

A pattern of overlapping, rounded rectangular shapes in various shades of green, resembling a microscopic view of cells or a grid, located in the top-left corner of the page.

tics

B

B

Toxicologia Ambiental

Unidade B
Toxicologia Ambiental

1. ECOTOXICOLOGIA

Introdução

Parada Obrigatória

Assista ao vídeo sobre o uso indevido de óleo diesel, disponível em:

< <http://objetoseducacionais2.mec.gov.br/handle/mec/12623> >

Bioconcentração, bioacumulação e biomagnificação

As expressões bioacumulação e biomagnificação descrevem um processo pelo qual a concentração de poluentes nos animais aumenta conforme o aumento do nível trófico (na direção do topo da cadeia alimentar). A diferença entre esses termos é, portanto, muito sutil.

Esses termos são definidos de forma mais precisa em uma publicação recente sobre o assunto:

- “Bioconcentração é o processo que causa o aumento da concentração de uma substância química em um organismo aquático, em relação a sua concentração na água, devido à incorporação, através de sua absorção, unicamente pela água, a qual pode ocorrer pela superfície respiratória e/ou pela pele”.
- “Biomagnificação é a acumulação de uma substância na biota em toda a extensão da cadeia alimentar através da alimentação”.
- “Bioacumulação é o somatório desses dois processos”.

Para que esses processos ocorram, a substância deve ser lipossolúvel, ou seja, possuir a propriedade de se dissolver preferencialmente em gorduras, podendo assim fixar-se nos tecidos dos seres vivos e ali permanecer quando persistentes.

A lipossolubilidade é também função do alto grau de cloração dessas moléculas que as faz capazes de atravessar com facilidade a estrutura fosfolipídica das membranas biológicas e de se acumularem no tecido adiposo.

A propriedade físico-química que mede o grau de solubilidade em gorduras é o coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) que por ter valores muito dispersos é normalmente expresso na forma logarítmica. Recentemente¹⁵ esta propriedade foi utilizada para fazer correlações preditivas da bioacumulação de poluentes orgânicos. A importância deste trabalho reside no fato de que a bioconcentração pode ser investigada em laboratório, mas o mesmo não acontece com a bioacumulação, uma vez que ela não inclui o efeito de biomagnificação.

Parada Obrigatória

Assista ao vídeo sobre o uso indevido de óleo diesel, disponível em:

< <http://objetoseducacionais2.mec.gov.br/handle/mec/17073> >

O fato de esses compostos também terem uma solubilidade relativa na água é que os tornam disponíveis para a bioacumulação nos seres vivos. Caso eles fossem insolúveis em água, eles se depositariam no solo e sedimentos e não podendo se dissolver na água se tornariam indisponíveis para o consumo.

As classes de compostos com maior capacidade de bioacumulação são compostos cíclicos, aromáticos e clorados com moléculas grandes, ou seja, pesos moleculares maiores do que 236g/mol. Exemplos de compostos pertencentes a esta classe são o DDT, clordano, lindano, heptacloro, aldrin, dieldrin toxafeno, mirex e clordecona.

Recentemente, foi feito um estudo no México examinando os níveis de DDT diretamente no tecido adiposo de mulheres residentes em regiões de baixa e alta exposição ao DDT. Os níveis de DDT no tecido adiposo das mulheres participantes do estudo foram consistentes com os registros dos volumes de DDT pulverizados no México. Devido a seu caráter lipofílico o DDE, metabólito do DDT, tem sido encontrado no leite materno de populações mexicanas onde a malária é endêmica, em concentrações maiores do que as permitidas pela OMS. O estudo confirmou a amamentação como um mecanismo de eliminação desse inseticida, através da correlação entre o tempo de amamentação e a quantidade de DDT remanescente no tecido adiposo. O consumo de peixe e presunto também está fortemente relacionado com os níveis de DDE no tecido adiposo das mulheres mexicanas, porém DDT também foi encontrado em vegetais, alimentos que não contêm lipídios e os autores sugerem a realização de pesquisas para estabelecer os mecanismos que poderiam ser responsáveis pela incorporação de DDT em vegetais.

A lipossolubilidade desses compostos, aliada a sua estabilidade química, faz com que se concentrem indefinidamente ao longo da cadeia alimentar. Um exemplo muito ilustrativo dessa propriedade pode ser encontrado numa revisão do livro "Our Stolen Future" recentemente publicada: é descrita a viagem hipotética de uma molécula de PCB do seu ponto de fabricação no Alabama, EUA, até o Atlântico Norte, onde sua concentração no tecido gorduroso de um urso polar acaba sendo, segundo o autor, magnificada por um fator de 3 bilhões.

Mecanismos da Biotransformação

A biotransformação pode ocorrer através de dois mecanismos:

- Mecanismo de ativação ou bioativação - que produz metabólitos com atividade igual ou maior do que o precursor.

Ex.: a piridina é biotransformada no íon N-metil piridínico que tem toxicidade cinco vezes maior que o precursor. O mesmo ocorre com o inseticida paration que é biotransformado em paraoxon, composto responsável pela ação tóxica do praguicida.

- Mecanismo de desativação - quando o produto resultante é menos tóxico que o precursor.

É comum encontrar-se na literatura científica os termos metabolização e destoxificação como sinônimos de biotransformação. Hoje, no entanto, utiliza-se o termo metabolismo para descrever o comportamento geral das substâncias (endógenas e exógenas) no organismo, o que inclui absorção, distribuição, biotransformação e eliminação. Esse termo é comumente usado para se referir à biotransformação, o que é compreensível, visto que os produtos da biotransformação de xenobióticos são conhecidos metabólitos.

Entretanto, a destoxificação não é sinônimo de biotransformação. Isto porque destoxificação significa diminuição de toxicidade e nem todas as reações de biotransformação, como citado acima, produzirão metabólitos menos tóxicos ou ativos que o seu precursor. É importante ressaltar que, na maioria das

vezes:

- Nenhum fármaco deixará de ser, no mínimo, parcialmente biotransformado.
- Nenhum fármaco sofrerá apenas um tipo de biotransformação.
- Duas espécies animais não biotransformarão um fármaco de maneira idêntica.
- Nenhuma biotransformação permanecerá inalterada com doses repetidas do fármaco.

