



**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS DE RIBEIRÃO PRETO**

**Avaliação da exposição a elementos químicos em moradores  
residentes em áreas atingidas pelo rompimento da barragem  
de rejeitos de minério de ferro em Mariana (MG)**

**Ana Carolina Cavalheiro Paulelli**

**Ribeirão Preto  
2019**

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS DE RIBEIRÃO PRETO**

**Avaliação da exposição a elementos químicos em moradores  
residentes em áreas atingidas pelo rompimento da barragem de  
rejeitos de minério de ferro em Mariana (MG)**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Toxicologia da  
Faculdade de Ciências Farmacêuticas de  
Ribeirão Preto para obtenção do Título de  
Doutor em Ciências

Área de Concentração: Toxicologia

**Orientada:** Ana Carolina Cavalheiro Paulelli

**Orientador:** Prof. Dr. Fernando Barbosa Junior

Versão corrigida da Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Toxicologia em 23/08/2019. A versão original encontra-se disponível na  
Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto/USP.

Ribeirão Preto  
2019

|                             |  |  |  |
|-----------------------------|--|--|--|
| <p>PAULELLI,<br/>A.C.C.</p> | <p><b>Avaliação da exposição a elementos químicos em moradores residentes em áreas atingidas pelo rompimento da barragem de rejeitos de minério de ferro em Mariana (MG)</b></p> |  | <p>DOUTORADO<br/>FCFRPUSP<br/>2019</p> |
|-----------------------------|--|--|--|

## FICHA CATALOGRÁFICA

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

[Paulelli, Ana Carolina Cavalheiro](#)

Avaliação da exposição a elementos químicos em moradores residentes em áreas atingidas pelo rompimento da barragem de rejeitos de minério de ferro em Mariana (MG). Ribeirão Preto, 2019.

151 p: il.; 30cm.

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Toxicologia.

Orientador: [Barbosa Junior, Fernando](#).

1. Biomonitoramento Humano. 2. Avaliação da exposição. 3. Elementos químicos. 4. Rio Doce. 5. Barragem Fundão. 6. Rompimento de barragem.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Nome do aluno: Ana Carolina Cavalheiro Paulelli

Título do trabalho: Avaliação da exposição a elementos químicos em moradores residentes em áreas atingidas pelo rompimento da barragem de rejeitos de minério de ferro em Mariana (MG)

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto para obtenção do Título de Doutor em Ciências

Área de Concentração: Toxicologia

Orientador(a): Fernando Barbosa Junior

Aprovado em:

### Banca Examinadora

Prof. Dr. \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Dedico essa tese de Doutorado a todas as pessoas, à fauna e a flora atingidos por rompimento de barragens de rejeitos de minério no Brasil.

## **Agradecimentos**

Esta página será dedicada aos agradecimentos de todas as pessoas que de alguma forma tiveram participação neste trabalho e também a todas as pessoas que estiveram comigo ou passaram por minha vida durante esses 4 anos de doutorado.

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado a vida e a capacidade de executar este trabalho

Aos meus pais e meus irmãos que sempre estiveram comigo no dia-a-dia vibrando em cada pequena vitória, me incentivando a não desistir nas horas difíceis e torcendo pelo meu êxito nas qualificações. Da mesma forma agradeço também aos meus familiares, minha madrinha, tias, primos que sempre torcem por mim

Ao Prof. Dr. Fernando Barbosa pela orientação e confiança neste trabalho e aos colegas do laboratório de Toxicologia Analítica e de Sistemas

A Andréia Ávila, Flavia Botino, Bruno Lemos, Airton Junior, Bruno Rocha, Maria Fernanda que foram grandes incentivadores deste trabalho

Ao Hauley Valim que foi essencial na rede de conexões SP-ES que fiz desde o começo da escrita até agora e participou de forma ativa de todas as etapas deste trabalho, desde a escolha das áreas de coleta, delineamento do projeto, divulgação das coletas, nas coletas e até o momento.

A Cibele que chegou ao laboratório depois que o projeto já estava em andamento mas foi a primeira pessoa a oferecer ajuda para ir às coletas. E também as meninas que foram comigo nas coletas, Paula e Cidinha. Agradeço também ao Matheus Galimberti que me auxiliou nas palestras e entrega dos resultados dos exames dos participantes em Linhares e São Mateus.

Ao pessoal capixaba, ativistas e pesquisadores da Fundacentro, IPEN, UFABC e USP que conheci antes, durante e/ou pós coleta e que participaram de alguma forma deste trabalho: Silvana, Monica, Camila, Lucilena, Tatiane, Fernando, Luciana, Katherine, Marcelo, Adecy, Eliane, José Sabino, Gilmar e tantos outros que não conseguiria nomear aqui.

As minhas amigas de infância e de Alfenas que estão sempre presentes, me acompanhando nas cervejinhas e baladinhas, e mesmo que virtualmente, nos momentos bons e ruins, vibrando comigo ou sendo um ombro amigo

Aos funcionários da USP e pessoas muito queridas, Rosana, Karina, Cleni, Rose, Ana, Regina, David, Henrique, Sr. Nivaldo, Aline, Sandra, Lucia, Vanessa.

A equipe do EJC e aos amigos que fiz trabalhando no encontro, eles não sabem a força que Deus me deu através deles, para não desistir da caminhada.

Ao meu terapeuta e a equipe de corrida e atletismo da academia e da USP. Eles me trouxeram de volta o ânimo de viver

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (nº do Processo 143965/2015-8) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, pelo apoio financeiro às pesquisas desenvolvidas.

"O sertão vai virar mar  
É o mar virando lama  
Gosto amargo do Rio Doce  
De Regência a Mariana

...

Quantas pessoas sem rumo como canoas sem remos  
Ou pescadores sem linha e sem anzóis?  
Quantas pessoas sem sorte, quantas pessoas com fome?  
Quantas pessoas sem nome, quantas pessoas sem voz?

...

Morreu debaixo da lama, morreu debaixo do trem?  
Ele era filho de alguém, e tinha filho e mulher?  
Isso ninguém quer saber, com isso ninguém se importa  
Parece que essas pessoas já nascem mortas

...

