

Ecotoxicologia



Profa. Lucia Regina R. Martins

1

Ecotoxicologia

Origens da contaminação ambiental por substâncias químicas:

1. Industrialização
2. Meios de transporte
3. Aumento da densidade populacional
4. Uso intensivo de recursos naturais (refinarias, agricultura, mineração, ...)
5. etc...

Consequências e riscos à saúde humana e aos ecossistemas:

- ✓ emissão de poeira/gases orgânicos e inorgânicos,
- ✓ liberação de metais tóxicos;
- ✓ compostos recalcitrantes: poluentes orgânicos persistentes (POPs); etc...

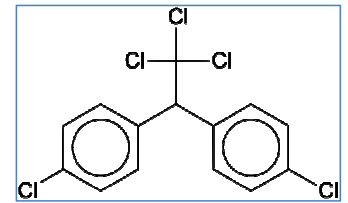


➤ Eventos que deram início ao monitoramento ambiental:

... A partir da década de 40: acidentes com produtos químicos

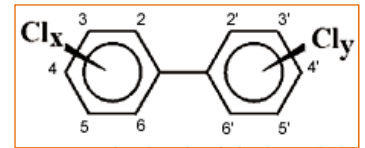
✓ DDT (dicloro-difenil-tricloroetano):

- inseticida potente, muito usado após a Segunda Guerra; cancerígeno em humanos, aumentou a mortalidade de pássaros nos EUA (1962, Rachel Carson)
- Convenção de Estocolmo: uso controlado; banido em 1970 em vários países; no Brasil, só em 2009.



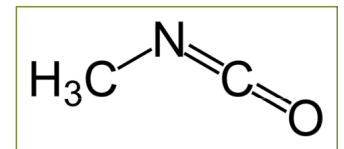
✓ Japão:

- Doença de Minamata (1956): intoxicação por mercúrio
- “Itai-Itai” (1947 e 1965): intoxicação por cádmio
- PCBs (1968): contaminação do óleo de arroz (anemia, alterações neurológicas, câncer)



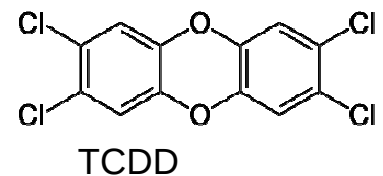
✓ **Seveso, Itália** (1976): contaminação por TCDD

- solventes orgânicos (subprodutos industriais indesejáveis);
- cloracne, carcinogênico e teratogênico;



✓ **Índia** (1984): contaminação por **isocianato de metila**

✓ **Brasil**, Caruaru (1996): hepatotoxinas de cianobactérias em água de hemodiálise (70 mortes)



3

JAPÃO

❖ **Doença de Minamata (1956 e 1965)**

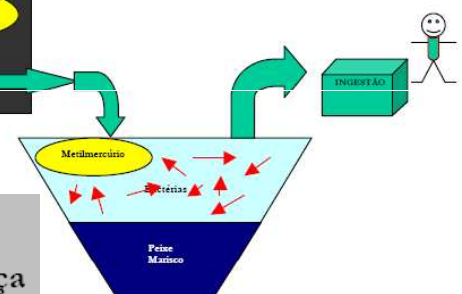
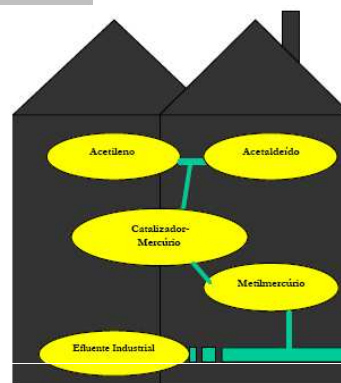
- ✓ desordem neurológica causada pela ingestão de grandes quantidades de peixe e/ou marisco contaminado com metilmercúrio por efluentes industriais (Minamata e Niigata).

CARACTERÍSTICAS CLÍNICAS I

Doença de Minamata

Disfunções sensoriais nas quatro extremidades
Ataxia cerebral
Perturbações ao nível da visão
Desordem no movimento ocular
Dificuldades de audição
Disfunção do equilíbrio

➤...3 anos para constatar: liberação de metilmercúrio por uma fábrica de acetaldeído era a causa da intoxicação ...



CONTROLO AMBIENTAL DA POLUIÇÃO

Não existe nenhum tratamento efectivo específico para a doença

- Cessação de processos que utilizem mercúrio;
- Reposição da qualidade ambiental, que em última análise inclui a remoção dos sedimentos contaminados da Baía;
- Restrições de consumo de peixe e outros produtos do mar.

Fonte: Ambicare, 2004

ECOTOXICOLOGIA:

✓ estudo dos efeitos adversos das substâncias químicas liberadas no ambiente sobre os organismos vivos.

Definição (René Truhaut, 1976):

“ciência que estuda os efeitos das substâncias naturais ou sintéticas sobre os organismos vivos, populações e comunidades, animais ou vegetais, terrestres ou aquáticos, que constituem a biosfera, incluindo a interação das substâncias com o meio nos quais os organismos vivem num contexto integrado.”

➤ associa conhecimentos da **Ecologia** (diversidade e representatividade de espécies nos ecossistemas) aos da **Toxicologia** (mecanismo de ação e efeitos adversos de poluentes sobre os organismos).

➤ relação entre concentração do toxicante no ambiente, sua presença na biota e os efeitos adversos em diferentes espécies.

ECOTOXICOLOGIA:

➤ Estudos ecotoxicológicos envolvem 3 etapas:

1. Estudo das fontes de emissão/entrada de substâncias no ambiente abiótico, sua distribuição, transformações e destino em diferentes compartimentos;
2. Estudo da entrada e destino dos toxicantes nas cadeias biológicas e suas formas de transferência como alimento (cadeia trófica);
3. Estudo quali e quantitativo dos efeitos tóxicos de poluentes aos ecossistemas, com consequências ao homem.

Enfoques:

- Avaliar danos aos ecossistemas após contaminação
- Prever impactos futuros, mediante utilização de produtos químicos e/ou lançamento de resíduos em determinado ambiente.

Toxicologia Ambiental → efeitos no homem
Ecotoxicologia → efeitos sobre os ecossistemas (outras espécies)

Objetivos da Ecotoxicologia:

- 1. Avaliar o risco ecotoxicológico** (relação entre níveis de exposição, contaminação dos organismos e os efeitos adversos; determinar limites e padrões de qualidade ambiental).
- 2. Estabelecer métodos de biomonitoramento de substâncias tóxicas**
- 3. Prever a mobilização, acumulação, biomagnificação de agentes químicos nos organismos**
- 4. Orientar medidas de remediação pertinentes e eficazes.**

7

❖ Ecotoxicidade

- ✓ contexto mais amplo: “capacidade de perturbar o equilíbrio entre os organismos e seu meio”
- ✓ maior complexidade: pode ser o resultado da interação de vários agentes químicos no ambiente

➤ Propriedades que interferem no efeito de agentes químicos:

- ✓ concentração, transformações no ambiente, degradação, persistência
- ✓ toxicocinética: absorção, distribuição, biotransformação e excreção
- ✓ potencial de bioacumulação

8

❖ Ecotoxicidade

➤ CrITÉrios de avaliaÇão/quantificação de efeitos adversos:

- número de organismos mortos
- taxa de reprodução
- crescimento (comprimento e massa corpórea)
- número de anomalias ou incidência de tumores
- alterações fisiológicas
- variações na densidade/diversidade de espécies em um ecossistema
- análise comportamental: biomonitoramento em tempo real (espécies sentinela ou biosensores: dafn deos, bivalves, peixes)

Estratégia:

associação de análises físicas + químicas + ecotoxicológicas =
avaliação dos efeitos tóxicos e do risco ambiental

Etapas em Ecotoxicologia

- 1. Introdução** de agentes químicos no ambiente
fatores: quantidade, forma, local de liberação
- 2. Transporte** para diferentes compartimentos ambientais
envolve: alterações químicas, interações, degradação
fatores: características físico-químicas e ambientais
- 3. Exposição** de organismos-alvo
fatores toxicocinéticos e toxicodin micos, período de exposição, acumulação
- 4. Resposta** do(s) organismo(s): efeitos tóxicos
variações entre indivíduos, populações e comunidades

- Nos ecossistemas: fatores bióticos e abióticos caracterizam as interações dos contaminantes com o ambiente e devem ser considerados nas etapas ecotoxicológicas.
- Ecossistema aquático é o mais estudado.

I - FONTES DE INTRODUÇÃO DE AGENTES QUÍMICOS NO AMBIENTE

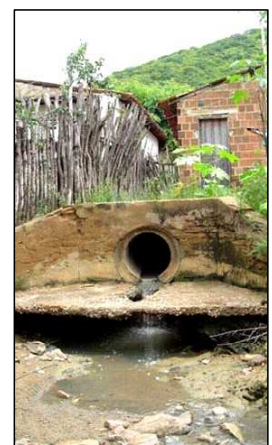
- Quanto à ocorrência:
 - **Inesperada** (acidental):
 - ✓ normalmente envolve grandes quantidades, com impactos agudos, consequências a curto – médio – longo prazos
 - **Permitida/controlada**:
 - ✓ em virtude de necessidades econômicas/saúde pública;
 - ✓ normalmente: crônica, menores quantidades, consequências cumulativas.
 - ex.: aplicação de fertilizantes e praguicidas; emissão de gases; atividade industrial



11

I - FONTES DE INTRODUÇÃO DE AGENTES QUÍMICOS NO AMBIENTE

- Quanto à origem:
 - **Naturais**:
 - atividade vulcânica
 - incêndios florestais não-provocados
 - maré vermelha
 - acúmulo de arsênio em água/animais marinhos
 - **Antropogênicas**:
 - doméstica e urbana: esgoto, lixo, veículos
 - industrial: efluente, lixo, queima de combustível
 - agropecuária: queimadas, fertilizantes, praguicidas



I - FONTES DE INTRODUÇÃO DE AGENTES QUÍMICOS NO AMBIENTE

1. Fontes pontuais (identificáveis)

ex.: esgoto doméstico lançado em curso d'água, chaminés de indústrias.