Sítios de biotransformação

A biotransformação pode ocorrer em qualquer órgão ou tecido orgânico como, por exemplo, no intestino (flora microbiota), pulmões, rins, pele e mucosas, testículos, placenta, medula óssea, sangue, etc., são as chamadas biotransformações extraepáticas. No entanto, a grande maioria das substâncias, sejam elas endógenas e exógenas são biotransformadas no fígado.

O fígado é o maior órgão do corpo humano com diversas e vitais funções, destacando-se entre elas, as transformações de xenobióticos e nutrientes. Por ser o sítio primário para a biotransformação, o fígado é potencialmente vulnerável à ação tóxica de um xenobiótico que sofre bioativação. A biotransformação é efetuada, geralmente por enzimas, principalmente aquelas existentes nos chamados microsomas hepáticos (pequenas vesículas presentes no retículo endoplasmático), são as que catalisam a maioria das reações de FASE I e na fração solúvel do citoplasma (citosol), que contém as enzimas responsáveis pela biotransformação de FASE II. As mitocôndrias, núcleos e lisossomas possuem menor capacidade de biotransformação. Assim, as reações de biotransformação são referidas, frequentemente, como microssômicas ou citosólicas, de acordo com as localizações subcelulares das enzimas envolvidas.

Fases da Biotransformação

As reações de biotransformação são categorizadas não somente pela natureza da reação envolvida (oxidação, redução, etc.), mas, também pela sequência normal com que elas ocorrem. Essas reações catalisadas pelas enzimas biotransformadoras de xenobióticos são classificadas em reações de fase I (ou pré-sintéticas) e reações de fase II (sintéticas ou de conjugação).

A fase I compreende um conjunto de reações de oxidação, redução e hidrólise que preparam os toxicantes para as reações da fase II. Essas reações, geralmente, modificam a estrutura química da substância mediante adição de um grupo funcional (-OH, -NH₂, -SH, ou -COOH), o que resulta em um pequeno aumento de hidrofiliabilidade. As enzimas responsáveis pela FASE I estão localizadas no retículo endoplasmático das células do fígado ligados à membrana reticular.

As reações de biotransformação de fase II, também chamadas de reações de conjugação, incluem glicuronidação, sulfonação (mais conhecida como sulfatação), acetilação, metilação, conjugação com glutatona e conjugação com aminoácidos. Os substratos endógenos dessas reações interagem com grupos funcionais presentes na molécula do xenobiótico ou que foram introduzidos ou expostos durante a fase I. Na maioria das reações de conjugação formam-se compostos altamente polarizados e hidrossolúveis que são prontamente excretados pelos rins.

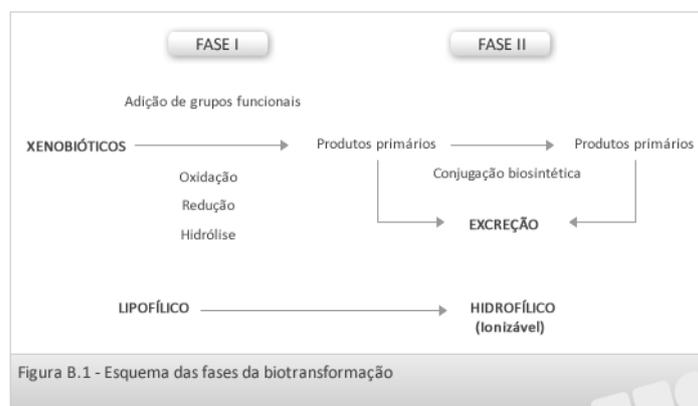
As substâncias que possuem grupos funcionais hidrofílicos sofrem conjugação direta, com formação de produtos facilmente excretáveis. Entretanto, para os compostos lipossolúveis, pouco polares, têm-se sempre as reações pré-sintéticas, como condição para posterior conjugação. Portanto, a velocidade de excreção do agente tóxico está relacionada com sua estrutura química.

Um bom exemplo é o fenol que é excretado após conjugação direta, enquanto a biotransformação do

benzeno requer ambas as reações, ou seja, ele é inicialmente biotransformado em fenol pela introdução de um grupo hidroxila

(-OH) durante a fase I (oxidação) e, o fenol formado, é então conjugado por uma reação de fase II (sulfatação) em fenil sulfato.

Esquema das fases da biotransformação:



Reações de Fase I

- Hidrólise
- Oxidação
- Redução

Reações de Fase II

- Conjugação com ácido glicurônico
- Conjugação com sulfato
- Conjugação com aminoácidos
- Acilação
- Metilação
- Conjugação com glutathiona

Respostas bioquímicas e fisiológicas de organismos

Os organismos expostos aos agentes tóxicos, dependendo da concentração e tempo de exposição, podem apresentar respostas bioquímicas e fisiológicas.

O metabolismo celular ocorre seguindo alguns princípios: é altamente econômico; possui propriedades autorreguladoras; é ligado a estruturas subcelulares, supracelulares e estrutura molecular; é organizado dentro de uma hierarquia estrutural e funcional. Por que ele é importante? Ele disponibiliza estruturas altamente energéticas, como o ATP; disponibiliza estruturas redutoras, como o NADPH⁺, H⁺; disponibiliza elementos intermediários, como mononucleotídeos, aminoácidos, acetil-coenzima A e monossacarídeos, usados na síntese de ácidos nucleicos, proteínas, lipídeos e carboidratos; biossintetiza biomacromoléculas com funções específicas, como biocatalisadores, mensageiros, substâncias de reserva, elementos estruturais, etc.