Quem olha acima, do alto, ou na TV em segundos  
Às vezes vê todo mundo, mas não enxerga ninguém  
E não enxerga a nobreza de quem tem pouco, mas ama  
De quem defende o que ama e valoriza o que tem"

...

É quando a lágrima no rosto a gente enxuga e segue em frente  
Persistente como as tartarugas e as baleias  
E nessa lama nasce a flor que a gente rega  
Com o amor que corre dentro do sangue, nas nossas veias

**Cacimba de Mágoa. Falamansa e Gabriel Pensador.**



## RESUMO

PAULELLI, A. C. C. **Avaliação da exposição a elementos químicos em moradores residentes em áreas atingidas pelo rompimento da barragem de rejeitos de minério de ferro em Mariana (MG)**. 2019. 151f. Tese (Doutorado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2019.

No dia 5 de novembro de 2015 ocorreu o rompimento da barragem de rejeitos de mineração, denominada “Fundão”, causando um dos maiores desastres ambientais do Brasil. A lama de rejeitos, contendo elevada quantidade de elementos químicos tóxicos, se difundiu pelo Rio Doce, atingindo o Oceano Atlântico. Como consequência, diversas comunidades ribeirinhas ao longo do Rio Doce foram atingidas. Sendo assim, o objetivo deste estudo foi avaliar a exposição ao Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se e Zn em moradores de Regência, Povoação e Campo Grande, no Estado do Espírito Santo e que utilizam água de rios e poços afetados pela lama da barragem. Foram incluídos neste estudo transversal 315 indivíduos. A determinação dos elementos químicos em amostras de sangue, urina, cabelo, água de beber e alimentos foi feita por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). As comunidades estudadas foram caracterizadas com baixa escolaridade, elevado consumo de alimentos marinhos e alta frequência de atividades na água (recreação, pesca e surf). Os sinais e sintomas predominantes relatados foram: psicológicos, mal-estar generalizado, cutâneos e gastrointestinais. Os resultados deste trabalho mostram que houve a presença de elementos potencialmente tóxicos em altas concentrações na água (Al, Fe e Mn), alimentos marinhos (As) e folhas (Fe, Mn, Al e Ba) consumidos nas comunidades nos municípios de Linhares e São Mateus. A avaliação de risco mostrou que deve haver preocupação sobre possíveis danos à saúde relacionados a presença de selênio e arsênio em alimentos, mas não especificamente carcinogênicos. As altas concentrações de As no sangue (5,8 a 269  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), na urina (0,229 a 3733  $\mu\text{g g}^{-1}$  creatinina), níquel no sangue (0,08 a 21,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e na urina (0,513 a 300  $\mu\text{g g}^{-1}$  creatinina), Ba na urina (0,10 - 56,5  $\mu\text{g g}^{-1}$  creatinina), Pb em sangue (3,4 - 129  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e urina (<LQ - 48,7  $\mu\text{g g}^{-1}$  creatinina), Hg em sangue (0,05 - 103  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e urina (<LQ - 18,8  $\mu\text{g g}^{-1}$  creatinina) e Mn em urina (46,7  $\mu\text{g g}^{-1}$  creatinina) refletem a exposição mais acentuada dos participantes, provavelmente pelo consumo de água e alimentos contaminados. A análise de 10 segmentos (2 cm cada) de cabelo possibilitou uma avaliação de exposição ao longo do tempo, evidenciando que na época do rompimento da barragem houve uma maior exposição ao As, Hg, Al, Ni, Pb, Mn e Cr. Esse perfil observado retrata uma maior contaminação no momento do desastre. Além disso, observamos que As, Cd, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb e Se em urina possuem relação com tipo de água consumida (principalmente água de torneira e poço), consumo de alimentos marinhos e características socioeconômicas. Assim, futuros estudos epidemiológicos devem ser estimulados para avaliar as possíveis consequências à saúde decorrentes da exposição aos elementos químicos tóxicos.

*Palavras-chave:* Biomonitoramento Humano. Avaliação da exposição. Elementos químicos. Rio Doce. Barragem “Fundão”. Rompimento de barragem.

## ABSTRACT

PAULELLI, A. C. C. **Evaluation of metal exposure in residents living in areas affected by the rupture of the iron ore tailings dam in Mariana (MG)**. 2019. 151p. Thesis (Doctoral). School of Pharmaceutical Sciences of Ribeirão Preto. - University of São Paulo, Ribeirão Preto, 2019.

On November 5th, 2015, the mining tailings dam, called “Fundão”, broke out, causing one of the largest environmental disasters in Brazil. The tailings mud, containing a high amount of toxic chemical elements, spread through the Doce River, reaching the Atlantic Ocean. As a result, several resident riverine communities in the Doce Riber were reached. Thus, the objective of this study was to evaluate the exposure to Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in residents of Regência, Povoação and Campo Grande, in the state of Espírito Santo, which use water from rivers and wells affected by the mud of the dam. A total of 315 individuals were included in this cross-sectional study. Determination of chemical elements in blood, urine, hair, drinking water and food samples was done by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The study group were characterized by low education, high consumption of marine food and high frequency of water activities (recreation, fishing and surfing). The predominant signs and symptoms reported were: psychological, generalized malaise, skin and gastrointestinal impairments. The results of this work show that there was the presence of potentially toxic elements in high concentrations in water (Al, Fe and Mn), marine foods (As) and leaves (Fe, Mn, Al and Ba) consumed by the communities of Linhares and São Mateus. The risk assessment showed that there should be concern about possible health damage related to the presence of selenium and arsenic in food, but not specifically carcinogenic. High levels of As in blood ( $5.8$  to  $269 \mu\text{g L}^{-1}$ ), urine ( $0.229$  to  $3733 \mu\text{g g}^{-1}$  creatinine), nickel in blood ( $0.08$  to  $210 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and urine ( $0.513$  to  $300 \mu\text{g g}^{-1}$  creatinine), Ba in urine ( $0.10$  -  $56.5 \mu\text{g g}^{-1}$  creatinine), Pb in blood ( $3.4$  -  $129 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and urine ( $<\text{LQ}$  -  $48.7 \mu\text{g g}^{-1}$  creatinine), Hg in blood ( $0.05$  -  $103 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and urine ( $<\text{LQ}$  -  $18.8 \mu\text{g g}^{-1}$  creatinine) and Mn in urine ( $46.7 \mu\text{g g}^{-1}$  creatinine) denote the most intense exposure of the participants, probably due to the consumption of contaminated water and foods. The analysis of 10 segments (2 cm each) of hair allowed an evaluation of exposure along the time, showing that at the time of dam rupture there was a higher exposure to As, Hg, Al, Ni, Pb, Mn and Cr. Furthermore, we observed that As, Cd, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb and Se in urine are related to the type of water consumed (mainly tap and well water), marine food consumption and socioeconomic characteristics. Further epidemiological studies must be stimulated to evaluate potential toxic effects due to the exposure to toxic elements.

