

ANÁLISE DE RISCO TOXICOLÓGICO

Giuliano Marchi

Luiz Roberto G. Guilherme

São Paulo, 2/4/2009



ROTEIRO

- INTRODUÇÃO
- DEFINIÇÕES E CONCEITOS
- PRINCÍPIOS GERAIS
- EXEMPLO
 - ✓ Metais pesados: os fertilizantes são seguros?

ANÁLISE DE RISCO

O QUE É? PORQUE É FEITA?

- Todas as nossas decisões do dia-a-dia acontecem a partir de uma “análise de risco”



Quais riscos são mais aceitos?

Voluntários vs Involuntários



- **Riscos voluntários** são aqueles associados a atividades que nós decidimos realizar (e.g., dirigir um carro ou uma motocicleta, fumar, ingerir bebidas alcoólicas).



- **Riscos involuntários** associados a atividades que acontecem conosco sem o nosso conhecimento ou consentimento. Fenômenos da natureza como relâmpagos, inundações, tornados, etc., e a exposição a **contaminantes ambientais** são exemplos de riscos involuntários.

ANÁLISE DE RISCO

O que é? Porque é feita?

- Todas as nossas decisões do dia-a-dia acontecem a partir de uma “análise de risco”
- A saúde humana e o ambiente
- Estabelecimento de base científica regulatória para proteção da saúde pública e do ambiente
- A complexidade das transferências no ambiente
 - Estabelecimento de prioridades
 - Agentes químicos, físicos e biológicos

Análise de risco vs Estabelecimento de prioridades

Quais poluentes são prioritários?

O exemplo dos EUA: 2007 (USEPA & ATSDR)

1. Arsênio
2. Chumbo
3. Mercúrio
4. Cloreto de vinila
5. Bifenilas policloradas
6. Benzeno
7. Cádmio
8. Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
9. Benzo(a)pireno
10. Benzo(b)fluoranteno
11. Clorofórmio
12. DDT, P,P'
13. Aroclor 1254
14. Aroclor 1260
15. Dibenzo(a,h)antraceno
16. Tricloroetileno
17. Dieldrin
18. Cromo, hexavalente
19. Fósforo, branco
20. Clordane

Scorecard

THE POLLUTION INFORMATION SITE

Investigate Pollution Topics

TOXICS

- ▶ Toxic Chemical Releases
- ▶ Lead Hazards
- ▶ Superfund

AIR

- ▶ Smog and Particulates
- ▶ Hazardous Air Pollutants

WATER

- ▶ Clean Water Act
- ▶ Watershed Indicators

AGRICULTURE

- ▶ Animal Waste

ENVIRONMENTAL JUSTICE

- ▶ Community Center
- ▶ En Español

HEALTH HAZARDS

- ▶ Chemical Profiles
- ▶ Health Effects
- ▶ Regulations

ZIP TO YOUR COMMUNITY

GO ▶

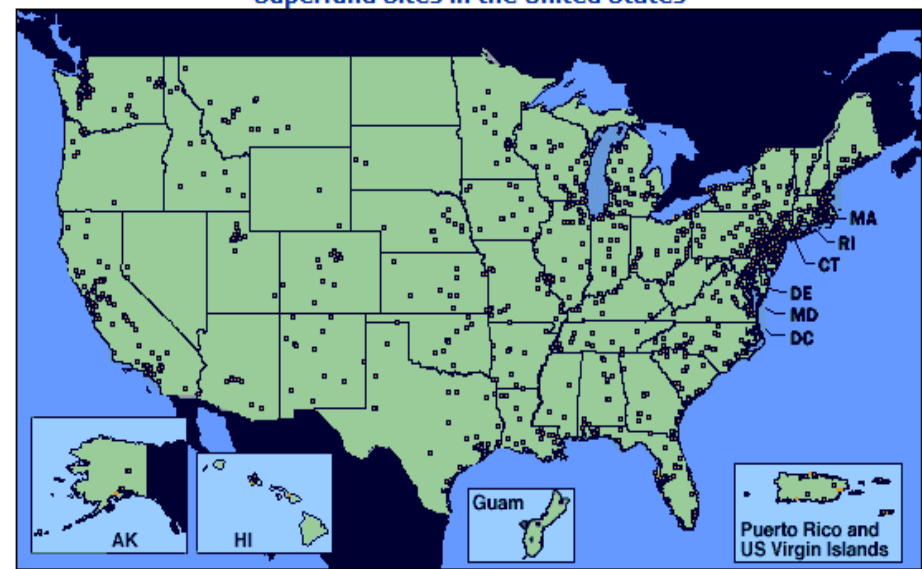
POLLUTION LOCATOR | Superfund

[Superfund sites](#) are the nation's worst toxic waste sites: 1,305 are scheduled for cleanup on the National Priorities List (NPL). About 11 million people, including 11 million children, live within 1 mile of a federal Superfund site and confront potential public health risks. Scorecard profiles the risks these sites pose to the environment. Scorecard ranks [sites](#) by how high they scored in EPA's Hazard Ranking System, and [states](#) and [counties](#) by number of Superfund sites.

FIND WHAT YOU ARE LOOKING FOR

[Provide your zipcode](#) to get a report for your community, or use the [Pollution Locator](#) to search for specific areas or companies. To zoom in to a specific area, click on the map below.

Superfund Sites in the United States



[Map Locating Superfund Site](#)

- [ALARK HARD CHROME, RIVERSIDE County, CA](#)

[top]

[Site Description](#)

Stage of Clean-up: [Study Underway](#)

Conditions at Proposal (July 27, 2000): The Alark Hard Chrome site occupies approximately 0.25 acre in a light industrial area of the city of Riverside. An electroplating shop operated on site from 1971 to 1985. Eighteen open plating tanks were housed in the front and middle rooms of the shop. The tanks were set directly on the ground in "cut outs" in the concrete floor. As metal parts were lifted out of each tank, the plating solution would drip and spill onto the floor and into the 3-inch to 5-inch gap between the tank and the floor. Plating solutions were also allegedly discharged directly into a 4-foot wide by 40-foot deep pit located in the middle room. Water from washdowns in the plating areas flowed into three floor drains that were routed to a 500-gallon underground holding tank located outside the rear of the building. The back room of the shop housed grinders and polishers. During a 1982 investigation of the site, personnel from the Riverside County Department of Health observed "pools of chemicals" outside the back door of the shop. In 1985, the owners of Alark Hard Chrome ceased operations and took the plating tanks off site. The underground holding tank was also taken off site sometime in the mid- or late-1980s.