É com a ajuda das reações de regulação e controle altamente sintonizadas, que o metabolismo possibilita que as necessidades dos organismos sejam satisfeitas, considerando que existe uma coerência entre os

organismos e o ambiente onde eles vivem. Especialmente os ácidos nucleicos (mensageiros de informações genéticas) e as proteínas (como enzimas e elementos estruturais) são responsáveis pelas atividades metabólicas. Por isso, é essencial que estas macromoléculas trabalhem na velocidade e especificidade corretas. Fatores ambientais e/ou antropogênicos adversos podem interferir no funcionamento dessas macromoléculas.

O metabolismo é regulado por várias enzimas. Enzimas sensíveis podem funcionar como indicadores de sinais (indícios) de alterações no metabolismo. Além da quantidade da enzima produzida, os estressores podem influenciar a atividade enzimática.

Estressores antropogênicos podem agir nos níveis molecular e celular, interferindo na organização, estrutura e composição de biomembranas (alterações na permeabilidade); na concentração e atividade de macromoléculas (alterações na concentração e atividade de enzimas); na produção, incremento ou inibição de substâncias, que funcionam como reagentes de proteção ou antiestresse (prolina, por exemplo); na indução de novo sistema metabólico ou alterações de decurso (processo) de reações bioquímicas, provocando alterações na composição celular.

Para se usar sinais de bioindicadores na avaliação de alterações do estado normal do sistema, faz-se necessário que as oscilações dos parâmetros, a serem analisados, sejam conhecidas dentro de um espectro de situação de normalidade. Os bioindicadores devem mostrar reações proporcionais ou graduais, refletindo o grau de alteração sofrida pelo ambiente. A bioindicação em nível bioquímico e fisiológico funciona no reconhecimento precoce do efeito de impactos ambientais. Entretanto, é importante considerar que normalmente podem ocorrer várias reações bioquímicas e fisiológicas ao mesmo tempo. Abaixo, há alguns exemplos de reações que podem ser consideradas como parâmetros no monitoramento da qualidade ambiental. A maioria das metodologias foi desenvolvida em estudos sobre avaliação dos efeitos da poluição atmosférica na vegetação.

Avaliação de risco ecotoxicológico

A Avaliação de Risco Ecotoxicológico é uma ferramenta utilizada para se estimar o perigo ao meio ambiente e (de forma indireta) à saúde humana, que um determinado contaminante e/ou resíduo perigoso possa causar em certas situações, como também tomar decisões de gerenciamento ambiental, elaborar ações corretivas e/ou emergenciais e, ainda, quantificar metas de remediação específicas para a área de interesse. A caracterização ecotoxicológica deve ser realizada para complementar a caracterização física e química, com a finalidade de avaliar os impactos potenciais à vida aquática.

A Avaliação de Risco Ecotoxicológico investiga as evidências existentes no que se refere ao potencial de um elemento, composto químico, agente físico ou biológico, de causar efeitos adversos a organismos e ecossistemas expostos à toxicidade ou degradação, e prover, quando possível, uma estimativa da relação entre a extensão da exposição ou degradação e o aumento da probabilidade ou severidade de efeitos adversos.

O Risco Ecotoxicológico pode ser expresso de várias maneiras. Enquanto algumas avaliações provêm uma estimativa probabilística de efeitos adversos e exposição a certos elementos, outras podem ser deterministas ou nivelar qualitativamente através de coletas. Nesses casos, a probabilidade de efeitos adversos é expressa através de comparações semiquantitativas ou qualitativas de efeitos à exposição.

A Avaliação de Risco Ecotoxicológico, assim como Avaliação de Risco Humano, é baseada em dados científicos que são frequentemente difíceis e complexos, conflitantes ou incompletos. A análise de

tais dados para a avaliação de risco depende de julgamento profissional baseado em perícia científica. O julgamento profissional é necessário para: delinear e conceitualizar a avaliação de risco; avaliar e selecionar métodos e modelos; determinar a relevância dos dados disponíveis para a avaliação de risco; desenvolver suposições baseadas na lógica e princípios científicos para preencher as lacunas de informação; e interpretar a importância ecológica de efeitos previstos ou observados.

O processo estratégico de avaliação deve considerar as variáveis físicas e químicas que atuam na distribuição das substâncias antrópicas no ambiente e buscar metodologias de alerta para avaliar consequências biológicas de suas interações nos diferentes compartimentos ambientais, incluindo saúde humana.

Biomarcadores

O uso de bioindicadores e biomarcadores na avaliação da toxicidade de compostos químicos de origem antrópica em áreas impactadas vem sendo amplamente utilizado nas últimas décadas. Bioindicadores são definidos como uma espécie capaz de indicar os primeiros sinais de estresse ambiental, causado por contaminantes em diferentes níveis de organização biológica. Biomarcadores são alterações biológicas que expressam a exposição e/ou o efeito tóxico de poluentes presentes no ambiente. Um biomarcador eficiente deve apresentar grande susceptibilidade, boa sensibilidade, relativa especificidade e baixo custo de análise.

Referências

KODO, Alberto Katsumiti Filho. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006. Disponível em: www.ufpr.edu.br

DUARTE, Maria Alice Ibãñez. **Monografia de Especialização**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2002. Disponível em: www.ufrj.edu.br

LIMA, Josanidia Santana. **Bioindicação, biomonitoramento: Aspectos bioquímicos e morfológicos**. Disponível em: http://www.ietec.com.br/site/techoje/categoria/detalhe_artigo/172

MARTINS, Lúcia Regina R. **Ecotoxicologia**. Material de aula. Disponível em http://pessoal.utfpr.edu.br/luciaregi/arquivos/UNIDADE8_Ecotoxicologia.pdf

2. POLUENTES DA ATMOSFERA

Nesta aula veremos os principais efeitos tóxicos causados pelos poluentes presentes no ar que respiramos, a forma de avaliação da poluição do ar e os principais poluentes causadores dessa forma de poluição.