2. Fontes não-pontuais (difusas) não-identificáveis no tempo/espço

ex.: dispersão de poluentes na atmosfera, precipitações, escoamento superficial de fertilizantes/pesticidas em áreas cultivadas, etc.



I - FONTES DE INTRODUÇÃO DE AGENTES QUÍMICOS NO AMBIENTE

❖ Poluentes atmosféricos:

1 - Poluente primário: emitido diretamente por fonte identificável, não sofre transformação no meio receptor.

Ex.: **SO₂** (atividade vulcânica, combustíveis fósseis)

NO₂ (combustão a altas temperaturas, oxidação de fertilizantes)

CO (combustão incompleta de MO, emissão de gás natural, atividade vulcânica)

compostos orgânicos voláteis: HC, álcoois, aldeídos, cetonas, etc.

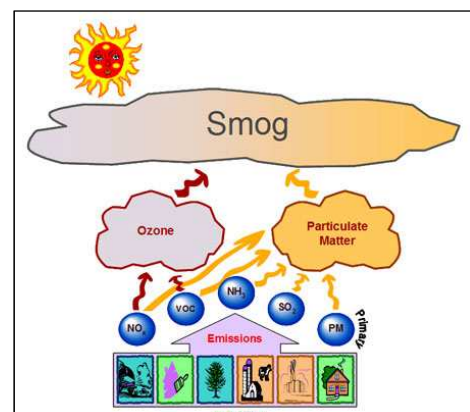
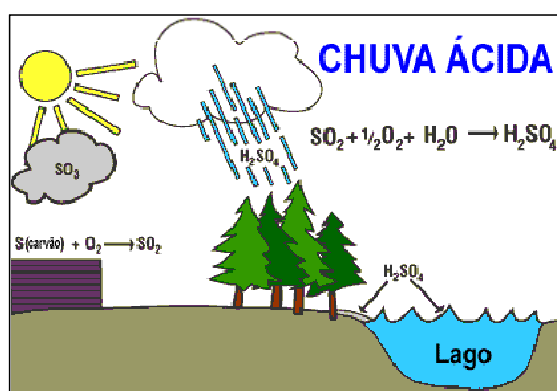
HPA's (emissão veicular, indústria petroquímica, incêndios florestais, etc.)

metais tóxicos (Hg, Pb)

partículas inaláveis (poeiras, fumos, fumaças)

2 - Poluente secundário: resultante de reações químicas entre poluentes primários ou com outras substâncias naturais da atmosfera

Ex.: componentes da chuva ácida (H₂SO₄, HNO₃), *smog* fotoquímico (O₃, NO_x)



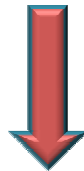
Xenobióticos no ambiente: o que acontece com eles?

- interação com outras substâncias podem levar à produção de derivado + tóxico
- a toxicidade pode ser alterada através de condições climáticas:
 - ✓ radiação UV: degradação fotoquímica, formação de *smog*;
 - ✓ ↑ temperatura: acelera a dispersão de substâncias voláteis para a atmosfera;
 - ✓ chuva, granizo, neve: “carreiam” substâncias da atmosfera;
 - ✓ aumento de água no solo = proliferação microbiana;
 - ✓ inundações: condições anaeróbias (inibe processos oxidativos de degradação);
 - ✓ ventos: aumenta a volatilização e transporte de poluentes para locais distantes.

Fonte: As Bases Toxicológicas da Ecotoxicologia. Azevedo, F. A. & Chasin, A.A.M. Rima: 2003.

15

INTRODUÇÃO DE CONTAMINANTE NO AMBIENTE



TRANSPORTE



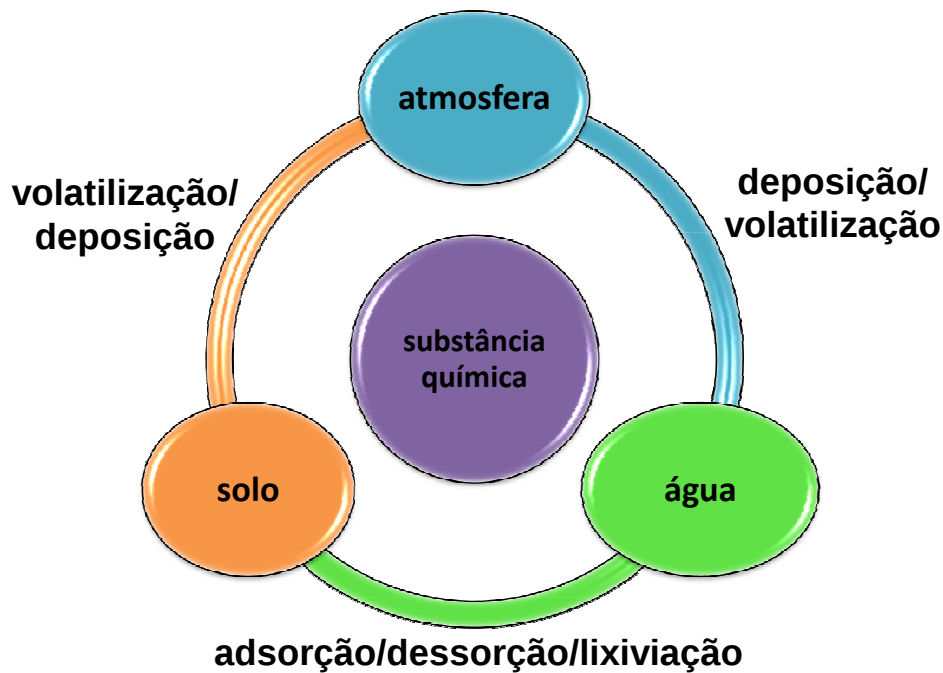
ALTERAÇÕES:

Quantitativas: concentração, diluição, transferência de fase

Qualitativas: degradação → (foto)química/biológica

II – TRANSPORTE/DISTRIBUIÇÃO DE AGENTES QUÍMICOS NO AMBIENTE

Relação entre compartimentos ambientais:



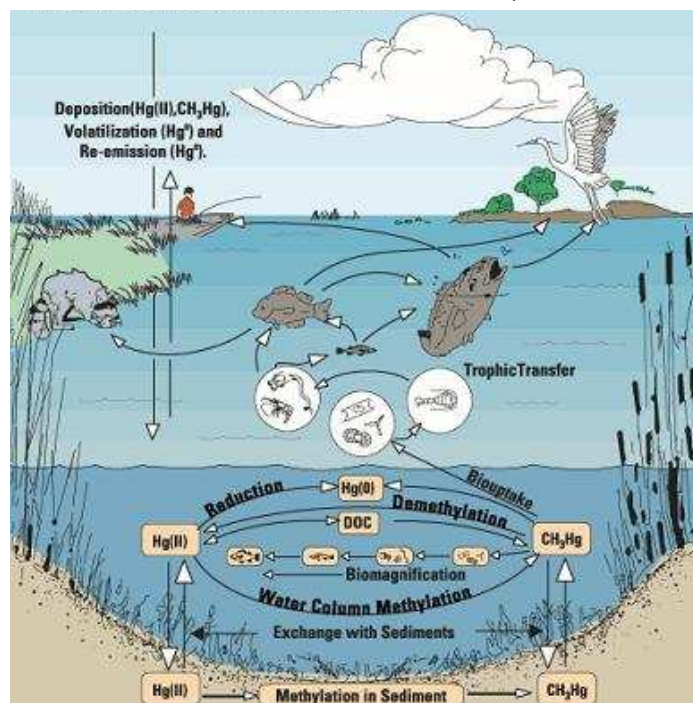
➤ Alterações dos ciclos biogeoquímicos pela presença de xenobióticos:
ex.: **carbono** (liberação excessiva pela combustão),
nitrogênio e fósforo (eutrofização da hidrosfera pelo uso excessivo de fertilizantes, acúmulo de nitrato em plantas),
enxofre (efluentes concentrados em sulfato, formação de H_2S por bactérias)

❖ Mercúrio

origem: processos naturais (erosão, vulcões) ou atividade humana: síntese química, mineração, combustível fóssil, incineração de lixo → adição de 20.000 ton/ano no ambiente

✓ Ciclo do mercúrio:

Hg^0 atmosfera (oxidação: Hg^{2+}) → compartimentos ambientais → água: biotransformação a $MeHg$ por bactérias do sedimento → acúmulo na cadeia alimentar



❖ Fatores que interferem no transporte/distribuição de contaminantes no ambiente:

✓ Relativos ao contaminante

✓ Relativos ao ambiente

1. Relativos ao contaminante:

- polaridade e hidrossolubilidade:
 - ↑ polaridade: maior dessorção do solo, menor volatilidade
 - sais inorgânicos:
 - metais alcalinos/alcalino-terrosos (rápida ionização)
 - Pb, Hg, Al: tendem a formar ligações covalentes (menos hidrossol.)
 - compostos orgânicos: presença de grupos funcionais.
- coeficientes de partição:
 - K_{ow} : reflete a lipossolubilidade, aplicado para prever a distribuição ambiental e a bioconcentração;
 $K_{ow} = [\text{substância no octanol}]/[\text{substância na água}]$
 - ✓ $4 \leq \log K_{ow} \leq 7$: maior bioconcentração
 - ✓ $\log K_{ow} \geq 7,8$: maior adsorção, menor disponibilidade e bioconcentração
 - entre compartimentos: ar/água ($H = [\text{subst. ar}]/[\text{subst. água}]$)
 - octanol/ar (K_{oa}): reflete tendência à bioacumulação ou à vaporização.