*Keywords:* Human Biomonitoring. Exposure assessment. Metals. Doce River. “Fundão” Dam. Dam rupture.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Caminho percorrido pela lama (~660 km) desde a barragem “Fundão” em Minas Gerais, passando pela Barragem Santarém que não se rompeu, Bento Rodrigues e desaguando no Rio Gualaxo do Norte, percorrendo pelo Rio do Carmo e Rio Doce, desaguando na foz.....                  | 7  |
| Figura 2. Avaliação da exposição aos elementos químicos em diversos estados do Brasil.....   | 13 |
| Figura 3. Locais de coleta: a) as 4 regiões estudadas b) Regência e seus povoados Entre Rios e Areal (Linhares, Espírito Santo), c) Povoação (Linhares, Espírito Santo) e d) Campo Grande (São Mateus, Espírito Santo).....  | 17 |
| Figura 4. Folders para divulgação das coletas de sangue, cabelo, urina, água e alimentos em Regência e Povoação.....   | 19 |
| Figura 5. Aplicação do questionário em Povoação, Campo Grande, Regência e comunidades de Regência (Areal e Entre Rios).....  | 21 |
| Figura 6. Locais de coletas em Regência (Areal e Entre Rios, regiões rurais de Regência), Povoação e Campo Grande. ....  | 24 |
| Figura 7. Protocolo da coleta das amostras clínicas. 1- entrega do kit, 2- coleta de sangue, 3- coleta de urina, 4- coleta de cabelo. ....   | 25 |
| Figura 8. Procedimento de coleta de cabelo na área occipital da cabeça .....   | 27 |
| Figura 9. Fotos das amostras de alimentos coletadas .....  | 35 |
| Figura 10. Sinais e sintomas assinalados no questionário pelos voluntários do estudo (n= 315). ....  | 44 |
| Figura 11. Porcentagem de cada tipo de água consumida nas regiões de Regência, Areal, Entre Rios, Povoação e Campo Grande. M=mineral, T=torneira, P=poço, F=filtrada, S/info= sem informação.....  | 48 |
| Figura 12. Tanque de armazenamento de água de beber em Entre Rios e Areal. ....  | 49 |
| Figura 13. Diagrama de palavras espontâneas sobre a percepção do participante a respeito da contaminação.....  | 51 |
| Figura 14. Separação cromatográfica das espécies de As: arsenito ( $As^{3+}$ ), dimetilarsênio (DMA), monometilarsênio (MMA) e arsenato ( $As^{5+}$ ) na concentração de $5 \mu g L^{-1}$ e separação cromatográfica de uma amostra com As total ( $As_t$ ) = $700 \mu g L^{-1}$ ..... | 67 |
| Figura 15. Componente principal 1 x componente principal 2 .....   | 69 |
| Figura 16. Componente principal 1 x componente principal 3. ....   | 71 |
| Figura 17. Dispersão dos valores por região e sexo (componente principal 1 x componente principal 2). ....   | 72 |
| Figura 18. Dispersão dos valores por região e sexo (componente principal 1 x componente principal 2). ....   | 73 |
| Figura 19. Determinação da exposição aos elementos químicos ao longo da mecha de cabelo (n=11).....  | 76 |
| Figura 20. Análise temporal de elementos químicos essenciais ao longo da mecha de cabelo (n=11).....   | 77 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1. Condições operacionais do ICP-MS para análise de sangue, urina e cabelo.....  | 31 |
| Tabela 2. Condições de operação para ICP-MS e HPLC-ICP-MS .....   | 33 |
| Tabela 3. Condições operacionais do ICP-MS para análise de alimentos e água. ....   | 39 |
| Tabela 4. Características sociodemográficas de Regência, Areal, Entre Rios, Povoação e Campo Grande (Espírito Santo, Brasil, 2017). ....  | 42 |
| Tabela 5. Sinais e sintomas citados após o desastre de Mariana em Regência (n= 150), Areal e Entre Rios (n= 21), Povoação (n= 68) e Campo Grande (n= 78). ....  | 46 |
| Tabela 6. Figuras de mérito analíticas para determinação quantitativa de elementos químicos em sangue e urina. ....   | 54 |
| Tabela 7. Concentração de elementos químicos tóxicos em sangue total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e urina ( $\mu\text{g g}^{-1}$ creatinina) representada como média geométrica (MG), mínimo, máximo no total, em Regência, Areal e Entre Rios, Povoação e Campo Grande e valores de referência.....    | 55 |
| Tabela 8. Concentração de elementos químicos essenciais em sangue total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e urina ( $\mu\text{g g}^{-1}$ creatinina) representada como média geométrica (MG), mínimo, máximo no total, em Regência, Areal e Entre Rios, Povoação e Campo Grande e valores de referência..... | 60 |
| Tabela 9. Coeficiente de correlação de elementos químicos em sangue. ....   | 63 |
| Tabela 10. Coeficiente de correlação de elementos químicos em urina.....  | 63 |
| Tabela 11. Concentração de elementos químicos em urina ( $\mu\text{g g}^{-1}$ creatinina) em relação ao consume de alimentos marinhos e tipo de água .....  | 65 |
| Tabela 12. Figuras de mérito analíticas para determinação quantitativa de elementos químicos em cabelo. ....  | 75 |
| Tabela 13. Concentração de elementos químicos tóxicos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nos centímetros de cabelo 0-2 equivalente a dez/2016-fev/2017 (n=44) e 15-17 (n=44) equivalente a out/2015-dez/2015, na população de Regência, Povoação e Campo Grande.....   | 81 |
| Tabela 14. Correlação entre os elementos químicos em estudo no segmento de cabelo 0-2 cm. (n=44).....   | 83 |
| Tabela 15. Concentração de elementos químicos essenciais ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nos centímetros de cabelo 0-2, equivalente a Dez/2016-fev/2017 (n=44) e 15-17 (n=44) equivalente a Out/2015-dez/2015, na população de Regência, Povoação e Campo Grande.....                                       | 85 |
| Tabela 16. Figuras de mérito analíticas para determinação quantitativa de elementos químicos em água. ....  | 88 |
| Tabela 17. Concentração total de elementos químicos em $\mu\text{g L}^{-1}$ em águas do grupo 1 em Regência (incluindo Areal e Entre Rios, povoados de Regência), Povoação, Campo Grande. ....  | 89 |
| Tabela 18. Concentração total de elementos químicos em $\mu\text{g L}^{-1}$ em águas do grupo 2 em Regência (incluindo Areal e Entre Rios, povoados de Regência), Povoação, Campo Grande. ....  | 90 |
| Tabela 19. Concentração total de Al, Cu e Fe ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em água de em águas do grupo 1 em Regência (incluindo Areal e Entre Rios, povoados de Regência), Povoação e Campo Grande. ....  | 91 |
| Tabela 20. Concentração total de Al, Cu e Fe ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em água filtrada em águas do grupo 2 em Regência (incluindo Areal e Entre Rios, povoados de Regência), Povoação e Campo Grande. ....  | 91 |
| Tabela 21. Figuras de mérito analíticas para determinação quantitativa de elementos químicos em alimentos. ....   | 95 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 22. Concentração total de elementos químicos essenciais em $\text{mg kg}^{-1}$ em folhas chá (n=11), folhas para dieta (n=6), frutos (n=9), raízes (n=9), leite e ovos (n=4), peixes (n=16), crustáceos (n=4) e moluscos (n=2). .....   | 96  |
| Tabela 23. Concentração total de elementos químicos tóxicos em $\text{mg kg}^{-1}$ em folhas para chá (n=11), folhas para dieta (n=6), frutos (n=9), raízes (n=9), leite e ovos (n=4), peixes (n=16), crustáceos (n=4) e moluscos (n=2). ..... | 97  |
| Tabela 24. Estimativa de ingestão diária (EDI) de elementos químicos essenciais ( $\text{mg dia}^{-1}$ ) de amostras de água e alimentos de Linhares e São Mateus (ES) .....   | 104 |
| Tabela 25. Avaliação de risco em saúde de amostras de água e alimentos de Linhares e São Mateus (ES).....  | 107 |

## LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

|  |   |
|--|---|
| <b>Al</b>  | Alumínio  |
| <b>ANM</b>                                       | Agência Nacional de Mineração   |
| <b>ANOVA</b>                                     | Análise de Variância  |
| <b>ANVISA</b>                                    | Agência Nacional de Vigilância Sanitária  |
| <b>APESCAMA</b>                                  | Associação de pescadores, catadores de caranguejo, agricultores, moradores e assemelhados de Campo Grande |
| <b>As</b>  | Arsênio   |
| <b>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>               | Trióxido de arsênio   |
| <b>As<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>               | Pentóxido de arsênio  |
| <b>As<sup>3+</sup></b>                           | Arsenito  |
| <b>As<sup>5+</sup></b>                           | Arsenato  |
| <b>Ba</b>  | Bário   |
| <b>BDA</b>                                       | Banco de Declarações Ambientais   |
| <b>C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>AsO<sub>2</sub></b> | Ácido cacodílico  |
| <b>C</b>   | Concentração na água ou no alimento   |
| <b>Cd</b>  | Cádmio  |
| <b>CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup></b>              | Metilmercúrio   |
| <b>Co</b>  | Cobalto   |
| <b>CONAMA</b>                                    | Conselho Nacional do Meio Ambiente  |
| <b>Cr</b>  | Cromo   |
| <b>Cu</b>  | Cobre   |
| <b>CV</b>  | Coefficiente de variação  |
| <b>D</b>   | Duração em anos   |
| <b>DMA</b>                                       | Dimetilarsênio  |
| <b>EDI</b>                                       | Estimativa da Ingestão Diária   |
| <b>ETA</b>                                       | Estação de Tratamento de Água   |
| <b>F</b>   | Frequência em dias por ano  |
| <b>Fe</b>  | Ferro   |
| <b>FEAM</b>                                      | Fundação Estadual do Meio Ambiente  |
| <b>GIAIA</b>                                     | Grupo Independente de Avaliação do Impacto Ambiental  |
| <b>H<sub>2</sub>OP<sup>4-</sup></b>              | Dihidrogenofosfato  |
| <b>HBM</b>                                       | Biomonitoramento humano   |
| <b>Hg</b>  | Mercúrio  |
| <b>Hg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>            | Dimetil mercúrio  |
| <b>HNO<sub>3</sub></b>                           | Ácido nítrico   |
| <b>HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>              | Hidrogenofosfato  |
| <b>HQ</b>  | Quociente do Perigo   |
| <b>IAEA</b>                                      | Agência Internacional de Energia Atômica  |