Parada Obrigatória

Assista ao vídeo sobre a poluição atmosférica causada por veículos, disponível em:

< <http://objetoseducacionais2.mec.gov.br/handle/mec/14254> >

Efeitos tóxicos causados pelos poluentes atmosféricos

Os efeitos nocivos para o homem, causados pelos contaminantes do ar, são difíceis de serem estabelecidos, pois as condições de exposição e as respostas individuais são muito variadas.

Podem ocorrer episódios de intoxicação aguda em casos acidentais ou em situações desfavoráveis à dispersão dos poluentes, como a inversão térmica. Mas geralmente os efeitos observados são decorrentes da exposição em longo prazo.

Os principais tipos de efeitos tóxicos apresentados pela população exposta são:

Agudos

- Lacrimejamento
- Dificuldade de respiração
- Diminuição da capacidade física

Crônicos

- Alteração da acuidade visual
- Alteração da ventilação pulmonar
- Asma
- Bronquite
- Doenças cardiovasculares
- Enfisema pulmonar
- Câncer pulmonar

O grupo de maior risco, entre a população, são aqueles mais suscetíveis à ação dos poluentes, como idosos, as crianças e os portadores de deficiência respiratória ou cardíaca.

Saiba mais:

Animação sobre a camada de ozônio, disponível em:

< <http://objetoseducacionais2.mec.gov.br/handle/mec/2058> >

Avaliação da poluição do ar (bioindicadores e biomonitoramento do ar e biomonitoramento humano)

A monitorização ambiental é utilizada como procedimento de controle da qualidade do ar. Ao se determinar a concentração de um poluente neste compartimento, mede-se o grau de exposição de receptores, como o homem.

Para evitar ou diminuir os efeitos tóxicos dos poluentes, são propostos padrões de qualidade, ou seja, limites de concentração no ar para estes agentes dispersos na atmosfera.

Um padrão de qualidade do ar define legalmente um limite máximo para a concentração de um componente atmosférico, que garanta a proteção da saúde e do bem-estar das pessoas. Há diversos fatores que dificultam o estabelecimento destes padrões de qualidade, sendo os principais: diferentes susceptibilidades individuais; população exposta heterogênea; experimentos em animais de laboratório difíceis de reproduzirem as condições ambientais; a avaliação de a toxicidade ser considerada após exposição a uma única substância química e não a múltiplos agentes químicos.

A monitorização ambiental é restrita a um número de poluentes, selecionados em função da sua toxicidade ou intensidade com que aparecem no ambiente. São selecionados como indicadores da qualidade do ar, baseando-se na recomendação de diversas instituições internacionais: dióxido de enxofre (SO_2), material particulado em suspensão (MPS), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO e NO_2) e ozônio (O_3), como protótipo dos oxidantes fotoquímicos.

Os objetivos da monitorização ambiental são: avaliar a qualidade do ar em relação aos limites legais; fornecer subsídios para proposta de ações adequadas, inclusive ações de emergência que no caso ultrapassem os limites; acompanhar as alterações e as tendências da qualidade do ar no decorrer do tempo.

O uso de bioindicadores é uma metodologia adequada para detecção de efeitos de poluentes atmosféricos sobre organismos (que podem ser utilizados como biomonitores) e quando associados aos sistemas de monitoramento mecânicos podem fornecer informações de grande valor.

Qualquer ser vivo pode ser utilizado como bioindicador, no entanto, espécies menos sensíveis respondem mais lentamente e com menor eficácia em comparação às espécies mais suscetíveis aos poluentes. Assim, o biomonitoramento pode ser definido, de maneira geral, como o uso de organismos e materiais biológicos para obter informações qualitativas ou quantitativas sobre certas características da biosfera, como por exemplo, a presença de certos poluentes atmosféricos, ou ainda, como o uso sistemático das respostas de organismos vivos para avaliar mudanças ocorridas no ambiente.

Líquens, musgos e folhas de vegetais superiores que respondem de forma precisa aos experimentos de detecção de poluentes são frequentemente empregados na avaliação de poluentes atmosféricos. No biomonitoramento, a coleta sistemática de dados relativos aos efeitos observados sobre os biomonitores permite a criação de um inventário de respostas à poluição, o que representa o terceiro sistema de informação no controle de qualidade do ar adicionalmente aos inventários de emissões e de concentrações ambientais de poluentes.

O biomonitoramento humano é um dos métodos utilizados, visando à proteção da saúde humana em caso de exposição a substâncias químicas e deve ser uma atividade sistemática, contínua ou repetitiva,

de coleta de amostras biológicas para análises das concentrações de poluentes, ou de seus produtos de biotransformação ou ainda a avaliação de seu efeitos específicos e não adversos. Outro método é o monitoramento ambiental, que determina as concentrações dos poluentes em matrizes ambientais como ar, água, solo, entre outras.

Atualmente, o biomonitoramento humano pode ser dividido em monitoramento de dose interna, de efeito bioquímico e de efeito biológico:

- monitoramento de dose interna: é a determinação do próprio poluente ou dos seus produtos de biotransformação em amostras biológicas;
- monitoramento de efeito bioquímico: é a quantificação dos produtos de reação de substâncias ativas com biomoléculas como DNA ou proteínas;
- monitoramento de efeito biológico: está relacionado à avaliação de efeitos biológicos precoces causados por poluentes, por exemplo, níveis de atividade enzimática ou de micronúcleos. E para isso é necessário o estabelecimento de bioindicadores ou biomarcadores.

O biomonitoramento humano de dose e de efeitos bioquímicos atualmente tem grande importância na avaliação da exposição humana a poluentes, pois considera todas as rotas de ingresso e todas as fontes relevantes de introdução do agente tóxico, tornando-se um agente muito importante para avaliação e gerenciamento de risco, além de identificar exposição a novos poluentes, tendências e mudanças da exposição em uma população, auxiliar a identificação de grupos mais vulneráveis e populações expostas a altos níveis de exposição e, ainda, identificar riscos ambientais específicos em áreas contaminadas.