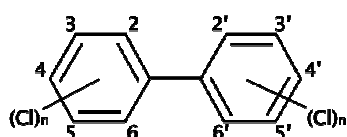
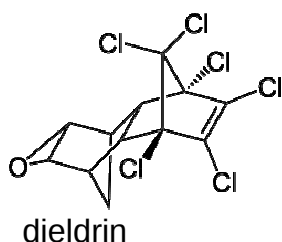
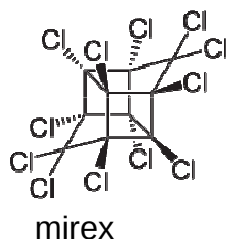
❖ Fatores que interferem no transporte/distribuição de contaminantes no ambiente:

1. Relacionados ao contaminante:

- pressão de vapor: tendência de volatilização de líquidos e sólidos em determinada temperatura;
compostos orgânicos: $P_v \geq 10^{-4} \text{Pa}$ maior permanência na fase gasosa
- tamanho da partícula/molécula: deposição, precipitação, difusão.
- estabilidade: influencia o tempo de permanência e a distância percorrida a partir do local de introdução.
 - ✓ substâncias recalcitrantes = maior impacto ao ecossistema
 - ✓ características ambientais interferem na degradação
 - ✓ compostos orgânicos: reatividade depende da estrutura (PM, grupos funcionais); POP's: aromáticos, poliaromáticos e alicíclicos clorados.

❖ Fatores que interferem no transporte e distribuição de contaminantes no ambiente:

1. Relacionados ao contaminante:



LA 6.7

Mobilidade Estimada de Poluentes Persistentes Transportados pelo Ar

Comportamento global de transporte:	Mobilidade baixa	Mobilidade relativamente baixa	Mobilidade relativamente alta	Mobilidade alta
Propriedade:				
Pressão de vapor do líquido a 25°C em pascals*	10^{-4}	10^{-2}	1	
Temperatura de condensação	30°C	-10°C	-50°C	
K_{oa}	10^{10}	10^8	10^6	
Exemplos:				
PAHs	> 4 anéis	4 anéis	3 anéis	1-2 anéis
Clorobenzenos	-	-	5-6 Cl	0-4 Cl
PCBs	9-8 Cl	4-8 Cl	1-4 Cl	0-1 Cl
PCDDs/PCDFs	4-8 Cl	2-4 Cl	0-1 Cl	-
Exemplos de pesticidas:	mirex	DDT toxafeno clordano	HCB dieldrin hexacloro-cicloexano	bolinhas de naftalina

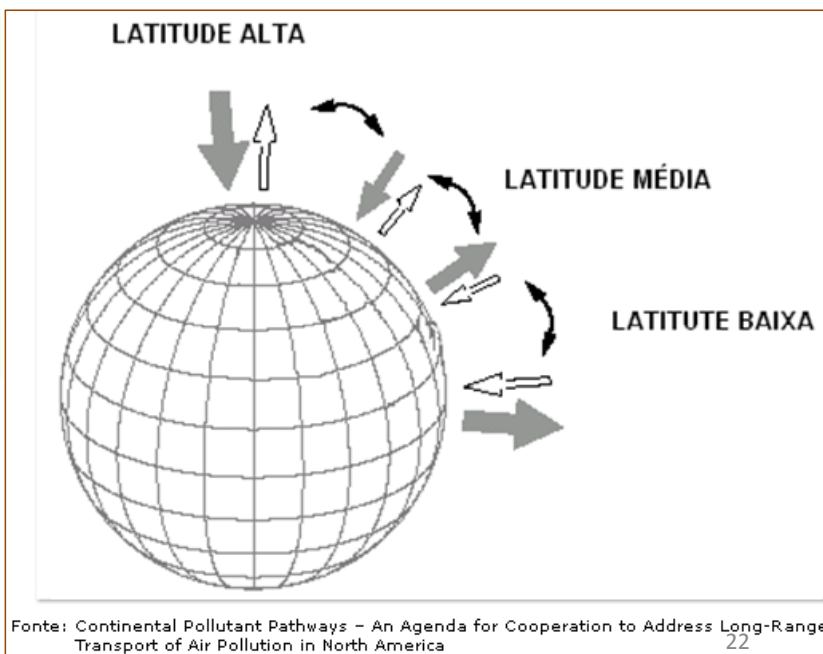
Adaptada de F. Wania and D. Mackay. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. 1996. *Environmental Science & Technology* 30: 390A - 396A.
*Para o líquido super-resfriado.

II - TRANSPORTE/DISTRIBUIÇÃO DE AGENTES QUÍMICOS NO AMBIENTE

Dispersão ambiental por longas distâncias:

- Função da pressão de vapor das substâncias
 - ✓ muito voláteis = permanecem na atmosfera (pouca deposição)
 - ✓ pouco voláteis = permanecem na lito/hidrosfera
 - ✓ volatilidade intermediária: fenômeno da "destilação global" (evaporação e condensação sucessivas; ex.: DDT, PCB's, dioxinas,)

- Os processos de vaporização/condensação dependem da latitude e clima (Pv aumenta com a T°C)
- Explica a deposição final de poluentes orgânicos nos continentes ártico e antártico.



❖Fatores que interferem no transporte e distribuição de contaminantes no ambiente:

✓Relativos ao contaminante

✓Relativos ao ambiente

2 . Relativos ao ambiente:

➤ variáveis bióticas:

- ✓assimilação pela biosfera (plantas e animais),
- ✓transformações microbianas.

➤ variáveis abióticas: interferem na mobilidade (intra e inter) e degradação.

a) Atmosfera: processos de transporte = difusão e advecção

Fatores:

- movimentação de massas de ar,
- temperatura,
- radiação UV,
- pressão atmosférica;
- Remoção de contaminantes = deposição:
 - via úmida (gases solúveis e partículas; precipitações, nevascas)
 - via seca (adsorção a partículas de aerossóis; tamanhos variados)
 - reações químicas

Tabela 2. Correspondência entre as escalas temporal e espacial.

Transporte horizontal		Tempo	Transporte vertical
Local	0-10 Km	Minutos	Camada intermediária
	0-30 Km	Horas	
Mediano	> 1.000 Km	Dia	
Continental	> 3.000 Km	Muitos dias	Troposfera
Hemisférico		Mês	
Global		Ano	Estratosfera

Obs.: A troposfera é a camada da atmosfera abaixo de 15 km de altitude; a estratosfera é camada da atmosfera que se localiza a uma distância compreendida, aproximadamente, entre 15 e 50 km da superfície da Terra.

❖Fatores que interferem no transporte e distribuição de contaminantes no ambiente:

2 . Relativos ao ambiente: (cont.)

b) Água: contaminantes em solução ou suspensão (dissolvidos ou adsorvidos a partículas ou gotículas)

Fatores:

- densidade do material em suspensão: sedimentação
- fluxo dos corpos hídricos (direção e velocidade; ex.: marés, correntezas)
- oceanos→ salinidade, temperatura: densidade influencia solubilidade, dispersão e sedimentação)
- volatilização: profundidade, trocas gasosas (ventos e fluxo hídrico)
- oxigênio dissolvido: degradação química e bioquímica
- conteúdo de matéria orgânica dissolvida (fração não-húmica, ác. fúlvicos e húmicos) → adsorção/complexação
- metais: pH, dureza, potencial redox, microorganismos
- composição do sedimento (areia, silte, argila): complexação de metais

Geoacumulação:

➤ associação de substâncias ao material particulado suspenso no ambiente aquático.

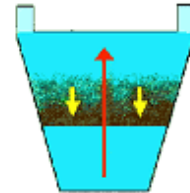
- ocorrência: compostos orgânicos/inorgânicos
- processos: adsorção, complexação, precipitação

ambiente aquático → decantação → sedimento

- fatores: reatividade e PM da substância; composição, densidade e granulometria do particulado (área superficial)

➤ no **sedimento**: menor mobilidade/disponibilidade

- podem ser ingeridos por muitos organismos → toxicidade
- permanecem em “estado (de equilíbrio) estacionário” → podem ser liberados com alterações no meio (pH, temperatura, remobilização por dragagens)
- ex.: metais pesados (Cd, Cr, Zn, Cu, Pb)
(~90% associados a partículas no sedimento)
Silvério & Mozeto, 1998



25

❖ Fatores que interferem no transporte e distribuição de contaminantes no ambiente:

2 . Relativos ao ambiente: (cont.)

c) Solo: matrizes heterogêneas, maior complexidade
(lixiviação, adsorção, difusão, degradação, volatilização)

Fatores:

- ✓ porosidade, tamanho de partículas, composição (matéria orgânica, íons, argila, areia...),
- ✓ umidade, temperatura, pH, potencial redox, biota.
- ✓ tipo e intensidade de interações de contaminantes com os componentes do solo determinam sua persistência.

26

Tabela 3. Processos que afetam a persistência dos principais contaminantes de solo.

Processos	Metais pesados	Poluentes orgânicos persistentes	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	Nutrientes
Adsorção	++	+++	+++	++
Difusão	+	+	+	++
Diluição	+	+	+	++
Volatilização	-	-	-	+
Transformação microbiana	+	+ a ++++	- a ++++	++++
Estabilização: degradação química	+1	+++	+++	+
Seqüestração pelas plantas	++	-	-	++++
Seqüestração pela biota do solo	++	++	++	++

++++ muito freqüente; +++freqüente; ++regular; + raramente; – não ocorre; 1 na presença de acceptor de elétrons (Mn, Fe etc).

Fonte: Doelman e Eijsackers, 2004

POP's e HPA's: adsorção à matéria orgânica e estabilização, biodegradação muito variável

27

Tabela 4. Propriedades, meia-vida no solo, e descrição geral das características do comportamento ambiental dos poluentes orgânicos persistentes (POPs) prioritários identificados pela Comissão Econômica das Nações Unidas para a Europa.