[top]

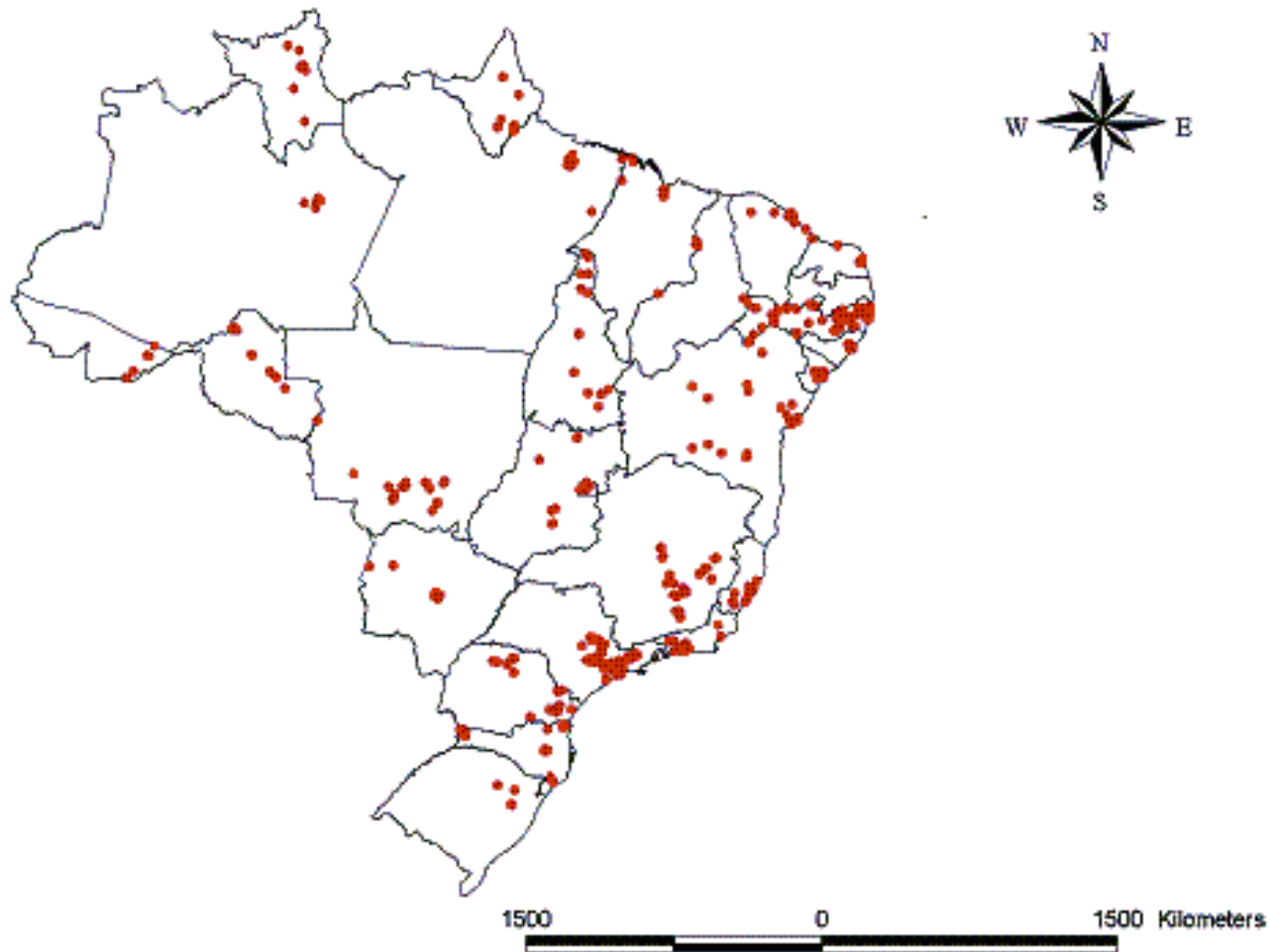
[Threats and Contaminants](#)

Contaminants Detected

	Ground Water	Surface Water	Air	Soil	Other
CADMIUM (CD)		X			
CHROMIUM	X	X			
CHROMIUM COMPOUNDS	X	X			
CHROMIUM, HEXAVALENT	X	X			
CYANIDES (SOLUBLE SALTS)					X
NOS					
NICKEL		X			
NICKEL COMPOUNDS		X			

[top]

ÁREAS COM POPULAÇÃO SOB RISCO DE EXPOSIÇÃO A RESÍDUOS PERIGOSOS



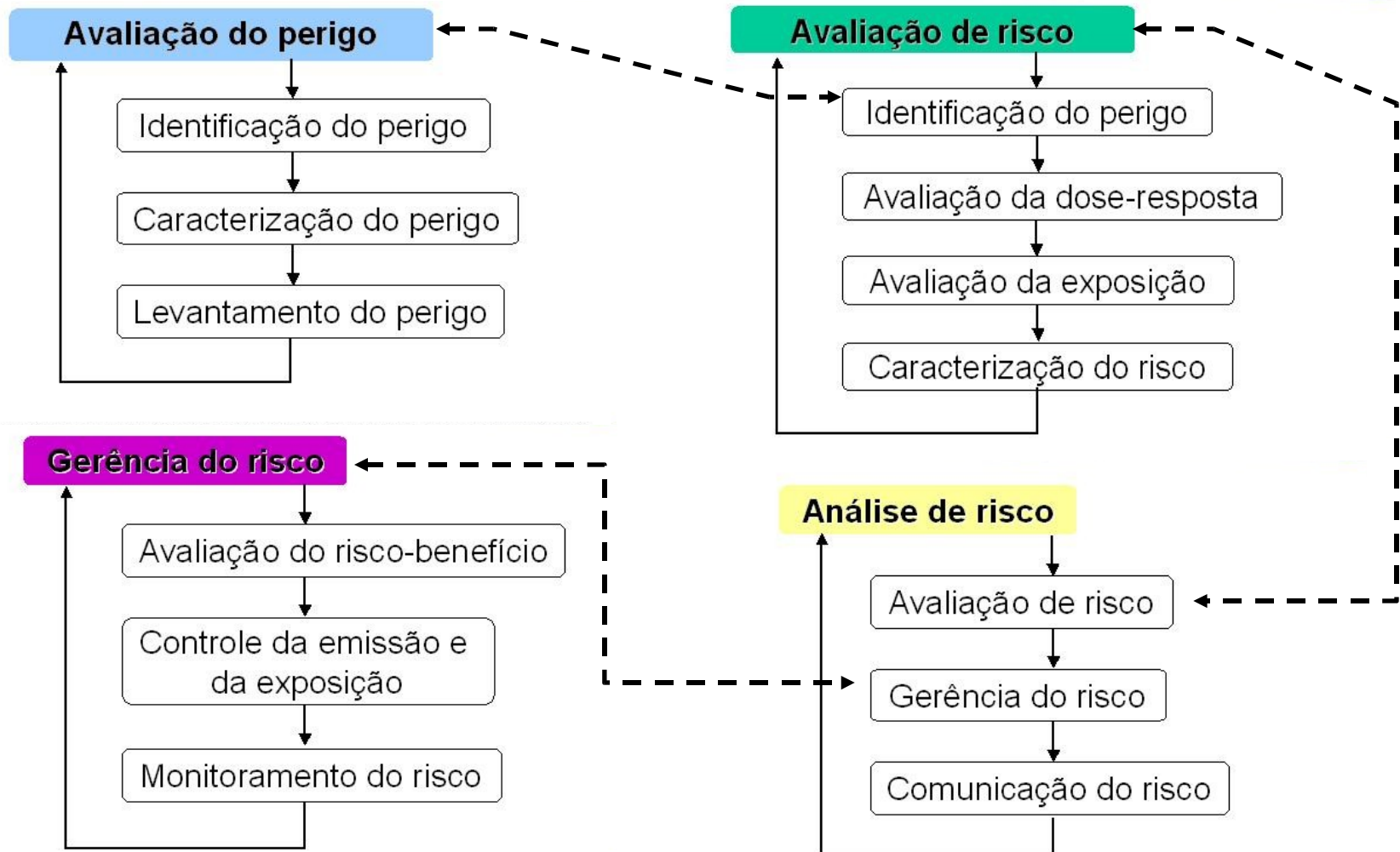
Região/UF	Nº
Brasil (BR)	703
Norte (N)	87
Rondônia (RO)	12
Acre (AC)	10
Amazonas (AM)	15
Roraima (RR)	11
Pará (PA)	10
Amapá (AP)	11
Tocantins (TO)	18
Nordeste (NE)	192
Maranhão (MA)	11
Piauí (PI)	7
Ceará (CE)	13
Rio Grande do Norte (RN)	21
Paraíba (PB)	13
Pernambuco (PE)	84
Alagoas (AL)	11
Sergipe (SE)	9
Bahia (BA)	23
Sudeste (SE)	285
Minas Gerais (MG)	42
Espírito Santo (ES)	16
Rio de Janeiro (RJ)	70
São Paulo (SP)	157
Sul (S)	59
Paraná (PR)	24
Santa Catarina (SC)	30
Rio Grande do Sul (RS)	70
Centro-Oeste (CO)	80
Mato Grosso do Sul (MS)	20
Mato Grosso (MT)	34
Goiás (GO)	8
Distrito Federal (DF)	18