Saiba mais:

Animação sobre as mudanças ambientais globais, disponível em:

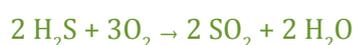
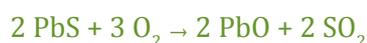
< <http://objetoseducacionais2.mec.gov.br/handle/mec/1977> >

Principais poluentes atmosféricos

Compostos de enxofre (SO_x)

A emissão global de SO_x de fontes naturais e antropogênicas é mais ou menos equivalente. As fontes naturais são os vulcões e a destruição da matéria orgânica. A maior parte do SO_x antropogênico provém da combustão de carvão e derivados de petróleo nas usinas elétricas (carboelétricas e termoelétricas), siderúrgicas, metalúrgicas, etc. A emissão de SO_x por veículos automotores é pequena. O SO₂ é um gás de odor desagradável e irritante, é o protótipo desse grupo de compostos. Ele é um poluente primário que se forma na queima de combustíveis que contenham enxofre, como carvão e óleo combustível.

Os óxidos de enxofre podem se formar nas seguintes reações:



O SO₂ pode reagir com O₃ (baixas altitudes) ou com o O₂ na presença de catalisadores, produzindo ácido e sulfatos, segundo as reações:



Quanto maior for a umidade relativa do ar, maior será a produção de H_2SO_4 .

Material particulado (MP)

A principal origem das matérias sólidas são as combustões, tanto domésticas como industriais, assim como as atividades de construção civil. Algumas indústrias características liberam este material, tais como a de fertilizantes e a de cimento. Apresentam uma grande dispersão de tamanhos e uma constituição química variada segundo sua procedência. Atribuiu-se o nome genérico de pó àquelas partículas com diâmetro compreendido entre 1 e 1000 μm que se depositam por ação da gravidade, sendo considerado matéria sedimentável. Se o diâmetro diminui para menos de 1 micron, as partículas dispersas no ar constituem um aerosol especial conhecido por fumos. Este material não tende a sedimentar e é considerado matéria em suspensão.

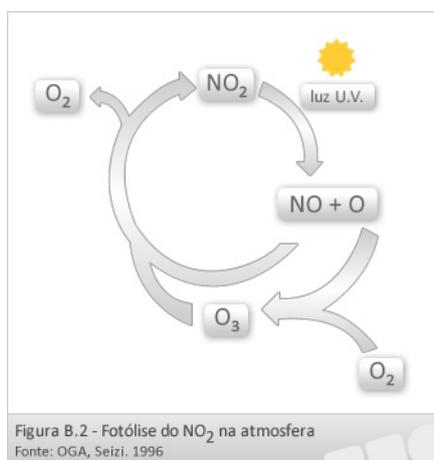
Monóxido de carbono (CO)

É um gás inodoro e incolor, forma-se na combustão incompleta da matéria carbonada. É o poluente lançado em maior quantidade na atmosfera. A maior parte é produto da combustão dos veículos automotores, principalmente dos movidos à gasolina.

Compostos de nitrogênio (NO_x)

O óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO_2) são constituintes normais da atmosfera provenientes de fontes naturais. Certas bactérias emitem grande quantidade de óxido nítrico na atmosfera. São poluentes primários e a maior fonte antropogênica é a combustão. A maioria do NO_x é transformada em ácido nítrico e nitratos que se depositam sobre a terra e o mar, arrastados pelas chuvas ou pela sedimentação como macropartículas, sendo assim a terra e o mar os depósitos finais dos óxidos de nitrogênio.

Pode ocorrer também no ar a fotólise do NO_2 que pode ser observado na figura abaixo:

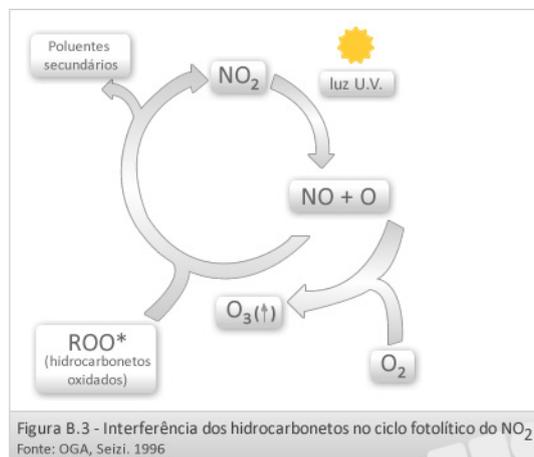


Hidrocarbonetos (HC)

São contaminantes primários e têm importância pela grande variedade de fontes e volume de suas emissões no ar e, principalmente, pela interferência no ciclo fotolítico do NO_2 . Podem ser liberados por evaporação de combustíveis como a gasolina. Os HC que não queimam totalmente durante a combustão

da gasolina, petróleo, carvão e madeira, também vão para a atmosfera, sendo os veículos automotores os principais responsáveis pela liberação de HC no meio ambiente.

Os HC, principalmente insaturados (com ligações duplas), interferem no ciclo fotolítico do NO_2 , levando à formação de contaminantes secundários, altamente oxidantes como: ozônio, aldeídos, e nitrato de peroxiacila (PAN). Estas substâncias constituem o fenômeno chamado “Smog” fotoquímico, que já foi estudado em outras disciplinas do curso.



Efeitos dos poluentes atmosféricos no homem:

Poluente	Efeitos
SO_x	Rinite, laringite, faringite, broncoconstrição, aumento de secreção e muco.
MP	Relacionados ao tipo de MP, bronquite, asma, asbestose silicose.
CO	Formação de carboxiemoglobina.
NO_x	Irritação, enfisema pulmonar, edema pulmonar.
HC	Irritação, câncer, enfisema, edema pulmonar.

3. CONTAMINANTES DA ÁGUA E DO SOLO

Continuando a nossa disciplina, nesta aula iremos ver os principais contaminantes da água e do solo e a forma com que eles são: transportados e distribuídos, acumulados e degradados.