POPs	Propriedades			Meia-vida (horas)	Comportamento ambiental no solo	persistência/humificação
	K_{ow}	K_{aw}	K_{oa}			
Aldrin	$\sim 10^{6,5}$	$\sim 10^{-1,4}$	$\sim 10^{7,9}$	10.000-30.000	Persistente	+
Clordano	$\sim 10^{6,0}$	$\sim 10^{-2,9}$	$\sim 10^{8,9}$	10.000-30.000	Persistente	+
Diclorodifeniltricloroetano (DDT)	$\sim 10^{6,2}$	$\sim 10^{-3,2}$	$\sim 10^{9,4}$	10.000-30.000	Persistente	+
Hexaclorobenzeno	$\sim 10^{5,5}$	$\sim 10^{-1,3}$	$\sim 10^{6,8}$	>30.000	Persistente	+
Mirex	$\sim 10^{6,9}$	$\sim 10^{-0,5}$	$\sim 10^{7,4}$	>30.000	Persistente	+
Bifenilas policloradas (PCBs)	$\sim 10^{6,5}$	$\sim 10^{-2,3}$	$\sim 10^{8,8}$	>10.000	Persistente	+
Dioxinas policloradas	$\sim 10^{6,9}$	$\sim 10^{-2,9}$	$\sim 10^{9,7}$	3.000-10.000	2,3,7,8-congêneres especialmente tóxicos Persistente	+
Furanos policlorados	$\sim 10^{6,1}$	$\sim 10^{-3,2}$	$\sim 10^{9,3}$	10.000-30.000	2,3,7,8-congêneres especialmente tóxicos Persistente	+
Fenantreno	$\sim 10^{4,5}$	$\sim 10^{-4,9}$	--	2,5-4.400	Mineralização	+
Fluorantreno	$\sim 10^{5,2}$	$\sim 10^{-5,5}$	--	2,5-4.400	Persistente	+
Benzo(a)pireno	$\sim 10^{6,3}$	$\sim 10^{-6,3}$	--	1.368-13.000	Persistente	+

K_{ow} = coeficiente de partição octanol-água

K_{aw} = coeficiente de partição ar-água

K_{oa} = coeficiente de partição octanol-ar

Fonte: modificado de Mackay *et al.*, 1999 apud Doelman & Eijsackers, 2004

POPs: baixa reatividade, elevada lipossolubilidade e estabilidade

28

❖ Depuração ambiental

➤ OECD (2002): “degradação consiste na decomposição de moléculas orgânicas a estruturas menores e, eventualmente, a dióxido de carbono, água e sais”

- não se aplica a compostos inorgânicos e metais (porém transformações modificam a disponibilidade)
- POP's podem causar efeitos crônicos na biota: menor degradação, maior lipossolubilidade e adsorção a partículas.

✓ velocidade de degradação: relacionada à reatividade da substância e do ambiente (pH, temperatura, radiação UV, potencial redox, microrganismos, etc.)

1. Degradação abiótica:

- hidrólise, oxidação, redução, fotoquímica (direta ou indireta)
- formação de novas substâncias, não leva à mineralização

29

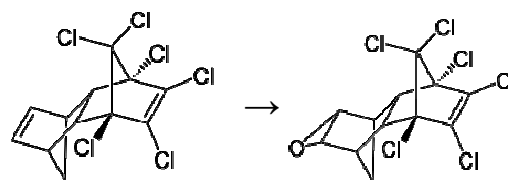
❖ Depuração ambiental

2. Degradação biótica: (biodegradação)

- microrganismo utiliza como fonte de energia ou elemento estrutural (biomassa)
- modificação estrutural ou produção de moléculas simples (CO_2 , CH_4 , H_2O)
- ambiente anaeróbio: processo lento e às vezes incompleto
- pode formar compostos de maior toxicidade: DDT $\rightarrow$ DDE $\rightarrow$ DDD
aldrin $\rightarrow$ dieldrin

Fatores:

- temperatura ($10 - 30^\circ\text{C}$)
- pH (bactérias e fungos)
- potencial redox (aero ou anaerobiose)
- concentração do contaminante ($>10\mu\text{g/L}$)
- nº. de microrganismos competentes
- tempo de adaptação microbiana
- teor de água e nutrientes



30

Parâmetros Ecotoxicológicos:

bioacumulação

bioconcentração

biomagnificação

- Processos que refletem a assimilação e retenção de contaminantes pelos organismos,
 - assimilação pode ocorrer de forma direta (absorção a partir do ambiente) ou indireta (cadeia alimentar).
- A concentração de substâncias na biota é determinada pelo equilíbrio entre *absorção*, *biotransformação* e *excreção* (depende da substância e do organismo).
- Quanto maior o potencial de acúmulo nos sistemas biológicos, maior a possibilidade de determinar efeitos deletérios; ex.: metais (Hg, Cd, Pb), PCB's.

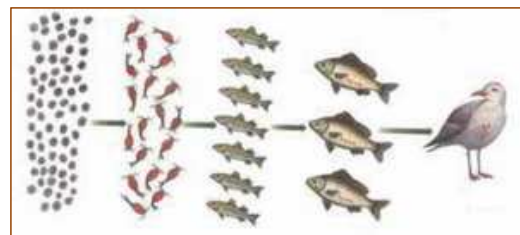
Parâmetros Ecotoxicológicos:

Bioacumulação: envolve todos os mecanismos de transferência de contaminantes do meio para o organismo (rotas de exposição: ar, água, sedimento, solo e alimento); depende de fatores ambientais e fisiológicos.

Bioconcentração: processo no qual, em condições de equilíbrio, a concentração de uma substância no organismo é maior que no compartimento de seu entorno (água, sedimento, solo).

Biomagnificação: processo de transferência trófica de contaminantes (cadeia alimentar), no qual são observadas concentrações crescentes em níveis tróficos mais elevados.

Reflete o coeficiente de partição organismo/ambiente



$$\text{Bioacumulação} = \text{bioconcentração} + \text{biomagnificação}$$

$$\text{Fator de Bioconcentração (BCF)} = \frac{[\text{contaminante organismo}]}{[\text{contaminante ambiente}]}$$

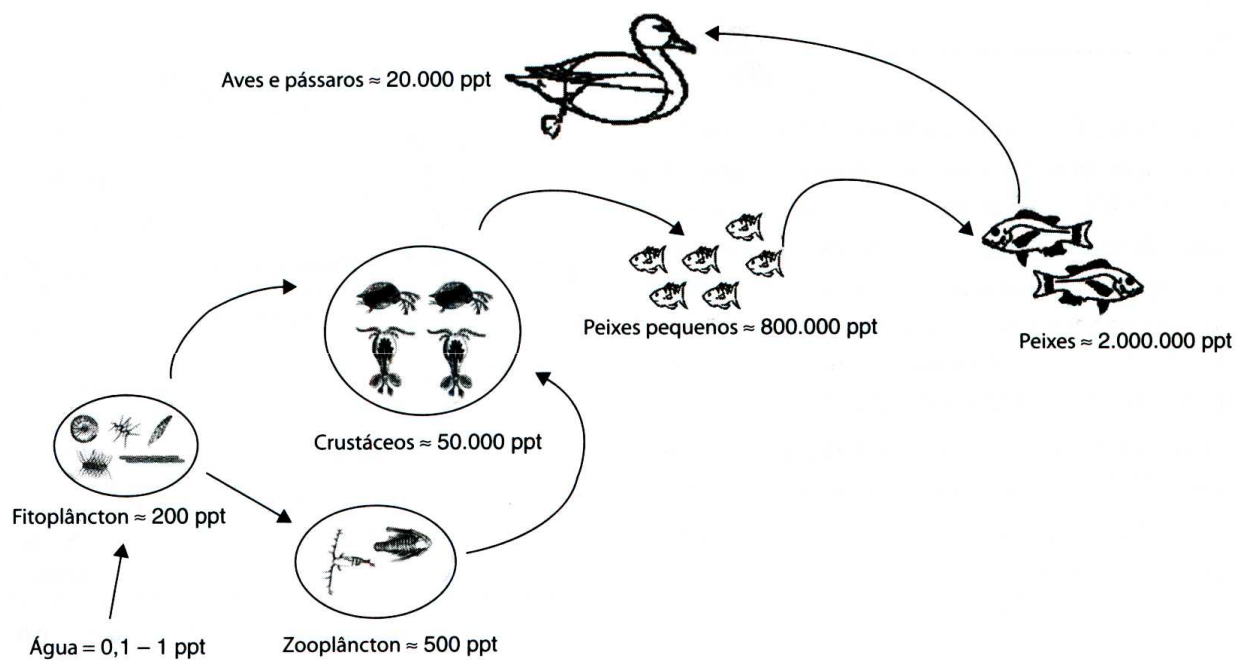


Figura 3. Bioacumulação de PCB no ambiente aquático e aves (ppt = partes por trilhão de PCB).

✓ concentração “segura” na coluna d’água → bioacumulação determina efeitos adversos aos organismos (principalmente em níveis tróficos superiores).