DEFINIÇÕES E CONCEITOS



Análise de Risco

Terminologia Padrão (IUPAC)



Fonte: Adaptado de Duffus (2001); Guilherme (2005).

<http://www.biotechnologia.com.br/revista/bio34/bio34.pdf>

Definições e conceitos

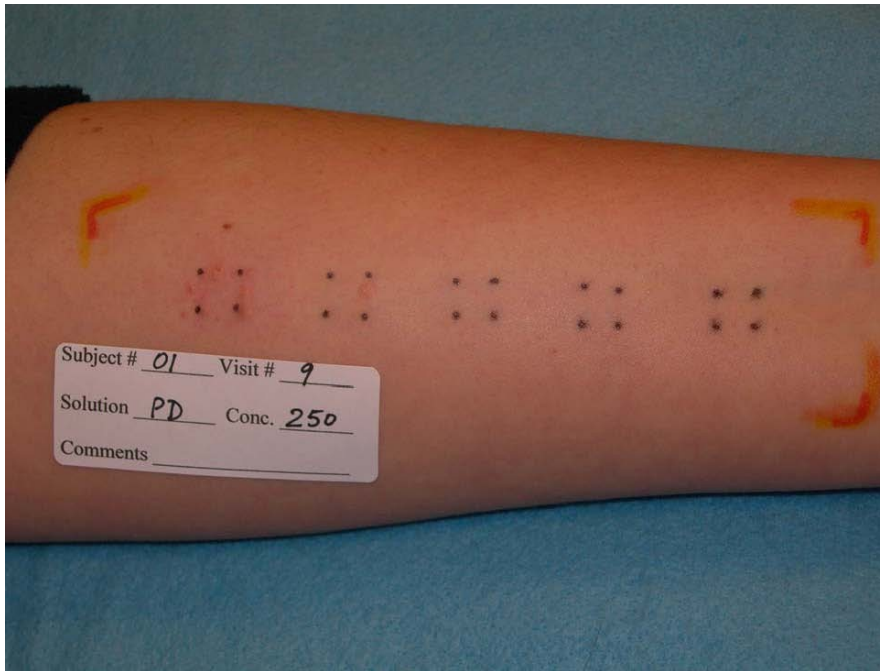
- **Perigo** (do Inglês, *hazard*): **propriedade** inerente de um agente (químico, físico ou biológico) ou uma situação capaz de causar efeito adverso em algo.
- **Exposição**: concentração, duração, frequência ou intensidade de um agente particular que atinge um sistema-alvo.
- **Risco** (do Inglês, *risk*): **probabilidade** de ocorrência de efeitos adversos

$$\text{Perigo} + \text{Exposição} = \text{Risco}$$

Definições e conceitos

- **Dose de referência (RfD, em Inglês)**

- É uma estimativa de dose de uma **exposição diária** de uma população humana (incluindo grupos sensíveis) que provavelmente não apresenta risco de **efeitos adversos** (durante toda a vida).