Fontes de exposição

Existem diversas atividades antropogênicas que podem contaminar o meio ambiente com substâncias danosas. Tais contaminações podem ser não intencionais como em acidentes e derramamentos, ou intencionais ou deliberadas, na aplicação de inseticidas, efluentes industriais sem tratamento.

A contaminação do ambiente por processos naturais pode se dar por degradação de rochas, atividades

vulcânicas e incêndios de florestas (não causados pelo homem). Tanto os processos naturais quanto os antropogênicos liberam contaminantes ao meio ambiente, assim, estes podem atingir as águas, o solo e a atmosfera.

Nas águas superficiais, o lançamento da rede de esgoto é sua maior fonte de contaminação, por conter tantos rejeitos domésticos quanto os industriais. O solo pode ser contaminado por materiais transportados por via aérea ou por alagamentos de rios ou mar poluídos. Já na atmosfera, a poluição ocorre por contaminantes no estado gasoso ou como partículas ou gotículas. Assim, no estado gasoso as partículas podem ser transportadas até longas distâncias pela movimentação da massa de ar, e as partículas e gotículas percorrem distâncias menores atingindo o solo e as águas superficiais.

Transporte e distribuição de contaminantes

O transporte de contaminantes pelos diferentes compartimentos ambientais ocorre pela movimentação das massas de ar, água, por difusão e fatores bióticos.

O meio ambiente está dividido em quatro compartimentos, altamente interligado: ar (atmosfera), água superficial (hidrosfera), superfície terrestre (litosfera) e organismos vivos (biosfera). A movimentação dos contaminantes por esses compartimentos ambientais é determinada por processos físicos relacionados às suas propriedades químicas. Os principais fatores envolvidos são:

- Polaridade e Hidrossolubilidade: quanto mais polar for a substância, maior é a capacidade de ser distribuída através do ciclo hidrológico. São facilmente dissolvidas no solo e dificilmente se volatilizam das águas superficiais.
- Coeficiente de partição: Líquidos não polares como o octanol, hexano e óleo combustível são imiscíveis com a água. Se um líquido não polar é misturado à água se formará duas fases. O coeficiente de partição octanol-água (Kow) reflete a concentração das substâncias, quando o equilíbrio é atingido. O coeficiente de partição será maior quanto menor for a polaridade da substância. Esse valor é utilizado para prever a distribuição ambiental e a bioconcentração dos contaminantes.
- Partição entre diferentes compartimentos do meio ambiente: descrição por diferentes coeficientes de partição da distribuição entre as diferentes fases. Como, por exemplo, a constante de Henry que relaciona a distribuição de uma substância volátil entre o ar e a água.
- Estabilidade da molécula: o tempo em que uma substância fica no meio ambiente e a distância que ela pode percorrer, a partir do ponto de emissão, dependem da estabilidade da molécula às transformações ambientais. A estabilidade da substância está relacionada à sua própria estrutura e a fatores ambientais, como a temperatura, nível de radiação solar, pH e concentração da matéria orgânica. Esses fatores determinam a velocidade de degradação da substância no ambiente.

Transporte e distribuição no meio aquoso

Os contaminantes presentes na água podem se encontrar em solução ou em suspensão, este por sua vez, pode estar na forma de partícula ou de gotículas e os contaminantes podem estar dissolvidos ou adsorvidos a essas gotículas e partículas sólidas. Essas formas são transportadas pela água até alcançarem longas distâncias. As distâncias percorridas pelos contaminantes dependem do fluxo do rio ou da corrente marítima, de sua estabilidade e de seu estado físico.

O destino das substâncias depende também de suas propriedades físico-químicas, principalmente lipossolubilidade, pressão de vapor e estabilidade química. Os compostos menos estáveis são facilmente hidrolisáveis, representando menor risco para os ecossistemas aquáticos, a menos que o produto da hidrólise apresente maior toxicidade que o precursor.

Os contaminantes podem ser removidos do meio aquoso por volatilização. A volatilização depende das condições ambientais do corpo d'água específico, como a profundidade da água, coeficiente de trocas gasosas relacionados à velocidade dos ventos, do seu fluxo e da estratificação deste corpo d'água.

Transporte no solo

O solo representa uma das mais complexas matrizes no ambiente, devido à sua heterogeneidade. O solo apresenta porosidade variada e esses poros se encontram preenchidos por gases e fluidos. As interações entre a estrutura química, propriedades do solo, e o modo de entrada no meio ambiente, determinam se uma substância específica é persistente e, se é potencialmente perigosa para o compartimento do solo, assim, a interação com os constituintes do solo em combinação com fatores específicos do mesmo é que determina se um contaminante será incorporado ao material celular das plantas e dos animais, ou se sofrerá processos de atenuação natural.

Processo de degradação dos contaminantes

A degradação é uma das propriedades intrínsecas à substância mais importantes na determinação do seu potencial de dano ao meio ambiente. As substâncias não degradáveis persistirão no meio, causando efeitos adversos crônicos sobre a biota. A velocidade da degradação não está somente relacionada com a sua estrutura molecular, mas também com as condições do compartimento onde foi lançada, como seu potencial redox, pH, presença de microrganismos, concentração de substratos e constituintes normais do referido compartimento.

Degradação Abiótica

Compreende as transformações químicas e fotoquímicas, que geralmente resultam em novos compostos orgânicos. As transformações químicas mais relevantes são a hidrólise, fotólise e reações de oxirredução. A degradação abiótica dos contaminantes da atmosfera pode ser feita por fotólise direta, reações com radicais hidroxilas, com ozônio. Já a degradação abiótica dos poluentes da água e do solo, pode ser feita por degradação fotoquímica, hidrólise, fotodissociação de íons nitrato e adsorção com constituintes orgânicos.