|               |  |
|---------------|--|
| <b>IBAMA</b>  | Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis |
| <b>IBGE</b>   | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística                          |
| <b>ICP-MS</b> | Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado               |
| <b>IDR</b>    | Ingestão diária recomendável   |
| <b>IMC</b>    | Índice de massa Corporal   |
| <b>IOM</b>    | Instituto de Medicina  |
| <b>IR</b>     | Razão da ingestão  |
| <b>LD</b>     | Limite de detecção   |
| <b>LM</b>     | Limite máximo  |
| <b>LQ</b>     | Limite de Quantificação  |
| <b>MDD</b>    | Média da dose diária do elemento   |
| <b>MeHg</b>   | Metilmercúrio  |
| <b>Mg</b>     | Magnésio   |
| <b>MG</b>     | Média geométrica   |
| <b>MMA</b>    | Monometilarsênio   |
| <b>MT</b>     | Média do tempo   |
| <b>Ni</b>     | Níquel   |
| <b>NIST</b>   | Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia                               |
| <b>NYSDOH</b> | Departamento de Saúde do Estado de Nova York                             |
| <b>OMS</b>    | Organização Mundial de Saúde   |
| <b>P</b>      | Peso corporal  |
| <b>P5</b>     | Percentil 5  |
| <b>P25</b>    | Percentil 25   |
| <b>P50</b>    | Percentil 50   |
| <b>P75</b>    | Percentil 75   |
| <b>P95</b>    | Percentil 95   |
| <b>Pb</b>     | Chumbo   |
| <b>PCA</b>    | Análise de Componentes Principais  |
| <b>POF</b>    | Pesquisa de Orçamento Familiar   |
| <b>PTDI</b>   | Ingestão diária tolerável provisória                                     |
| <b>RfD</b>    | Dose de referência   |
| <b>SAAE</b>   | Serviço Autônomo de Água e Esgoto  |
| <b>Se</b>     | Selênio  |
| <b>TGI</b>    | Trato gastro-intestinal  |
| <b>UHE</b>    | Usina hidrelétrica   |
| <b>USEPA</b>  | Agência de Proteção Ambiental Americana                                  |
| <b>VMP</b>    | Valor máximo permitido   |
| <b>VR</b>     | Valor de referência  |
| <b>Zn</b>     | Zinco  |

## SUMÁRIO

|  |            |
|--|------------|
| <b>RESUMO .....</b>  | <b>i</b>   |
| <b>ABSTRACT .....</b>  | <b>ii</b>  |
| <b>LISTA DE FIGURAS .....</b>  | <b>iii</b> |
| <b>LISTA DE TABELAS.....</b>   | <b>iv</b>  |
| <b>LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS .....</b>  | <b>vi</b>  |
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>   | <b>1</b>   |
| 1.1. MINERAÇÃO NO BRASIL E ROMPIMENTO DE BARRAGENS DE REJEITOS .....   | 1          |
| 1.2. ROMPIMENTO DA BARRAGEM “FUNDÃO” EM MARIANA (MG) – O MAIOR DESASTRE AMBIENTAL DO BRASIL .....                            | 3          |
| 1.3. O CAMINHO DA LAMA E A CONTAMINAÇÃO DO MEIO AMBIENTE COM ELEMENTOS QUÍMICOS .....  | 5          |
| 1.4. AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO E BIOMONITORAMENTO HUMANO .....  | 10         |
| <b>2. OBJETIVO .....</b>   | <b>15</b>  |
| <b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>  | <b>16</b>  |
| 3.1. ÁREA DO ESTUDO E RECRUTAMENTO DE VOLUNTÁRIOS.....   | 16         |
| 3.2. CARACTERIZAÇÃO DO AMBIENTE E DA POPULAÇÃO ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DO QUESTIONÁRIO .....                                    | 20         |
| 3.3. AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO.....   | 23         |
| 3.3.1. Determinação de elementos químicos em amostras de sangue, urina e cabelo.....   | 23         |
| 3.3.1.1. Coleta, transporte e armazenamento das amostras .....   | 23         |
| 3.3.1.2. Reagentes e soluções .....  | 28         |
| 3.3.1.3. Preparo da curva de calibração e das amostras .....   | 29         |
| 3.3.1.4. Determinação de creatinina .....  | 32         |
| 3.3.1.5. Especificação de As em urina.....   | 32         |
| 3.3.2. Determinação de elementos químicos em amostras de água e alimentos .....  | 34         |
| 3.3.2.1. Coleta das amostras ambientais.....   | 34         |
| 3.3.2.2. Reagentes e soluções .....  | 36         |
| 3.3.2.3. Preparo da curva de calibração e das amostras .....   | 37         |
| 3.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....  | 40         |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>  | <b>41</b>  |
| 4.1. CARACTERIZAÇÃO DO AMBIENTE E DA POPULAÇÃO ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DO QUESTIONÁRIO .....                                    | 41         |
| 4.1.1. Características sociodemográficas das comunidades de Regência, Povoação e Campo Grande (Espírito Santo, Brasil) ..... | 41         |
| 4.1.2. Sinais e sintomas assinalados pelos moradores após o rompimento da barragem “Fundão”.....                             | 43         |
| 4.1.3. Tipo de água consumida pela população .....   | 48         |
| 4.1.4. Percepção do voluntário em relação a contaminação do ambiente .....   | 50         |
| 4.2. AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO.....   | 53         |



|   |            |
|---|------------|
| 4.2.1. Biomonitoramento da exposição recente: determinação de elementos químicos em sangue total e urina.....   | 53         |
| 4.2.1.1. Especificação de As em urina.....  | 66         |
| 4.2.1.2. Análise de componentes Principais (PCA).....   | 68         |
| 4.2.2. Biomonitoramento da exposição passada: determinação de elementos químicos em comprimentos de cabelo..... | 74         |
| 4.2.3. Determinação de elementos químicos em água para consumo humano .....                                     | 86         |
| 4.2.4. Determinação de elementos químicos em alimentos .....  | 94         |
| 4.2.4.1. Elementos químicos em alimentos marinhos .....   | 98         |
| 4.2.4.2. Folhas para chá e dieta .....  | 101        |
| 4.2.4.3. Outros alimentos.....  | 102        |
| 4.2.3. Ingestão diária de elementos essenciais e avaliação de risco de elementos potencialmente tóxicos         | 103        |
| <i>4.5. TOXICOLOGIA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS .....</i>  | <i>108</i> |
| <i>4.6. LIMITAÇÕES DO ESTUDO.....</i>   | <i>113</i> |
| <b>5. CONCLUSÃO .....</b>   | <b>114</b> |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>  | <b>115</b> |
| <b>ANEXOS .....</b>   | <b>130</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. MINERAÇÃO NO BRASIL E ROMPIMENTO DE BARRAGENS DE REJEITOS

A mineração no Brasil é uma atividade antiga e com grande importância econômica que se iniciou no século XXIII (FELIPPE et al., 2016). Uma das principais atividades de mineração no Brasil é a extração de minério de ferro, em termos de produção e exportação, alcançando 559,5 milhões de toneladas de minério extraídos em 2016, com teor médio de 54,9% de metal, um dos mais ricos do mundo (IBGE, 2018). Minas Gerais (principalmente na região do quadrilátero ferrífero) e Pará são os maiores produtores de ferro (IBGE, 2018). Outros elementos químicos também altamente extraídos no Brasil são ouro, cobre, alumínio e níquel.