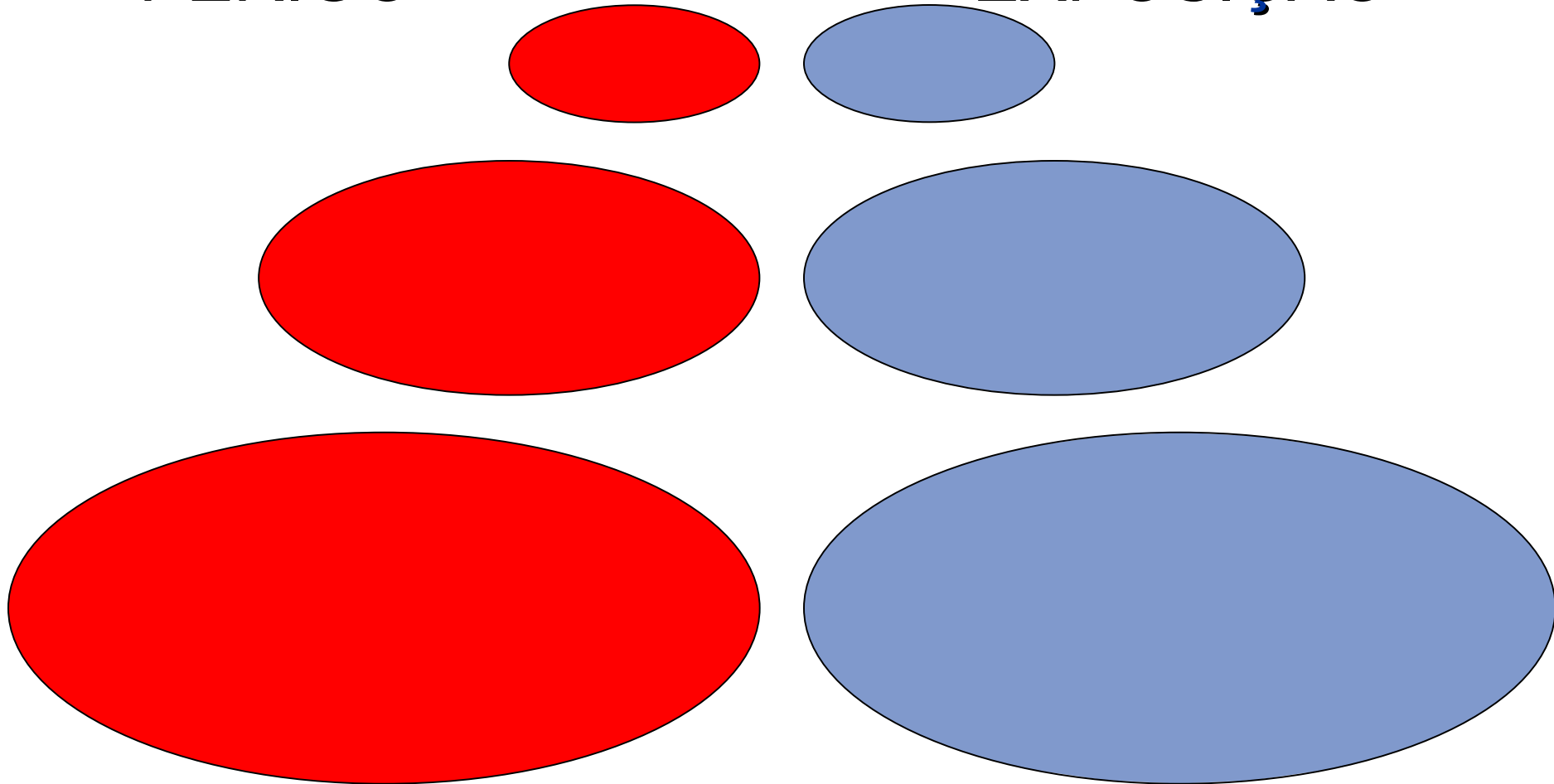


Risco vs RfD

Perigo e Exposição variam em intensidade

PERIGO

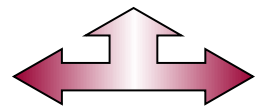
EXPOSIÇÃO



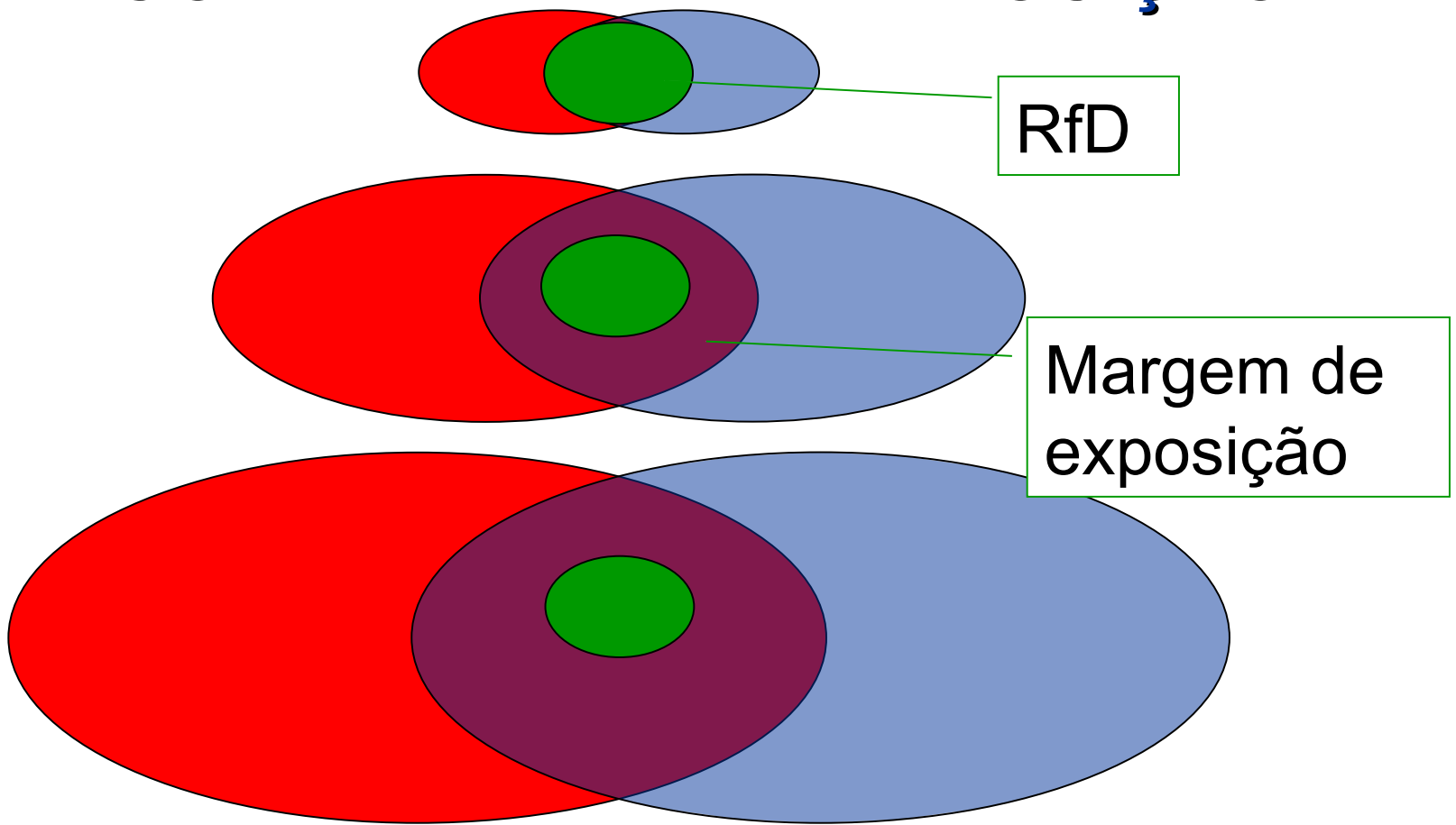
Risco vs RfD

RISCO

PERIGO



EXPOSIÇÃO



RfD

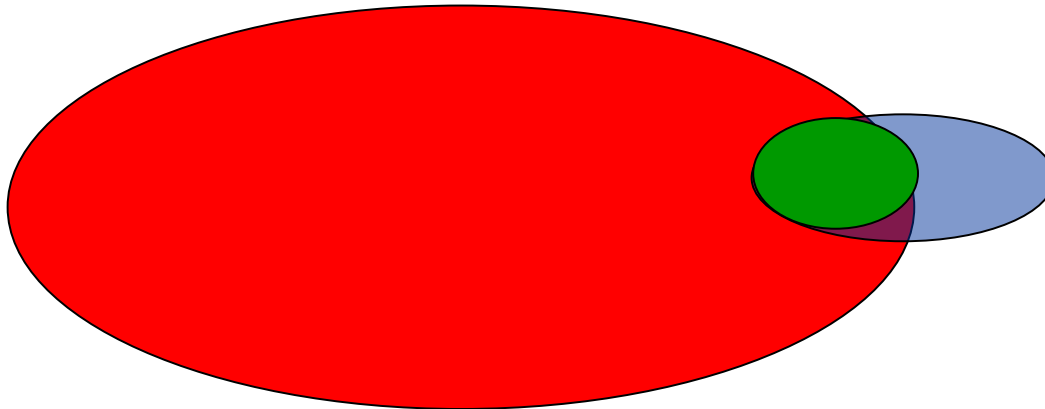
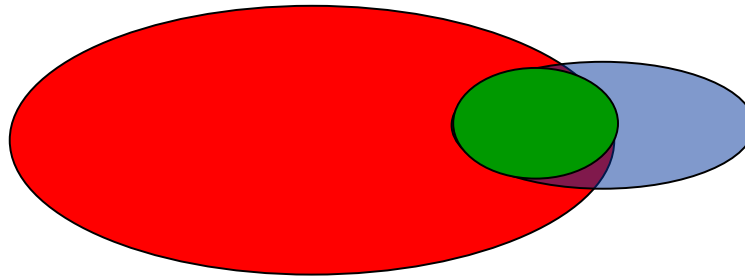