Degradação Biótica ou Biodegradação

É o mecanismo de degradação mais importante para compostos orgânicos na natureza, em termos de massa de material transformado e extensão de degradação. Diferente de outros, a biodegradação elimina contaminantes sem dispersá-los nos meios. Os produtos finais dessa degradação são dióxido de carbono, água e biomassa microbiana. A velocidade de biodegradação depende da composição química do produto no meio ambiente, associados a fatores ambientais específicos do local de contaminação. Os processos podem ser aeróbios ou anaeróbios e as variáveis ambientais que o afetam pode ser a temperatura, pH e potencial redox. No ambiente aquático e na parte superior dos sedimentos, prevalecem as condições anaeróbias, no entanto, em certas partes do meio aquático em alguns períodos do ano a concentração de oxigênio pode ser baixa, devido à eutrofização, o que ocasiona um decaimento na produção de matéria orgânica. Os parâmetros convencionais de oxidação medidos são: demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), demanda total de oxigênio (DTO) e demanda teórica de oxigênio.

Acumulação dos contaminantes pela biota

Principais contaminantes.

A concentração das substâncias na biota é determinada entre o equilíbrio entre absorção, biotransformação e excreção, o que, portanto, depende da substância e do organismo.

A bioconcentração é um fenômeno que, quando em equilíbrio, tem a concentração da substância no organismo é maior que do compartimento em sua volta. Já a bioacumulação refere-se à concentração da substância no organismo, considerando todas as vias e rotas de exposição. A biomagnificação é definida como o acúmulo e transferência das substâncias via cadeia alimentar, resultando em cargas corpóreas maiores, quanto mais elevado for o nível trófico do organismo.

Para ocorrer a bioconcentração, a substância precisa ser lipossolúvel, estar presente no meio e ser absorvida. As propriedades que alteram a disponibilidade da substância no meio irão alterar a bioconcentração das substâncias, como, por exemplo, substâncias rapidamente biodegradáveis permanecem por pouco tempo no meio aquático ou no solo.

Fatores externos e internos interferem no potencial de bioconcentração de substâncias orgânicas e podem estar relacionados à absorção ou à velocidade de excreção.

Os fatores que interferem na absorção podem ser: tamanho do organismo, tamanho da molécula, disponibilidade e fatores ambientais.

Os fatores que afetam a velocidade de excreção podem ser: tamanho do organismo, teor lipídico, metabolismo.

A existência de altas concentrações, de determinadas substâncias, na água potável tem chamado a atenção das autoridades sanitárias, por ser um problema de saúde pública. Com a depreciação da qualidade dos mananciais, atualmente, são utilizadas amplas variedades de polieletrólitos nos sistemas de tratamento de água, como auxiliares de coagulação, assunto que você já deve ter estudado na disciplina de tratamento de águas. A maioria desses polieletrólitos é polímero ou copolímero da acrilamida e, nos dois casos, o monômero, a própria acrilamida, está presente como impureza. Os organoclorados como, por exemplo, o tetracloreto de carbono, pode ser detectado na água potável proveniente do processo de desinfecção.

Na Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde encontram-se tabelas com os Valores Máximos Permitidos (VMP) de substâncias inorgânicas (metais e íons) e orgânicas (praguicidas e outras).

Dentre os contaminantes da água e do solo, podemos destacar:

Tri-halometanos (THM):

A exposição humana aos THM não está restrita à ingestão de água contaminada, já que esses compostos são altamente voláteis e lipossolúveis. A utilização da água para atividades como lavagem de roupa e banho, pode ser uma via importante de exposição. Os principais tri-halometanos são:

- Triclorometano – clorofórmio – (CHCl_3): causa neoplasia hepática e renal.
- Bromofórmio (CHBr_3): induziu um pequeno aumento em tumores relativamente raros no intestino de ratos, mas não teve o mesmo efeito em camundongos.
- Dibromoclorometano (CH_2Br_2): induziu a formação de tumores hepáticos em camundongos, mas não em ratos.
- Bromodiclorometano (CHBrCl_2): induziu a formação de adenomas e adenocarcinomas renais em ratos e camundongos, tumores raros de intestino grosso em ratos e adenomas e adenocarcinomas hepatocelulares em

camundongos fêmeas.

Existem dados consistentes para a hipótese de que a ingestão de água clorada, não especificamente relacionada a THM, pode estar associada com câncer de bexiga e de cólon.

Fluoretos:

O íon fluoreto é um elemento natural e ocorre em concentrações próximas de 0,3 g/kg da crosta terrestre. O fluoreto está presente nas águas superficiais e subterrâneas e depende de fatores geológicos, químicos e de características físicas da área. É utilizado na indústria de fertilizantes e é adicionado na água, durante o tratamento para potabilização, na forma de ácido fluorossilícico, hexafluorosilicato de sódio e fluoreto de sódio.

O efeito tóxico mais importante do fluoreto para saúde humana é a fluorose óssea, que causa mudanças histológicas (aumento da densidade óssea) e morfométricas nos ossos. Essa condição, seja de origem industrial ou endêmica, é normalmente reversível com a redução do ingresso de fluoreto.

Nitrato e nitrito:

Os íons nitrato e nitrito são íons de ocorrência natural que fazem parte do ciclo do nitrogênio. O nitrato é usado principalmente em fertilizantes inorgânicos, e o nitrito de sódio é usado na preservação de alimentos, especialmente carnes curadas.

O efeito à saúde mais preocupante de nitrato e nitrito é o desenvolvimento da metemoglobinemia, chamada “síndrome do bebê azul”. O nitrato é reduzido a nitrito no estômago de lactentes, e o nitrito tem a capacidade de oxidar a hemoglobina (Hb) para metemoglobina (MHb), que é incapaz de transportar oxigênio para os tecidos.

Estudos mostram que o nitrito reage com compostos nitrosilados, formando compostos N-nitrosos no estômago humano e muitos desses compostos apresentam carcinogenicidade em animais.

