE, E.; MORALES, P.R.; Desenvolvimento Sustentável e Engenharia (Enfoque Operacional). Rio de Janeiro, RJ, Brasil:Instituto Militar de Engenharia, 2004, p.159-195.

CID, P.B.; BOIA, A.; POMBO, L.; REBELO, E. Determination of trace metals in fish species of the Ria de Aveiro (Portugal) by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v.75, p.93-100, 2001.

GOLDER ASSOCIATES. **Human health risk assessment, environmental risk assessment in the area around Pedra Branca Station**, Candeias, BA, 2003.

JABLONSKI S.; DU MONT A. S.; OLIVEIRA J. S. **O Mercado de Pescados no Rio de Janeiro** , vol. 3. Rio de Janeiro, Out. 1997. Disponível em: < <http://www.fiperj.rj.gov.br/Down/Pesca22.zip> > Acesso em: 2 jun. 2005.

LIMA JÚNIOR, R.G.S; ARAÚJO, F.G.; MAIA, M.F.; BRAZ PINTO, A.S. Evaluation of heavy metals in fish of Sepetiba and Ilha Grande Bays, Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Research Section**, v.89, p.171-179, 2002.

MICARONI, R.C.da C. BUENO, M.I.M.S.; JARDIM, W.de F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Química Nova**, v. 23, p.487-495, 2000.

SURES, B, TARASCHEWSKI, H, HAUG, C. Determination of trace metals (Cd, Pb) in fish by electrothermal atomic absorption spectrometry after microwave digestion. **Analytica Chimica Acta**, v. 31, p.135-139.

TÜZEN, M. Determination of heavy metals in fish samples of the middle Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Food chemistry**, v.80, p. 119-123, 2003.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S.EPA); **Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS): Human Health Evaluation Manual: Part A**. July, 1989.

VOEGBORLO, R.B.; EL-METHNANI, A.M.; ABEDIN, M.Z. Mercury, cadmium and lead content of canned tuna fish. **Food Chemistry**, v.67, p. 341-345, 1999.