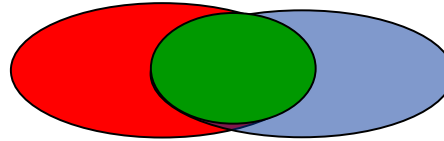
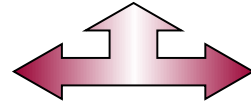
Margem de exposição

Risco vs RfD

RISCO

PERIGO

EXPOSIÇÃO

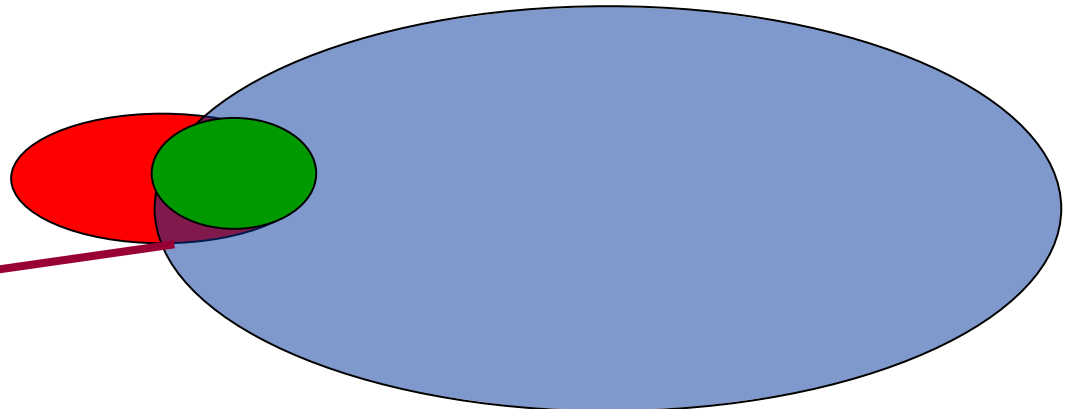
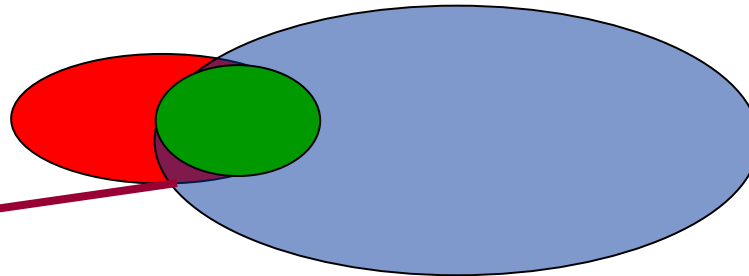
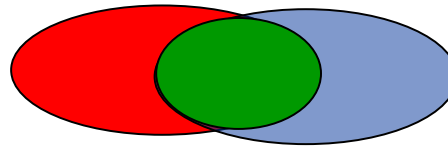
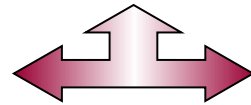