Saiba mais:

Animação sobre a contaminação da água por nitratos, disponível em:

< <http://objetoseducacionais2.mec.gov.br/handle/mec/15155> >

Com a aula de hoje foi possível se conhecer os principais contaminantes da água e do solo e seus efeitos à saúde humana. Ficou claro que muitas substâncias consideradas contaminantes são, na verdade, utilizados em fertilizantes, no tratamento de água e como conservantes em alimentos e que, pelo mau uso, ou falta de estudos científicos, apresentam efeitos danosos à saúde.

Fórum de discussão:

O fórum de discussão será realizado a partir das seguintes questões norteadoras:

Qual a fonte do problema?

O que pode ou poderia ser feito para evitá-lo?

Como a situação atual pode ser revertida?

Leitura complementar:

Disponível em:

<http://www.sanepar.com.br/sanepar/sanare/v17/TRIAHSLOMETANOS.htm>**Site interessante**

Disponível em:

<http://www.sanepar.com.br/>

4. CIANOBACTÉRIAS E MICROALGAS TÓXICAS

Na aula de hoje veremos os problemas relacionados às toxinas de cianobactérias e microalgas tóxicas presentes nas águas dos mananciais.

Parada Obrigatória

Ouça o áudio acerca de cianobactérias e toxinas, disponível em:

<http://objetoseducacionais2.mec.gov.br/handle/mec/13005>

Toxinas

Tanto as cianobactérias quanto as microalgas produzem toxinas que são consideradas produtos do metabolismo secundário e podendo permanecer no interior da célula ou serem liberadas para o meio. Essas toxinas podem causar efeito deletério em tecidos e células de animais superiores e, portanto, impacto a saúde humana.

Os mecanismos de ação de toxinas produzidas por cianobactérias e microalgas são diversos, podendo ser hepatóxicos, neurotóxicos, dermatóxicos, irritantes do sistema gastrointestinal, inibidores de síntese de proteínas, promotores de tumor ou produtores de alteração do sistema imune.

Toxinas frequentes em água doce

Hepatotoxinas

- Microcistinas: são relativamente polares; existem 80 variantes de microcistinas conhecidas; são altamente hepatóxicas e os danos às células hepáticas incluem desorganização do citoesqueleto, peroxidação lipídica, perda de integridade de membrana, fragmentação do DNA, apoptose, dilaceração celular, necrose e sangramento intra-hepático, os quais podem levar à morte os organismos por choque hemorrágico. As microcistinas também são potentes promotoras de tumor.
- Nodularinas: são produzidas apenas pela cianobactéria de água salobra *Nodularia spumigena*. A hepatotoxicidade das nodularinas é muito parecida com a das microcistinas. São imunotóxicas, pois inibem linfoproliferação e diminuem a resposta imune humoral.

- Cilindropermopsinas: são citotoxinas que bloqueiam irreversivelmente a síntese de proteína, sendo os primeiros sintomas clínicos a falência hepática e renal. As mudanças patológicas hepáticas são inibição da síntese proteica, proliferação de membrana, acúmulo de lipídios e morte celular. Pela via oral, as cilindropermopsinas, podem causar gastroenterites pelos danos ao revestimento intestinal, hepatite por danos aos hepatócitos, mau funcionamento renal por danos aos rins e hemorragia por danos aos vasos sanguíneos.

Neurotoxinas

Anatoxina-a e homoanatoxina-a: são agentes bloqueadores neuromusculares que em altas doses podem causar paralisia muscular e, no caso dos músculos respiratórios serem comprometidos, podem levar à asfixia.

- Anatoxina-a (S): é o único inibidor irreversível de acetilcolinesterase de ocorrência natural, que bloqueia a atividade dessa enzima de modo análogo aos praguicidas organofosforados sintéticos, com capacidade inibitória comparável ao paraoxon. Com a inibição da enzima, ocorre um acúmulo de acetilcolina que induz excessiva estimulação colinérgica provocando a exaustão do músculo.
- Saxitoxina: essa toxina e seus análogos apresentam o mesmo mecanismo de ação da tetrodotoxina (produzida pelo baiacu), que é o bloqueio da geração e propagação de potenciais de ação em nervos e fibras dos músculos esquelético e cardíaco. Esse bloqueio da transmissão nervosa induz paralisia muscular.

Regulações e monitoramento

A maneira mais comum dessas toxinas ingressarem no organismo é pelo consumo de água e de alimentos contaminados embora também possa ocorrer por inalação, contato com a pele e hemodiálise. Existe um grande interesse na regulamentação dessas toxinas na água e em alimentos devido às vias de contaminação.

Quando ocorrem florações de microalgas e cianobactérias tóxicas, onde existam moluscos bivalves e peixes, estes podem acumular as toxinas produzidas que pode ser um risco ao consumo, necessitando, por este motivo, de monitoramento.

Muitos países implantaram programas de monitoramento da água do mar e moluscos bivalves, de acordo com legislações específicas estabelecidas e como ferramentas preventivas primárias. Existem métodos altamente sensíveis e com resultados confiáveis de separação e detecção de toxinas, como espectroscopia de massa, mas os métodos de análise usados como referência ainda são bioensaios com camundongos.

Algumas toxinas oriundas de cianobactérias não são facilmente removidas por processos convencionais de tratamento de água. Em caso de suspeita de ocorrência de uma floração tóxica nos mananciais que abastecem as estações de tratamento de água, é realizado o monitoramento para identificar os gêneros envolvidos e sua concentração por mL de água e em seguida, são realizados bioensaios para verificação da toxicidade.

Com esta aula podemos verificar o perigo ocasionado pela floração de cianobactérias e microalgas tóxicas à saúde e a importância do monitoramento desses organismos e suas toxinas.

Fórum de discussão:

O fórum de discussão será desenvolvido a partir das seguintes questões norteadoras:

Quais os perigos associados ao consumo de peixes e moluscos bivalves?

Por quê a intoxicação por toxinas oriundas de cianobactérias e moluscos bivalves é perigosa?

Leitura complementar:

Disponível em:

< http://www.medonline.com.br/med_ed/med3/microcis.htm >

Site interessante

Disponível em:

<<http://www.sabesp.com.br/>>