A Vale S.A. é a mineradora de ferro mais importante no Brasil, ocupando o primeiro lugar na exploração mundial de minério de ferro (348,8 mi de toneladas métricas), pelotas de ferro (46,2 m de toneladas métricas) e níquel (311 mi de toneladas métricas de níquel produzidas) (VALE, 2019).

A Samarco é outra importante empresa brasileira de mineração, de capital fechado, fundada em 1977 que tem como principal produto pelotas de minério de ferro, produzidas a partir da transformação de minerais de baixo teor em um produto nobre de alto valor agregado, e comercializado para a indústria siderúrgica mundial (SAMARCO, 2019). A empresa possui duas unidades operacionais, 1) Germano: em Mariana (Minas Gerais) que faz a extração e o beneficiamento do minério e 2) Ubu em Anchieta (Espírito Santo) que recebe o minério através de minerodutos e realiza a pelletização (SAMARCO, 2019). Sendo assim, a estrutura da empresa consiste em mina, mineroduto, pelletizadora e o terminal marítimo em Anchieta (Espírito Santo) que abastece o mercado global, principalmente para a China (maior produtora de minério de ferro de aço no mundo) que agregam valores ao minério transformando em produtos para o dia-a-dia (construção civil, bens de capital, setor automotivo, utilidades domésticas e comerciais, embalagens e recipientes, outros setores) (IBGE, 2018; LEBEAU; MONTGOMERY; BREWER, 2011; SAMARCO, 2019). Os rejeitos (ou resíduos) argiloso e arenoso de todos esses processos eram armazenados em grandes represas como Germano (barragem de rejeitos), “Fundão” (barragem de rejeitos) e Santarém (barragem de água), que também recebiam uma parcela (28%) de rejeitos da mineradora Vale (MILANEZ; LOSEKANN, 2016; SAMARCO, 2019).

O rejeito de mineração da Samarco é composto por óxidos de quartzo e ferro (hematita, goetita e magnetita), pequenos filossilicatos (caulinita e mica) e óxidos metálicos

(principalmente  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e também  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ) que são comuns em solos com alto grau de intemperismo (ALMEIDA et al., 2018; SILVA et al., 2016; VALERIANO et al., 2019). A grande desvantagem em armazenamento de rejeitos de minérios são os desastres envolvendo rompimento de barragens por serem as maiores estruturas feitas pelo homem na Terra, que podem liberar os rejeitos e cobrir solos, sedimentos de rios, planícies de inundação, margens de rios, prejudicando a qualidade da água e matando biota (HATJE et al., 2017; ROCHE; THYGESEN; BAKER, 2017). Além disso, fortes tempestades, correntes marítimas, chuvas, ressuspensão induzida pelo vento e a condição oxidante dos rios de Minas Gerais pode resultar em uma mobilização dos elementos químicos (As, Fe, Cr, Cu, Hg, Pb, and Zn), que já estavam presentes antes do rompimento, para o sistema hidrológico contaminando cronicamente os corpos d'água (HATJE et al., 2017; PIMENTEL; DE LENA; NALINI, 2003; SANTOLIN et al., 2015).

As falhas em barragem de rejeitos estão relacionadas a: i) galgamento (barragens de rejeitos são feitos de material erodível, e galgamento causará erosão), ii) instabilidade de inclinação (carga constante que causa deformação, até o ponto em que uma barragem falha parcialmente ou completamente), iii) terremoto (barragens são projetadas para resistir a terremotos, mas se o terremoto for maior do que o previsto, a estrutura pode ser destruída pelo tremor), iv) infiltração e erosão interna (erosão do material da barragem devido à passagem de água pelas áreas da barragem projetadas para permanecerem secas), v) estrutural (falha nos decantadores que drenam a água dos represamentos são uma causa comum), vi) fundação (falha na construção da barragem em uma superfície que não fornece suporte suficiente para o peso da barragem, como uma camada de argila sob uma barragem), vii) erosão (erosão simples de uma face de barragem, normalmente devido ao escoamento de precipitação que não é reparado) e viii) subsidência de minas (se a barragem for construída acima de uma mina subterrânea, o colapso do funcionamento da mina subterrânea pode levar à liberação dos rejeitos retidos) (ROCHE; THYGESEN; BAKER, 2017).

A responsabilidade de fiscalizar as barragens de contenção de rejeitos minerais no Brasil é da Agência Nacional de Mineração (ANM), vinculada ao Ministério de Minas e Energia e em Minas Gerais existe também a Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM) (ANA, 2018). Desde 2002 a FEAM vem desenvolvendo o Programa de Gestão de Barragens de Rejeitos e Resíduos para reduzir o risco de danos ambientais relacionado aos desastres nessas estruturas, seguindo as diretrizes das Deliberações Normativas COPAM nº 62/2002, 87/2005 e 124/2008 (FEAM, 2017). As barragens são cadastradas no Banco de Declarações Ambientais (BDA) e passam por auditoria periódica de segurança que são inseridas no BDA. À partir das

informações do BDA, a FEAM elabora uma programação anual de fiscalizações, priorizando as estruturas que apresentam condição de estabilidade não garantida (FEAM, 2017).

O rompimento de barragens tem causado sérios danos econômicos, ambientais e sociais em diversas partes do planeta (ROCHE; THYGESEN; BAKER, 2017). As partes afetadas incluem a própria companhia (prejuízo, perda temporária ou permanente de trabalho, rendimento, perda do valor de ações, danos a reputação, perda de investimentos, responsabilidade civil ou criminal, impacto na família, habitação e subsistência de funcionários, acionistas, investidores e financiadores), o governo (local e nacional), as comunidades locais (prejuízo, perda temporária ou permanente de trabalho, rendimento, impacto na família, habitação e subsistência), comunidades nacionais (dano a economia), consumidores e o meio ambiente (alteração nas características físicas e químicas da biota, erosão e contaminação das terras, mudança nas características da água e contaminação de águas subterrâneas, alterações na composição e comportamento das espécies) (ROCHE; THYGESEN; BAKER, 2017).