Maior evidência de Biomagnificação:

- poluentes persistentes, hidrofóbicos e halogenados;
- metais nas formas alquiladas
- teias alimentares com organismos bentônicos na base (ex.: mexilhões)

❖ Fatores que interferem na Bioconcentração em ambientes aquáticos

- ✓ relativos ao contaminante:
 - orgânico
 - inorgânico
- ✓ relativos ao ambiente
- ✓ relativos à biota

❖ Fatores que interferem na Bioconcentração (ambientes aquáticos)

1. Relativos ao contaminante

Compostos Orgânicos:

- a) solubilidade → $\text{Log}K_{ow} > 4$ (maior bioconcentração);
 $\text{Log}K_{ow} > 7,8$ (maior PM e adsorção à MO, menor bioconcentração)
- b) tamanho/peso molecular; ionização e grupos funcionais polares
- c) concentração; estabilidade; metabolização
- d) distribuição/transporte (volatilização, adsorção)

✓ Coeficientes de partição:

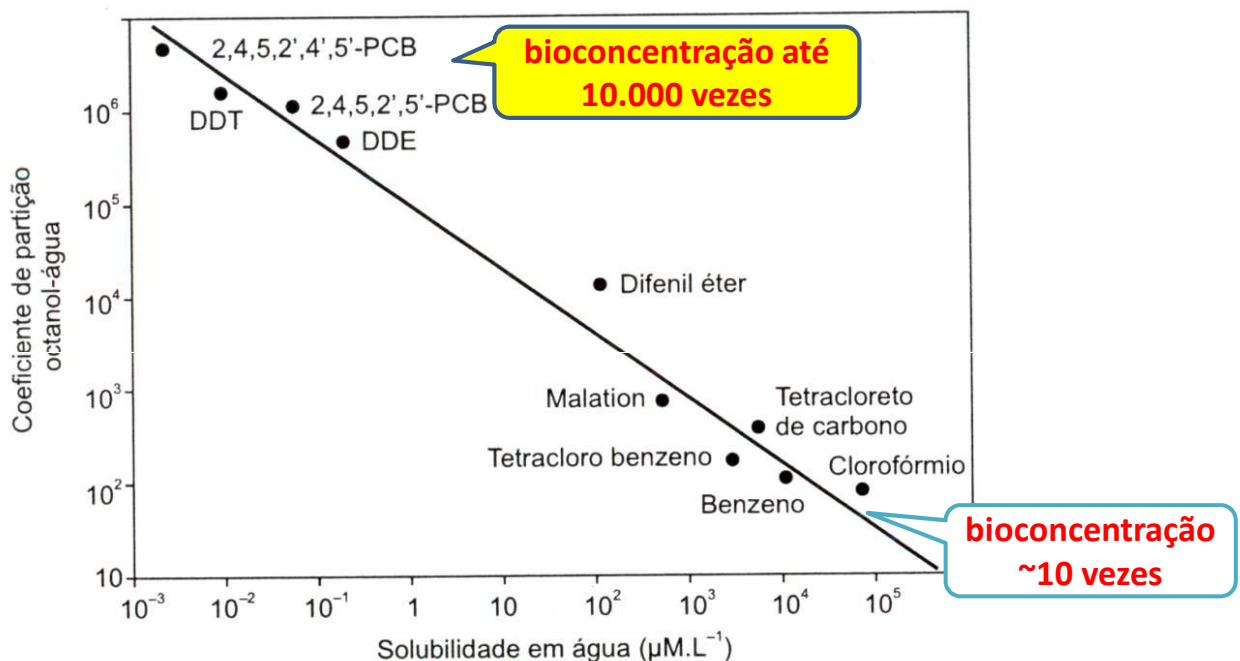
- distribuição de uma substância entre fases termodinamicamente em equilíbrio
- determinado pela razão da concentração entre as diferentes fases
- refletem a distribuição de espécies químicas na interface organismo/ambiente
- ex.: coeficiente de partição octanol-água (K_{ow})
- outros: K_{oc} (carbono orgânico-água), K_{pw} (partícula-água), K_{bl} (proteína do plasma-água), K_b (organismo-água)

➤ Relacionado à disponibilidade para absorção do contaminante

❖ Fatores que interferem na Bioconcentração (ambientes aquáticos)

- relação entre K_{ow} e o potencial de bioconcentração
- ✓ reflete o processo de absorção

Ex.: K_{ow} e PM



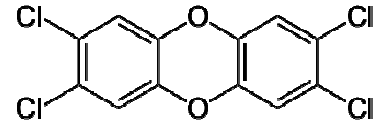
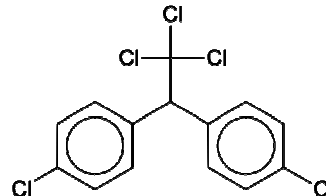
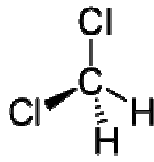
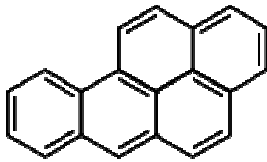
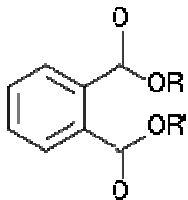
❖ Fatores que interferem na Bioconcentração (ambientes aquáticos)

Contaminantes orgânicos

- compostos com **baixa** hidrossolubilidade, pressão de vapor, reatividade
 - incorporam-se ao material particulado (matéria orgânica) → maior persistência no sedimento
 - elevada toxicidade; acumulam-se no tecido adiposo

Hidrocarbonetos: origem: queima de combustíveis fósseis; vazamentos

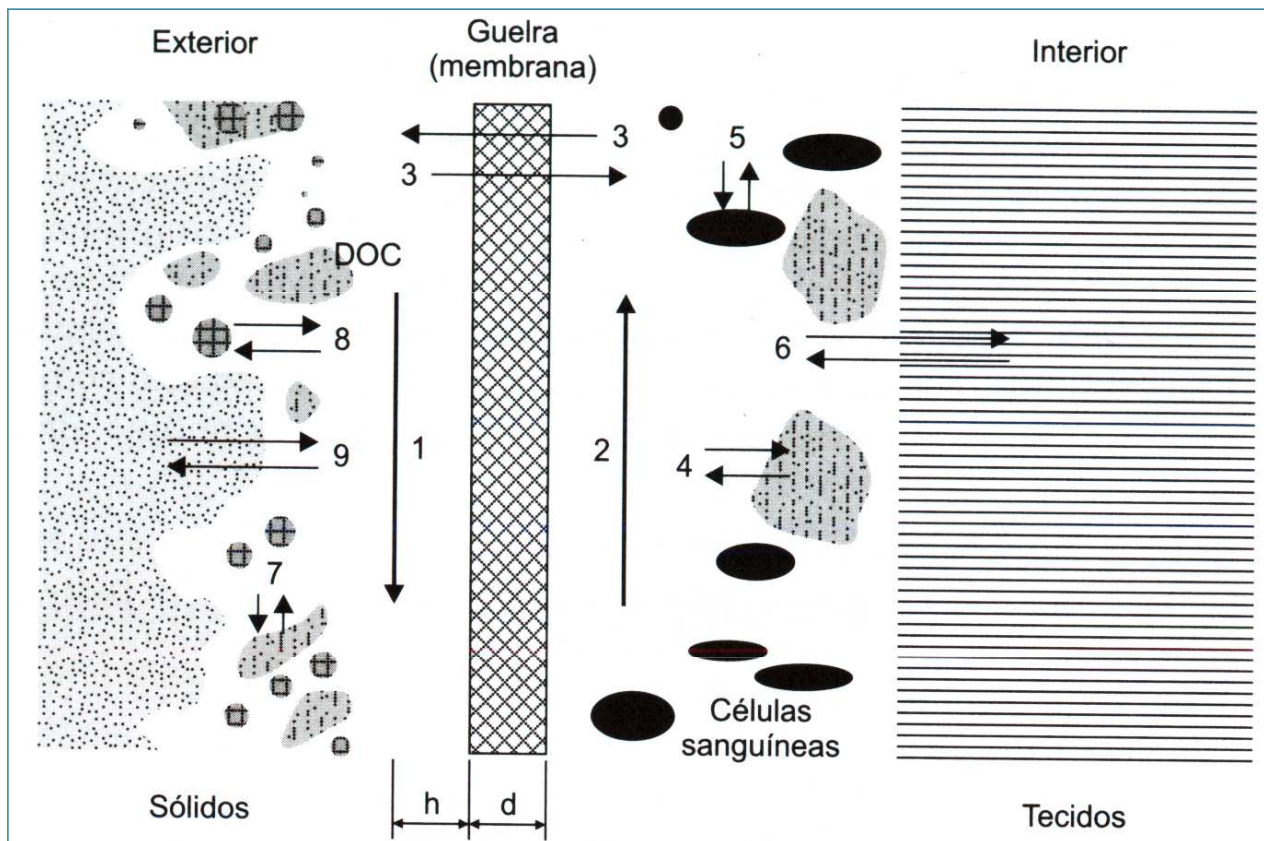
- ✓ poliaromáticos (HPA's): combustão incompleta (repolimerização); ex.: pireno, benzo(a)pireno, benzoantraceno (carcinogênicos)
- ✓ halogenados: solventes (ex.: diclorometano), trihalometanos
- ✓ aromáticos halogenados: inseticidas organoclorados (ex.: DDT, pentaclorofenol), PCB's (plastificante, capacitores elétricos, fluidos hidráulicos,...), dioxinas, furanos
- ✓ ftalatos (PVC)



Disponibilidade de Contaminantes Orgânicos em Ambientes Aquáticos

- Disponibilidade no ambiente aquático → associada a diversos fatores:
 - ambiente em multifases (água, matéria orgânica dissolvida, material particulado) → processos de transferência e troca afetam a liberação dessas substâncias para o meio.
- **Estudos toxicocinéticos:** em geral avaliam a transferência da substância do meio externo através de membranas respiratórias, fluidos e órgãos
 - ✓ considera **sistema em equilíbrio** (partição = processo termodinâmico)
 - ✓ envolve diferentes processos de interações no organismo e no ambiente

Mecanismos de transferência de contaminantes orgânicos em ambiente aquático



1 = fluxo de água; 2 = fluxo de sangue; 3 = fluxo pela membrana; 4 = ligação às proteínas sanguíneas; 5 = interação do contaminante com células sanguíneas; 6 = transferência do sangue para tecidos.

ambiente: interação do contaminante com carbono orgânico dissolvido (7), carbono orgânico do particulado fino (8) e carbono orgânico do particulado grosso (9)

Disponibilidade de contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos

- ✓ transferência de contaminantes do meio para o organismo através de membranas respiratórias
- ✓ compostos apolares - K_{ow} : reflete a lipofilicidade (eficiência de extração pelas brânquias, modo simplificado)
- ✓ K_{oc} (carbono orgânico-água): reflete partição entre a água e o material particulado