Risco vs RfD

RISCO

PERIGO

EXPOSIÇÃO



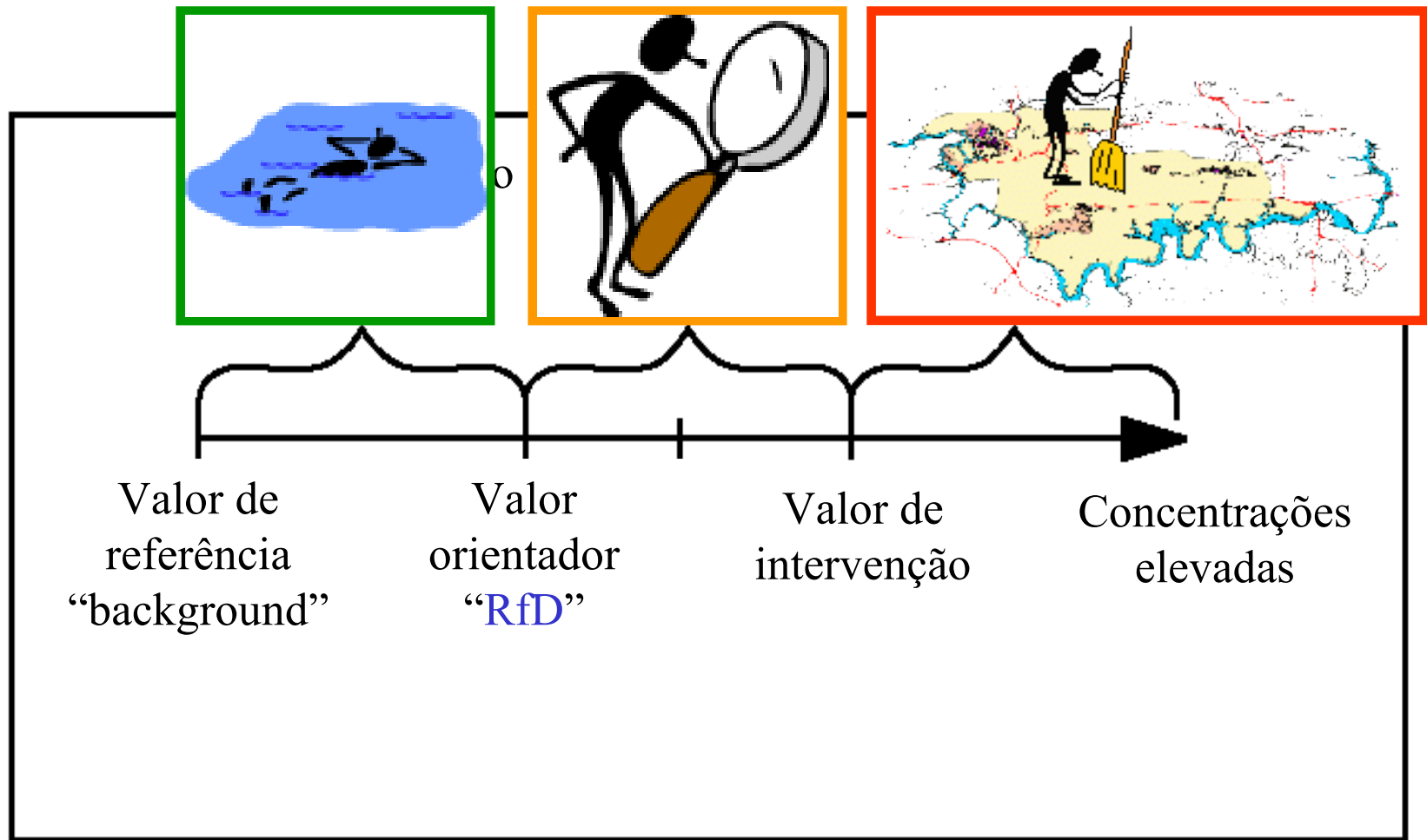
Quanto maior a exposição a um dado agente perigoso, maior é o risco, podendo mesmo extrapolar aquele **risco considerado aceitável**

PRINCÍPIOS GERAIS



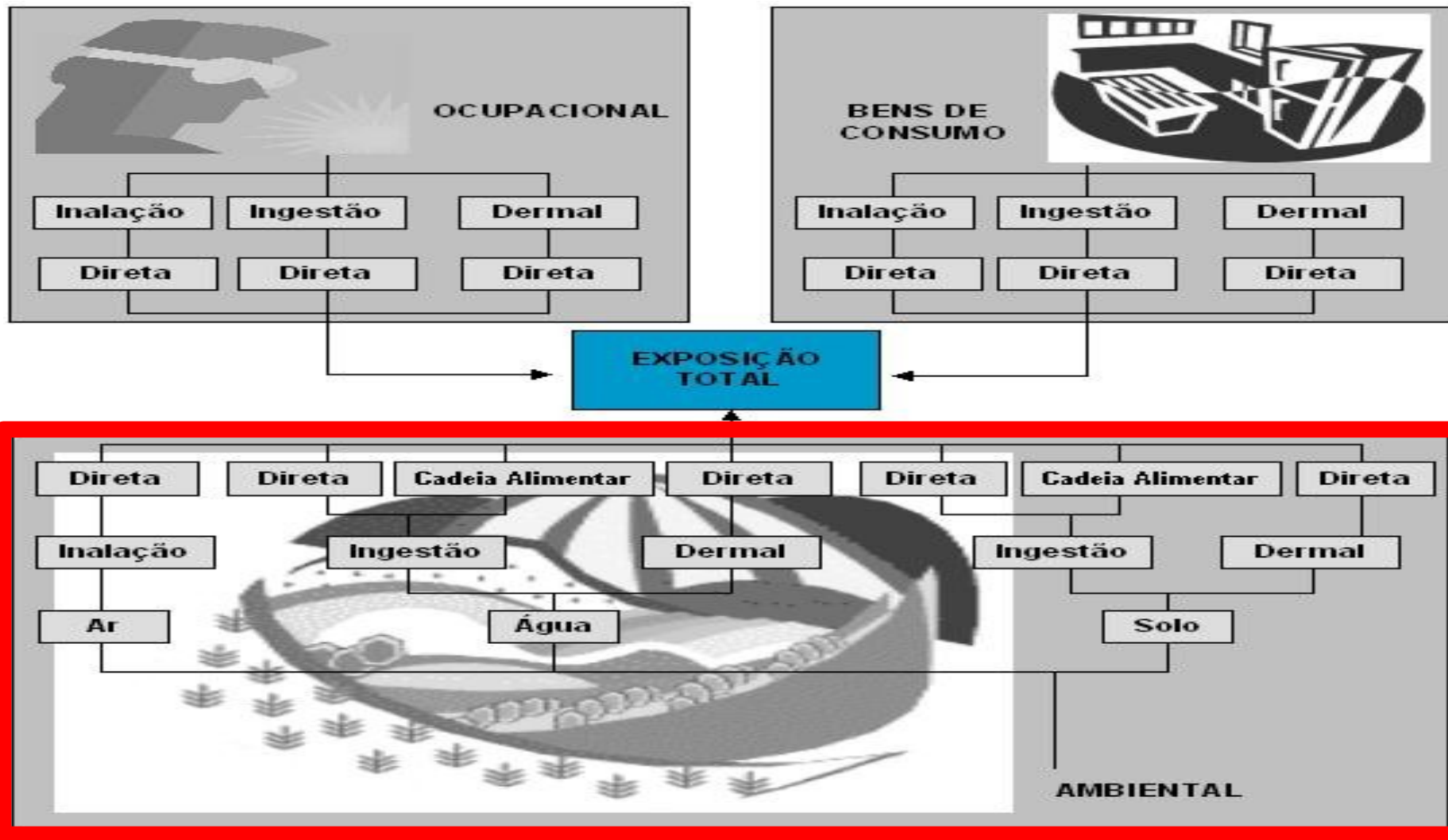
Valores orientadores para solo

Modelo conceitual



Avaliação de risco à saúde

Rotas principais de exposição



Fonte: Adaptado de Fairman et al. (1999) por Guilherme (2008)

EXEMPLO

Metais em fertilizantes

Luiz Roberto Guimarães Guilherme & Giuliano Marchi

METAIS EM FERTILIZANTES INORGÂNICOS



**AVALIAÇÃO DE RISCO
À SAÚDE APÓS A APLICAÇÃO**

Tradução e adaptação do original preparado por:
The Fertilizer Institute (TFI)

Luiz Roberto Guimarães
Guilherme
&
Giuliano Marchi



- Métodos consistentes - Ciência
- Cenários representativos
- Protetor da saúde humana