No Brasil desastres com barragens de mineração em Minas Gerais ocorreram nos anos de: 1986 (Grupo Itaminas em Itabirito, com morte de 7 pessoas), 2001 (Mineração Rio Verde em Nova Lima, morte de 5 pessoas), 2006 (Mineradora Rio Pomba Cataguases em Mirai), 2007 (Mineradora Rio Pomba Cataguases em Mirai), 2008 (Mina Casa de Pedra operada pela Companhia Siderúrgica Nacional em Congonhas e outra em uma mina de ouro em Itabira), 2014 (Herculano Mineração, em Itabirito, matando 3 pessoas) (MILANEZ; LOSEKANN, 2016), 2015 (Samarco Mineração em Mariana, matando 19 pessoas) e 2019 (Vale S.A. em Brumadinho, matando 248 pessoas e 22 desaparecidos).

O rompimento da barragem “Fundão” (2015) e da barragem de Brumadinho (2019) eram classe III (alto potencial de dano ambiental devido à altura da barragem, volume do reservatório, ocupação humana a jusante, interesse ambiental a jusante e instalações na área de jusante) classificadas de acordo com o Conselho Estadual de Política Ambiental n.º 87/2005, e tiveram sua estabilidade garantida pelo auditor um ano antes do rompimento (FEAM, 2014, 2017). Esses grandes desastres envolvendo barragens evidenciam as falhas no licenciamento, manutenção e fiscalização das barragens do Brasil por parte das mineradoras e também pelo governo estadual e federal (MILANEZ; LOSEKANN, 2016).

## **1.2. ROMPIMENTO DA BARRAGEM “FUNDÃO” EM MARIANA (MG) – O MAIOR DESASTRE AMBIENTAL DO BRASIL**

No dia 5 de novembro de 2015, por volta das 15:00 horas, ocorreu o maior desastre ambiental do Brasil e o maior desastre mundial do setor de mineração devido a quantidade de rejeitos despejados e dimensão das áreas afetadas (BRASIL, 2017). Um dique da barragem “Fundão”, situada no Complexo Industrial de Germano no município de Mariana (Minas Gerais, Brasil) que retinha os rejeitos da mineradora Samarco Mineração S.A, se rompeu liberando em torno de 60 milhões m<sup>3</sup> de rejeitos de lama contendo minério de ferro e sílica (IBAMA, 2015), ocasionado morte de 19 pessoas por asfixia, soterramento, afogamento e/ou politraumatismo (BRASIL, 2015a).

Além das pessoas que vieram a óbito pelo rompimento da barragem, várias populações tiveram danos sociais, psicológicos e de saúde ao longo do percurso da lama, como moradores que tiveram suas casas soterradas pela lama em Minas Gerais (Bento Rodrigues, Gesteira e Paracatu de Baixo), e também as que tiveram suas principais fontes de sustento e sobrevivência afetadas (solos férteis, nascentes, áreas de pastagens e águas do Rio Doce para abastecimento de água e pesca) como os pescadores, indígenas, quilombolas, populações rurais e urbanas, produtores agrícolas e pecuários, agentes de turismo (MILANEZ; LOSEKANN, 2016).

Os danos ambientais observados após o desastre do rompimento da barragem “Fundão” foram: geofísico (massa geológica e lama tóxica), hidrológico (rio, enxurrada com invasão de domicílios), climatológico (secura e pó) e meteorológico (pela magnitude e força) (VORMITTAG; OLIVEIRA; GLERIANO, 2018). Consequências hidrológicas cumulativas ao longo do tempo do colapso da barragem exportaram muitos sedimentos para o Oceano Atlântico (180 x acima da média mensal de exportação de sedimentos), provavelmente afetando os principais ecossistemas sensíveis, incluindo áreas marinhas protegidas como o Banco dos Abrolhos que se enquadra na zona de influência das plumas de rejeitos (MAGRIS et al., 2018).

A causa do rompimento da Barragem de “Fundão” foi a liquefação que ocorreu inicialmente junto aos rejeitos arenosos que suportavam os alteamentos (POLÍCIA CIVIL DE MINAS GERAIS, 2016). Sendo assim, o rompimento da barragem “Fundão” foi de causa humana, devido a problemas que já haviam sido constatados quatro meses antes do desastre (BRASIL, 2015a). Os responsáveis diretos pelo rompimento da Barragem são a Samarco e sua acionista a Vale, os responsáveis indiretos e decorrentes de desconsideração da personalidade jurídica são a vale e BHP como acionistas e a responsabilidade indireta são dos entes federativos e das entidades da administração (BRASIL, 2015b).

A liquefação dos alteamentos da barragem “Fundão” ocorreu devido a sete fatores: 1) elevada saturação dos rejeitos arenosos depositados na Barragem de “Fundão” devido ao fluxo subterrâneo de água e de nascentes no entorno, 2) falhas no monitoramento contínuo do nível

de água e das poropressões junto aos rejeitos arenosos depositados no interior da barragem e junto aos rejeitos constituintes dos diques de alteamento realizados, 3) equipamentos de monitoramento com defeito (piezômetros e medidores de nível de água), 4) monitoramento deficiente em virtude do número reduzido de equipamentos, 5) elevada taxa de alteamento anual da barragem (20m de altura / ano), 2x maior do que o recomendado, 6) assoreamento do dique 02 e infiltração de água de forma generalizada para a área abrangida pelos rejeitos arenosos, e 7) deficiência do sistema de drenagem interno da barragem (POLÍCIA CIVIL DE MINAS GERAIS, 2016). Os problemas de drenagem resultaram em grandes volumes de areia saturada adjacente à parede da barragem. Imediatamente antes do colapso, três pequenos terremotos exacerbaram a fraqueza estrutural da areia, iniciando o deslizamento do fluxo (AGURTO-DETZEL et al., 2016; MORGENSTERN et al., 2016).