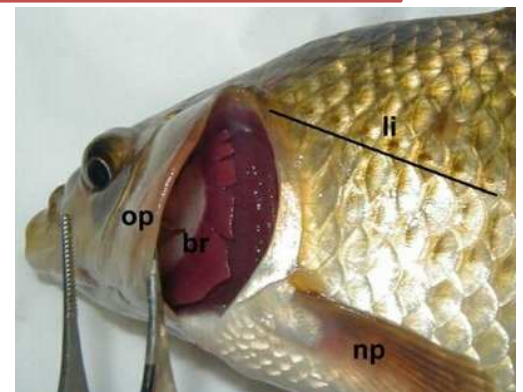
Assumindo equilíbrio no sistema:

$$C_w = C_{tot} / (1 + f_{oc} \cdot K_{oc})$$

C_w = fração livre do contaminante, dissolvido na água

f_{oc} = fração de C_{org} no particulado

K_{oc} = coef. partição carbono org./água



- quanto menor o K_{oc} , maior a fração do contaminante livre → **mais disponível**
- contaminante fortemente associado à partícula ($\uparrow K_{oc}$): disponibilidade para organismos bentônicos (toxicidade e/ou transferência pela cadeia alimentar)

Relação entre o valor de $\text{Log}K_{\text{OC}}$ (coef. partição carbono org./água) e a disponibilidade de contaminantes orgânicos em meio aquático

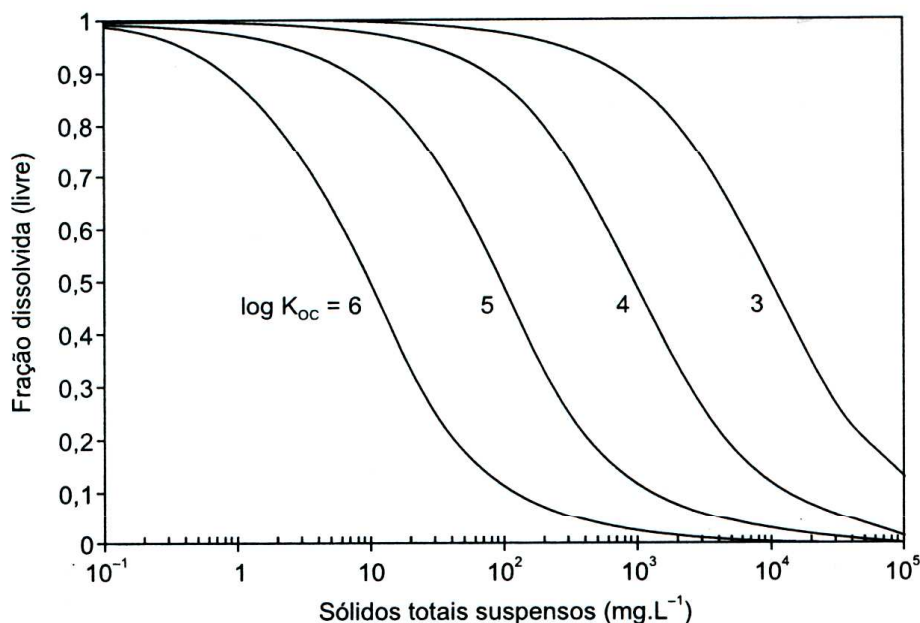


Figura 4 Distribuição da fração livre (dissolvida) de contaminantes orgânicos não polares (hidrofóbicos) em sistemas aquáticos em função da carga de sólidos totais suspensos, em que K_{OC} é o coeficiente de partição entre as partículas e a água com base no teor de carbono orgânico (Spacie et al., 1995).

41

Fonte: Ecotoxicologia Aquática: princípios e aplicações (Zagatto & Bertolletti), 2006.

❖ Fatores que interferem na Bioconcentração (ambientes aquáticos)

- ✓ relativos ao contaminante:
 - orgânico
 - inorgânico
- ✓ relativos ao ambiente
- ✓ relativos à biota

1. Relativos ao contaminante

Metais:

- ✓ coluna d'água e particulados suspensos
- ✓ sedimento
- ✓ água intersticial

➤ Disponibilidade para absorção depende da forma físico-química (especiação):

- ✓ livre e dissolvida (metálico, íon mono ou polivalente): disponível para absorção, maior reatividade e afinidade a ligantes biológicos
- ✓ complexado com matéria orgânica dissolvida: estabilidade e solubilidade variáveis (organometálicos hidrofóbicos → absorção → no organismo sofrem hidrólise: liberação de íons reativos → ligação a biomoléculas)
- ✓ adsorvido em partículas coloidais orgânicas e/ou inorgânicas (ex.: argila)
- ✓ insolúvel (sulfetos e carbonatos)

42

❖ Fatores que interferem na Bioconcentração (ambientes aquáticos)

Metais:

• dificuldades:

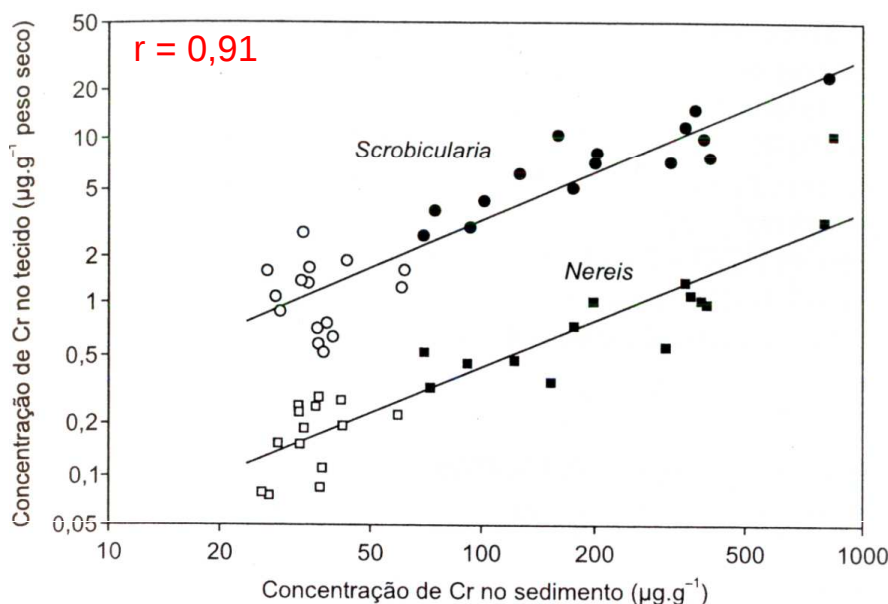
- ✓ em geral métodos analíticos não discriminam as diferentes espécies químicas;
- ✓ disponibilidade é muito complexa e influenciada por diversos fatores ambientais (ex.: teor de sulfetos em condições de anaerobiose, pH, ...)
- a assimilação pela biota tem sido determinada para um conjunto de espécies com propriedades semelhantes (ex.: metais totais da água intersticial e extraídos simultaneamente com *sulfetos volatilizáveis por acidificação*)

Nos sedimentos: (“reservatórios”):

- pode haver intercâmbio com coluna d’água → remobilização (ex.: dragagem, reaeração da coluna d’água)
- critérios de qualidade de sedimentos: alvo de pesquisas
- organismos bentônicos: bioconcentração e repercussão na cadeia alimentar

❖ Fatores que interferem na Bioconcentração (ambientes aquáticos)

Relação entre concentração de Cr em sedimento e no tecido



Resíduos corporais de Cr nos organismos *Scrobicularia plana* e *Nereis diversicolor* versus a concentração de Cr nos sedimentos do estuário Loughor (símbolos fechados) e outros estuários do sul do País de Gales (símbolos abertos); $r = 0,91$ para ambas as regressões lineares (Bryan & Langston, 1992).



extração de Cr do sedimento com HNO_3

❖ Fatores que interferem na Bioconcentração (ambientes aquáticos)

- ✓ relativos ao contaminante:
 - orgânico
 - inorgânico
- ✓ relativos ao ambiente
- ✓ relativos à biota

2. Relativos ao ambiente (água e sedimento)

- teor de carbono orgânico: complexação de íons, adsorção de subst. orgânicas
- granulometria do material particulado
- dureza: especiação de metais (formação de carbonatos), reduz disponibilidade
- oxigênio dissolvido
- salinidade: afeta a solubilidade, osmorregulação e permeabilidade de memb.
- pH (ionização, solubilidade e formação de hidróxidos metálicos)

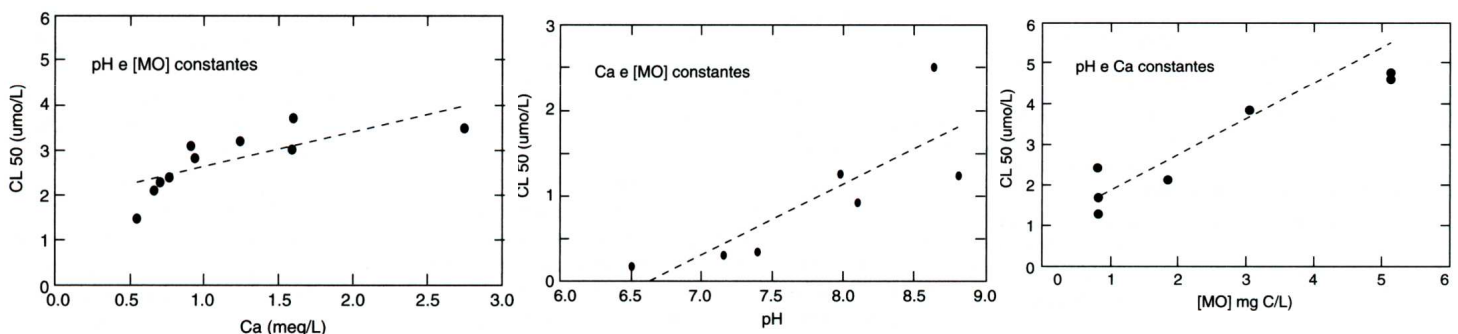


Figura 2. Efeito da alcalinidade, pH e teor de matéria orgânica na toxicidade do cobre em peixe (CL50, 96h). Fonte: Paquin *et al.*, 2000.