Metodologia

Estudo do TFI (EUA):

- Cálculo inverso do risco → concentração baseada em risco (**RBC**)
- Três passos:
 - ’ Delimitar escopo: maiores riscos possíveis
 - ’ Deduzir **RBC** para cada metal
 - ’ Comparar **RBCs** com análises de **fertilizantes**

Estudo de Caso Brasileiro:

- Mesmo escopo do TFI:
 - ✂ Cálculo das RBCs usando dados do Brasil
 - ✂ Comparar RBCs Brasil com RBCs estudo TFI
- ✂ Comparar RBCs com análises de fertilizantes (indústria e literatura)
- ✂ Comparar RBCs com valores da IN 27

Estudo TFI (EUA)

- **2 categorias de fertilizantes inorgânicos:**
 - fosfatados e
 - micronutrientes
- **12 metais:** arsênio, cádmio, cromo, cobalto, chumbo, mercúrio, molibdênio, níquel, selênio, vanádio e zinco; e um radionuclídeo, o rádio 226
- **Residentes rurais**, incluindo adultos e crianças
- **3 rotas de exposição**
 - Ingestão involuntária de solo
 - Contato do solo com a pele
 - Ingestão de produtos agrícolas
- Cenários de propriedades agrícolas:
 - um grupo e
 - vários grupos de culturas

$$RBC = \frac{TR \text{ ou } THI}{SACF * \left\{ \frac{AR * 1}{FON} * \left[\frac{ED * EF * IRs * RAFs * CF}{BW * AT} * TOX \right] + \left[\frac{ED * EF * SA * AF * ABS}{BW * AT} * TOX \right] \right\}} + \frac{ED * EF * IRc * RAfc}{BW * AT} * TOX$$

LIMITE (mg/kg-dia)

concentração do metal no fertilizante que pode ser considerada segura (RBC)

$\frac{ED * EF * SA * AF * ABS * CF}{BW * AT}$ = Fator de aporte sumário (SIFd) via Contato do Solo com a Pele / Fertilizante

taxa de aplicação do fertilizante

$\frac{ED * EF * IRc * RAfc}{BW * AT}$ = Fator de aporte sumário (SIFd) via Ingestão de Alimentos / Fertilizante

fatores que determinam quanto do metal pode entrar no organismo humano

■ Em uma avaliação de risco quantitativa clássica:

$$\text{DOSE} = \text{LIMITE (RfD)} \Leftrightarrow \text{LIMITE} / \text{DOSE} = 1$$

- DOSE = quantidade (metal no solo) * fatores (determinam quanto metal entra no organismo)

$$\text{quantidade} = (\text{taxa} * \text{concentração} * \text{acumulação})$$

- DOSE = (taxa * concentração * acumulação) * fatores

LIMITE

$$\frac{\text{LIMITE}}{(\text{taxa} * \text{concentração} * \text{acumulação}) * \text{fatores}} = 1$$

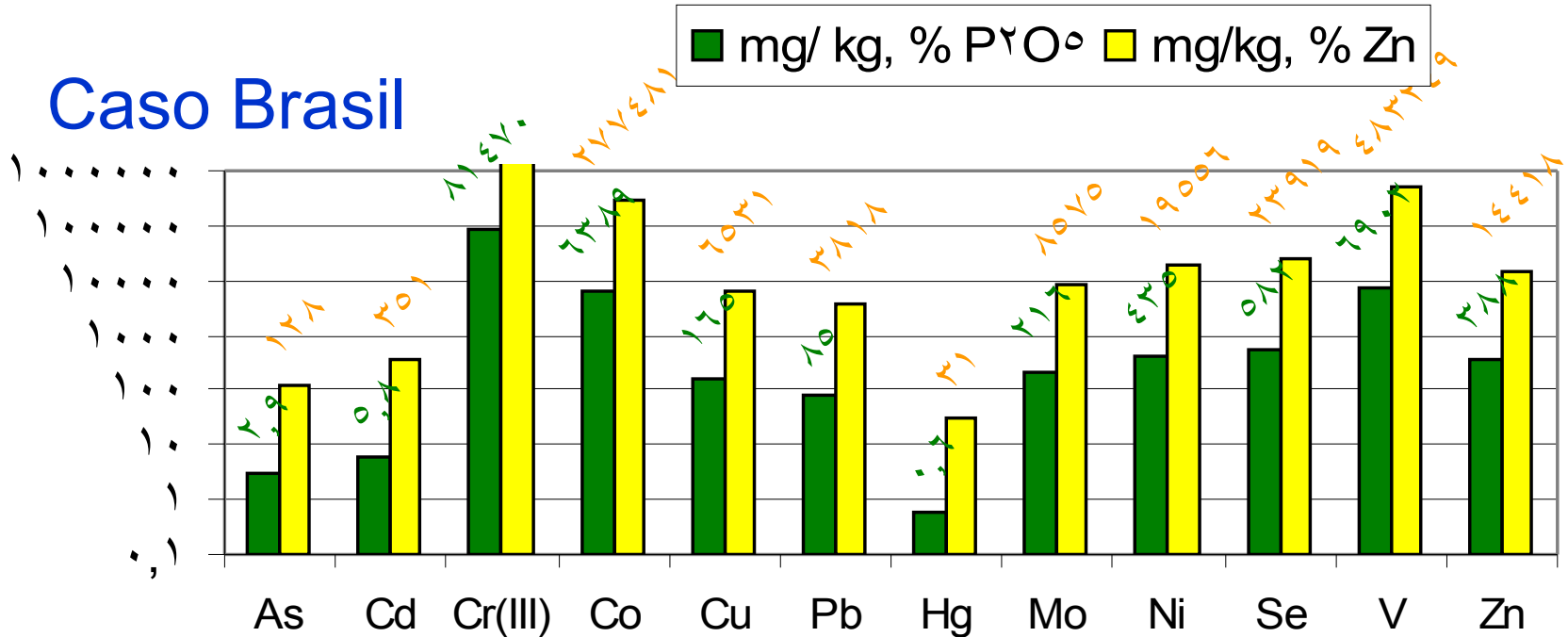
LIMITE

$$\frac{\text{LIMITE}}{(\text{taxa} * \text{acumulação}) * \text{fatores}} = \text{CONCENTRAÇÃO (RBC)}$$

Caso Brasil

- **Taxa de aplicação de fertilizantes** (kg nutriente/ha)
 - **Fosfatados**: vegetais = 133; raízes = 429; grãos = 72
 - **Micronutriente**: 6 kg de Zn/ha (cada 3 anos)
- **Fator de acumulação de metais no solo**
 - Kd para metais em solos do Brasil (exceto Mo, Se, V)
 - 1500 mm chuva/ano
- **Massa corporal e ingestão de alimentos**: IBGE
- **Fator de absorção pelas plantas**
 - Dados de **PUF** do Brasil (Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) ou TFI (demais)
- **Toxicidade (~ LIMITE)**
 - Dados do TFI, exceto para Pb → OMS (mais protetor)