45

❖ Fatores que interferem na Bioconcentração (ambientes aquáticos)

- ✓ relativos ao contaminante:
 - orgânico
 - inorgânico
- ✓ relativos ao ambiente
- ✓ relativos à biota

3. Relativos à biota

- tamanho (área superficial, equilíbrio rápido em organismos menores).
- biotransformação (molusco < crustáceo < peixe).
- teor de lipídios no organismo.
- dieta (biomagnificação): maior evidência para contaminantes persistentes com LogK_{ow} entre 4 e 7 (hidrofóbicos); ex.: DDT, PCB's.
- depuração: deslocamento do organismo para local de menor exposição.
- presença e quantidade de metalotioneínas (-SH): efeito protetor ou maior absorção.

46

Estimativa da Bioconcentração

Fator de Bioconcentração (FBC):

- quantificação da tendência do contaminante se concentrar no organismo, no estado de equilíbrio.

$$\text{FBC} = \frac{\text{Co}}{\text{Ca}}$$

Co = conc. composto no organismo (µg/g)

Ca = conc. composto no ambiente (água, µg/mL)

- protocolo padronizado para peixes : **OECD Test Guideline 305**
- valores de FBC: usados na avaliação do risco ambiental e para saúde humana.
- **FBC < 500** = indica de baixo nível de bioconcentração

Modelos aplicados para estimar FBC:

- 1 – modelos de equilíbrio
- 2 – modelos cinéticos

➤ Modelos utilizados para estimar a Bioconcentração

1 – Modelos de Equilíbrio

- estado de equilíbrio: quando a exposição, fatores ambientais e fisiológicos (assimilação e excreção) permanecem **constantes** ao longo do tempo.

Neste caso: **FBC = Co/Ca**

- para organismos bentônicos: assimilação mais relacionada ao sedimento ou alimento

$$\text{FBA} = \text{Co/Cs}$$

sendo **FBA** = fator de bioacumulação

Co = conc. composto no organismo (µg/g)

Cs = conc. composto no sedimento (µg/g);

- para compostos orgânicos neutros associados ao sedimento:

$$\text{FBA} = \text{Co(l)}/\text{Cs(c)}$$

sendo **Co(l)** = concentração no organismo por grama de lipídio

Cs(c) = concentração no sedimento por grama de carbono orgânico

Limitações:

- não considera variações do metabolismo (assimilação, biotransformação e eliminação)
- concentrações no ambiente podem oscilar ao longo do tempo

Estimativa da Bioconcentração

2 – Modelos Cinéticos

- Classes:** - Modelos Compartimentais
- Modelos Fisiológicos

a) Modelos Compartimentais (mecanismos de assimilação-eliminação)

- considera **dois** compartimentos: o organismo (todo) e o ambiente (água)
- distribuição homogênea do composto em cada compartimento
- transferência entre compartimento = primeira ordem (depende da concentração)

$$\delta C_o / \delta t = (K_1 \cdot C_a) - (K_2 \cdot C_o)$$

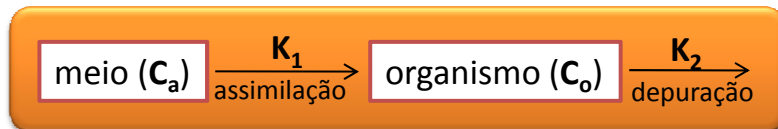
t = tempo (horas)

C_a = conc. composto na água (µg/mL)

C_o = conc. composto no organismo (µg/g)

K₁ = constante de assimilação (mL g⁻¹ h⁻¹)

K₂ = constante de eliminação



Se C_a permanece constante → transferência de estabiliza com o tempo:

$$FBC = K_1 / K_2$$

- valores experimentais de K₁ e K₂: inclinação da reta de *resíduos corporais em função do tempo*, na fase linear de assimilação e de depuração (organismos expostos transferidos para água limpa)
- também pode ser aplicada para sedimentos

Estimativa da Bioconcentração

b) Modelos Fisiológicos

➤ considera os processos de distribuição/acumulação interna nos tecidos

- utiliza parâmetros farmacocinéticos inicialmente desenvolvidos para o homem
- usado em peixes e invertebrados
- divide o organismo em compartimentos (órgãos ou tecidos) que estão cineticamente relacionados
- considera aspectos:
 - volume de tecido, velocidade de fluxo sanguíneo, coeficiente de partição sangue/tecidos, taxas de biotransformação

➤ Modelo de equação para distribuição do sangue para um tecido/órgão:

$$\delta C_x / \delta t = Q_x (C_i - C_x / R_x) / V_x$$

C_x = concentração média do composto em determinado órgão

Q_x = velocidade do fluxo plasmático no órgão

V_x = volume do órgão

C_i = concentração do composto que entra no órgão

C_x/R_x = concentração do composto que sai do órgão

R_x = razão da concentração tecido/plasma

➤ mais complexo:

- requer mais informações fisiológicas;
- dificuldade: coleta de sangue e tecidos/órgãos em algumas espécies
- invertebrados: modifica-se o modelo (sistema circulatório aberto, transferência significativa pelo tegumento)

Avaliação Experimental da Bioconcentração



OECD GUIDELINES FOR TESTING OF CHEMICALS

PROPOSAL FOR UPDATING GUIDELINE 305

Bioconcentration: Flow-through Fish Test

<http://www.oecd.org/document>

1. Fase de exposição: duração 28 dias ou até equilíbrio (máx. 60 dias)
 2. Fase de depuração: transfere organismos para meio não contaminado, acompanha a eliminação até menos de 10% da concentração no estado de equilíbrio (em geral, metade do tempo de exposição).
- Condições experimentais:
- ✓ manutenção constante de concentração subletal na água
 - ✓ ambiente adequado: temperatura, oxigênio dissolvido, ...
 - ✓ compartimento em tamanho apropriado para o número de organismos
 - ✓ duas concentrações do composto e controle negativo (água de diluição)
 - ✓ coletas antes da alimentação: amostras de água e peixes (mín. 4)
 - ✓ análises em peixes: organismo inteiro ou separação de órgãos
 - ✓ extração: solventes orgânicos, digestão; uso de radioisótipos, ...

Avaliação Experimental da Bioconcentração

❖ Espécies mais usadas:

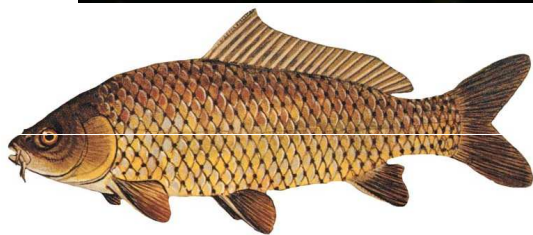
- escolha: tamanho, disponibilidade e fácil manutenção em laboratório; importância econômica ou ecológica.
- FBC para compostos hidrofóbicos é variável entre espécies.



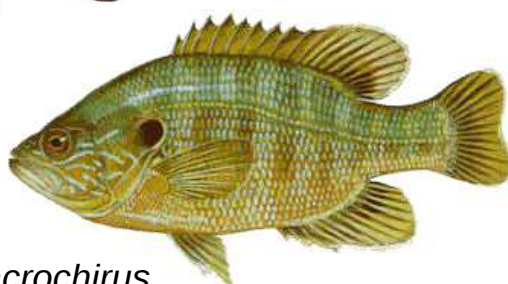
Danio rerio



Pimephales promelas



Ciprinus carpio



Lepomis macrochirus



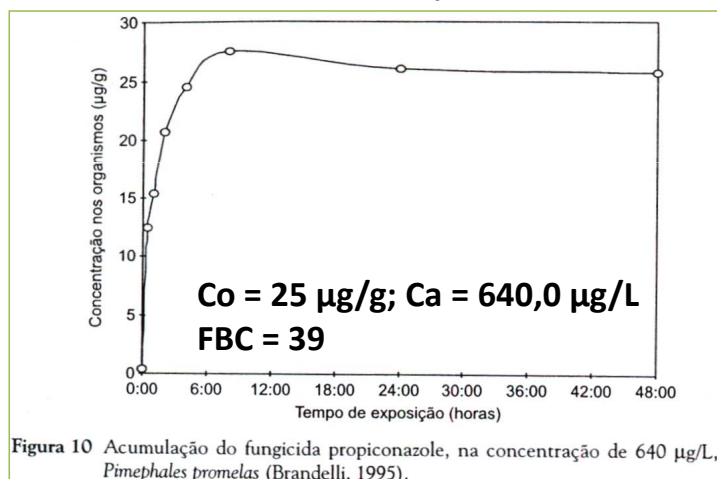
Poecilia reticulata

gupi ou lebiste

Estimativa da Bioconcentração

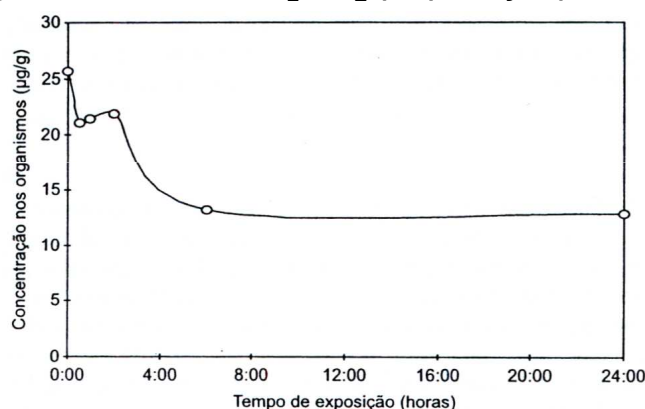
➤ Cálculo do FBC:

- ao atingir equilíbrio: $FBC = C_o / C_a$
- caso não se forme o platô de conc. no organismo: $FBC = K_1 / K_2$ (depuração)

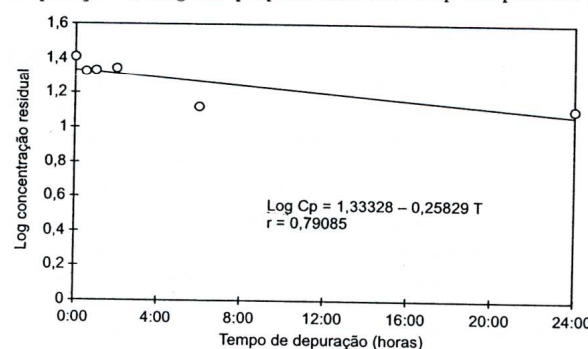


Na depuração:

- taxa aparente = 13 µg/g-dia
- decaimento acelerado apenas no início: linearização da curva (escala logaritmica); $k_2 = 10^a$ (1,8 µg/g-dia)

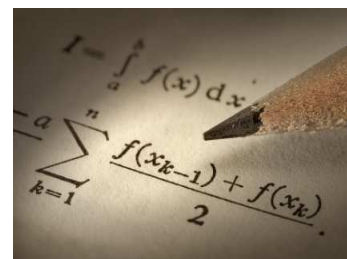


Depuração do fungicida propiconazole em *Pinephales promelas* (Brandelli, 1995).



Depuração do fungicida propiconazole em *Pinephales promelas*, log concentração versus tempo de depuração (Brandelli, 1995).

Estimativa teórica da Bioconcentração



➤ Modelagem matemática a partir de $\log K_{ow}$: (QSAR)

- considera bioconcentração ($\log FBC$) uma função da lipofilicidade
- relações lineares ($2,0 \leq \log K_{ow} \leq 6,0$)

➤ Avaliação do potencial de bioconcentração:

se $\log K_{ow} \leq 3,0$: não há bioconcentração significativa

se $3,0 \leq \log K_{ow} \leq 6,0$: alta bioconcentração/bioacumulação

- normativa 84 IBAMA, 1996: a determinação experimental de FBC é exigida apenas se:

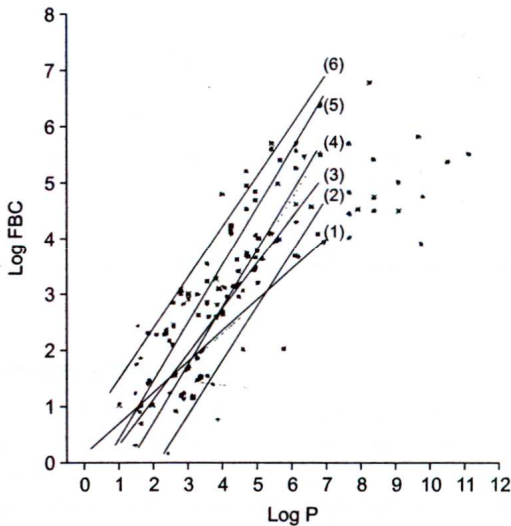
- ✓ $\log K_{ow} > 2,0$
- ✓ solubilidade em água $< 1,0$ mg/L
- ✓ meia-via em água superior a 4 dias

Estimativa teórica da Bioconcentração

Tabela 1 Correlações lineares entre log P_{ow}/log FBC para peixes em diversos estudos publicados (Nendza, 1991).

a	b	r	n	Equação
0,54	0,12	0,95	8	(1)
0,94	- 1,95	0,87	26	(2)
0,79	- 0,40	0,93	122	(3)
1,00	- 1,32	0,97	44	(4)
1,02	- 0,63	0,99	11	(5)
0,89	0,61	0,95	18	(6)

log FBC = a · log P_{ow} + b
a = coeficiente de regressão;
b = interseção;
r = coeficiente de correlação;
n = número de compostos analisados.

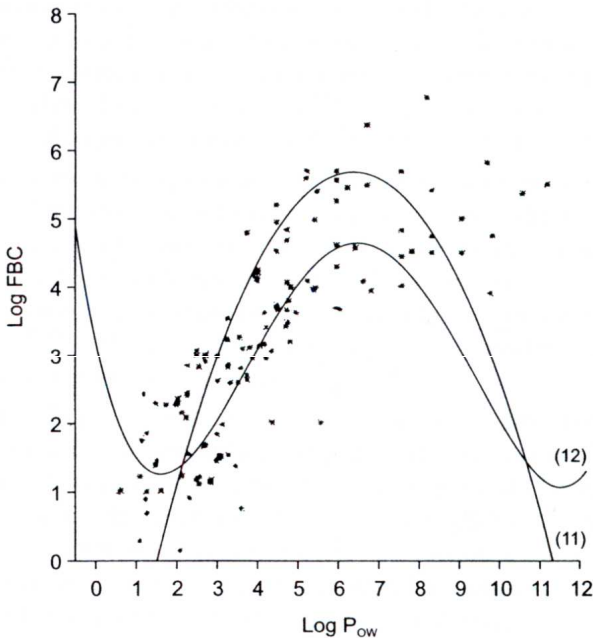


Correlações lineares entre log P_{ow}/log FBC para peixes em diversos estudos publicados (extraído de Nendza, 1991), originárias das equações descritas na Tabela 1.

Estimativa teórica da Bioconcentração

Tabela 3 Correlações não lineares log P_{ow}/ log FBC (Nendza, 1991).

Equação	Compostos	Relação
$\log \text{FBC} = 3,41 \log P_{\text{ow}} - 0,26(\log P_{\text{ow}})^2 - 5,51$	Clorobenzenos	Parabólica (11)
$\log \text{FBC} = 0,0069(\log P_{\text{ow}})^4 - 0,185(\log P_{\text{ow}})^3 + 1,55(\log P_{\text{ow}})^2 - 4,18 \log P_{\text{ow}} + 4,79$	Hidrocarbonetos clorados	Polinomial (12)



Correlações não lineares entre log P_{ow}/log FBC para peixes (adaptado de Nendza, 1991).

Interações Toxicológicas:

Efeitos Sinérgicos, Antagônicos, Potenciação e Adição

- biota = sujeita simultaneamente a uma mistura de contaminantes
- resposta biológica diferentes (quali e quantitativamente)
- interação toxicológicas: muitas ainda não esclarecidas

Tipos:

- Efeito sinérgico:** efeito combinado de contaminantes >>> soma dos efeitos individuais ($1 + 1 = 5$)
- de Potenciação:** um contaminante só é tóxico quando aplicado simultaneamente com outro ($0 + 1 = 4$)
- Efeitos antagônicos:** um contaminante interfere no outro quando ambos são aplicados juntos ou quando já havia no ambiente; vários tipos
- Efeito aditivo:** efeito combinado = soma efeitos individuais; em geral observado com aplicação simultânea de contaminantes

Assunto complexo!!

as interações podem variar conforme as condições de exposição da biota (tempo e concentrações), fatores ambientais e espécie avaliada.

Exemplo de Avaliação de Efeitos de Interação entre Agentes Químicos

Zagatto, 1995

Reservatório Guarapiranga (SP): sulfato de cobre + peróxido de hidrogênio

- controle de cianobactérias: Chroococcales (CuSO_4 4t/dia)

espécies filamentosas: H_2O_2

Modelo de soma e índice de aditividade (IA) – (Marking, 1977):

$$S = (Am/Ai) + (Bm/Bi)$$

Verificação do efeito de interação:

$S > 1$, efeito menos que aditivo

$S = 1$, efeito aditivo

$S < 1$, efeito mais que aditivo

Cálculo do índice de aditividade:

➤ se $S > 1$, $IA = S(-1) + 1$;

➤ se $S < 1$, $IA = 1/S - 1$

S = soma da aditividade

Am = [A] na mistura com 50% efeito

Bm = [B] na mistura com 50% efeito

Ai = CE50 substância A isolada

Bi = CE50 substância B isolada



- Experimentos:

- padrões: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2 160v (separadamente e em misturas)

- organismo: *Daphnia similis*, toxicidade aguda (48h), 3 séries de experimentos

- resultados em CE50: concentração que causa efeito a 50% dos organismos testados

Avaliação de efeitos de interação entre agentes químicos

Quadro 1 Toxicidade aguda e aditividade do sulfato de cobre e do peróxido de hidrogênio a *D. similis*.

Série de ensaios	Algicidas em estudo	CE50; 48 h (mg/L)		(S) Soma da aditividade	(IA) Índice de aditividade
		CE50 da substância individualmente	Concentração da substância na mistura*		
1	Sulfato de cobre	0,063	0,092		
	Peróxido de hidrogênio	0,160	0,148		
2	Sulfato de cobre	0,077	0,089		
	Peróxido de hidrogênio	0,192	0,189		
3	Sulfato de cobre	0,016	0,011		
	Peróxido de hidrogênio	0,115	0,082		
Índice de aditividade (valor médio dos três ensaios)					

*que causa 50% de efeito

Calcule S e IA

$$S = (Am/Ai) + (Bm/Bi)$$

➤ se $S > 1$, $IA = S(-1) + 1$

➤ se $S < 1$, $IA = 1/S - 1$

Avaliação de efeitos de interação entre agentes químicos

Quadro 1 Toxicidade aguda e aditividade do sulfato de cobre e do peróxido de hidrogênio a *D. similis*.

Série de ensaios	Algicidas em estudo	CE50; 48 h (mg/L)		(S) Soma da aditividade	(IA) Índice de aditividade S (-1) + 1
		CE50 da substância individualmente	Concentração da substância na mistura*		
1	Sulfato de cobre	0,063	0,092	1,81	-0,81
	Peróxido de hidrogênio	0,160	0,148		
2	Sulfato de cobre	0,077	0,089	2,13	-1,13
	Peróxido de hidrogênio	0,192	0,189		
3	Sulfato de cobre	0,016	0,011	1,42	-0,42
	Peróxido de hidrogênio	0,115	0,082		
Índice de aditividade (valor médio dos três ensaios)					-0,78

*que causa 50% de efeito

$S > 1$: efeito da mistura é *menos que aditivo*

IA : toxicidade da mistura é em média 0,78 vezes menor que a soma da toxicidade individual de cada algicida, quando utilizado separadamente.



SÃO PAULO

Ocupação ilegal na Guarapiranga: sistema tem margem de segurança de apenas 2 mil litros/s. Foto: Márcio Fernandes