Caso Brasil



Fosfatados: As, Cd, Hg e Zn → RBCs Brasil mais restritivas que EUA

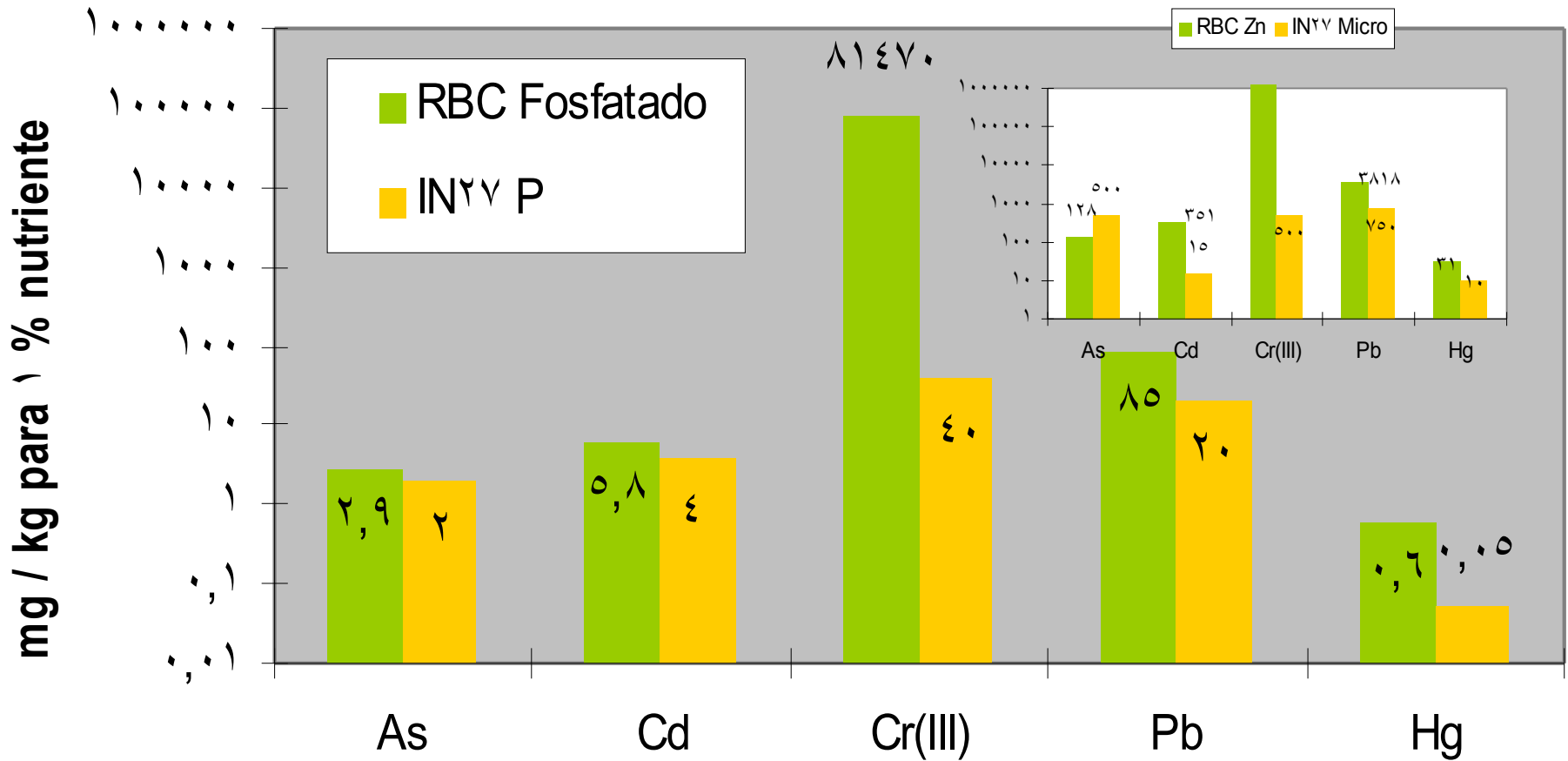
- **Por que?** > K_d, > acumulação no solo, > risco de transferência para planta, contato dermal ou ingestão acidental de solo
- Para Zn, além do > K_d, também > PUF → > transferência para planta

Micro: Brasil menos restritivo que TFI → dose Zn ~ 5,5 vezes menor

Caso Brasil: Resultados de análises de fertilizantes são maiores que as RBCs estimadas?

- **P:** 1 excedente para Cd em 04-14-08 (Gabe & Rodella, 1999) e nenhum excedente para As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn (9 categorias de fertilizantes fosfatados e 111 amostras)
- **Micro:** 2 (dois) excedentes para Cu em produtos do tipo “fritas” (Vale & Alcarde, 2003) e nenhum excedente para Cd, Cr, Cu, Ni e Pb (28 amostras analisadas)

Caso Brasil: RBCs vs IN 27 (Anexo I)



Obs: Dados para micro na IN 27 consideram a somatória de todos os micronutrientes e a RBC somente considera a presença de Zn.

Propósito

- Primeira tentativa de estabelecimento de valores orientadores para metais **sugere limites (RBCs)** → orientação para fins reguladores visando à proteção da saúde humana no cenário atual de **uso de fertilizantes** no Brasil
- **Dados levantados:**
 - **Indicam** que os **metais não causam danos** à saúde humana após a aplicação de fertilizantes inorgânicos no Brasil (fertilizantes minerais que contenham o nutriente fósforo e fertilizantes com micronutrientes visando o fornecimento de zinco)
 - **Sugerem** que os **limites** equivalentes às RBCs estabelecidos pela **legislação** brasileira (**IN27**) são **seguros** do ponto de vista da avaliação de risco à saúde

Projetos em andamento

- Elementos-Traço e sua Relação com Qualidade e Inocuidade de Fertilizantes e Corretivos Agrícolas no Brasil - *CNPq/MAPA/SDA N° 064/2008*
- Análise de Risco de Elementos-Traço em Fertilizantes e Corretivos Agrícolas: Avaliação, Gerenciamento e Comunicação - *CNPq/MAPA/SDA N° 064/2008*
- Avaliação de Disponibilidade de Metais Pesados para Plantas Cultivadas em Um Solo Tratado com Fontes Alternativas de Potássio - *MCT/CNPq/CT - Agronegócio N° 43/2008*

MUITO OBRIGADO!!!

Giuliano Marchi

giuliano.marchi@cpac.embrapa.br

Luiz Roberto Guimarães Guilherme

guilherm@ufla.br