Os danos socioambientais e socioeconômicos causados pelo rompimento da barragem “Fundão” foram:

- 1- Danos socioambientais: a-) patrimônio natural: recursos hídricos (córregos, rios, regiões estuarinas, costeira e marinha), fauna e flora e b-) patrimônio histórico-cultural, paisagístico e arqueológico (BRASIL, 2015b).
- 2- Danos socioeconômicos: a-) microrregião do impacto: economia regional, infraestrutura e danos humanos e b-) macrorregião do impacto: povos indígenas e comunidades tradicionais (povos indígenas Krenak, Tupiniquim, Guarani, pescadores artesanais, Quilombolas, ribeirinhos e outras comunidades tradicionais) (BRASIL, 2015b).

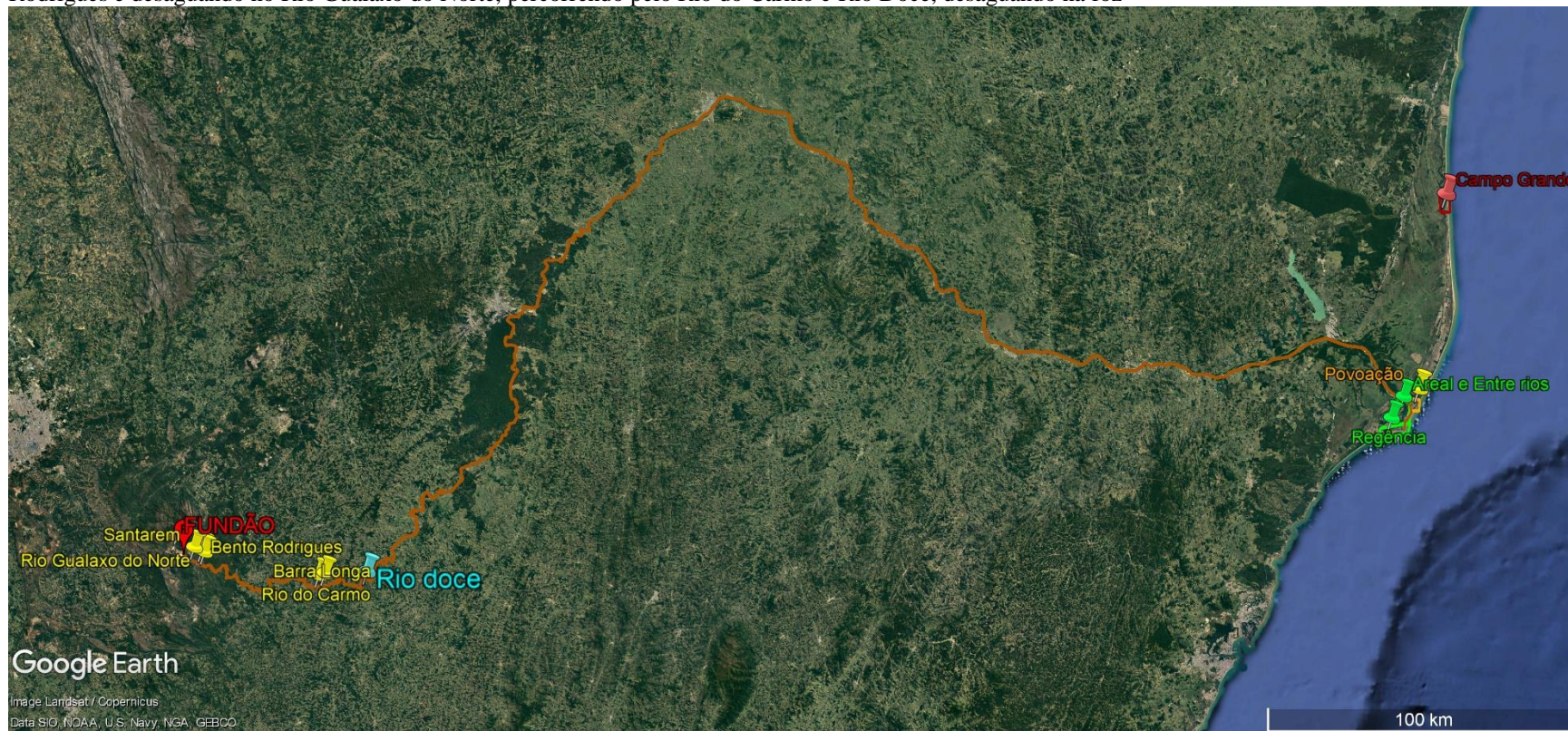
### **1.3. O CAMINHO DA LAMA E A CONTAMINAÇÃO DO MEIO AMBIENTE COM ELEMENTOS QUÍMICOS**

O caminho da lama se iniciou como uma onda de grandes proporções atingindo a barragem de Santarém (que não se rompeu), Bento Rodrigues (um sub-distrito de Mariana que foi soterrado pela lama, dizimando vidas e desalojando pessoas), passou pelo rio Gualaxo do Norte (~55 km) até desaguar no rio do Carmo (atingindo Paracatu de Baixo, Camargos, Águas Claras, Pedras, Ponte do Gama, Gesteira, Barra Longa, Rio Doce, Santa Cruz do Escalvado e a Usina Hidrelétrica Risoleta Neves também conhecida como UHE Candonga). Neste, os rejeitos percorreram 22 km até seu encontro com o Rio Doce, aonde ocorreu aumento do volume, principalmente no trecho médio da calha do Rio Doce (desde a confluência do rio Matipó até a divisa MG/ES) acumulando sedimentos contendo rejeitos de minério principalmente nas áreas

mais planas da margem. A passagem da lama pela calha do Rio Doce gerou danos hídricos, mortande de animais e interrupção do abastecimento e distribuição de água em vários municípios ao longo do Rio Doce (IBAMA, 2015).

A pluma de rejeitos passou por Povoação (Linhares, ES) e em 21 de novembro de 2015 chegou na foz do Oceano Atlântico a partir de Regência, município de Linhares – ES, e prosseguiu no ambiente marinho se dispersando por um extensão superior a 10 km em diferentes localidades do litoral do Espírito Santo até o Rio de Janeiro influenciada por marés, chuvas, ventos e correntes marítimas chegando até Campo Grande (São Mateus, ES) (HATJE et al., 2017; MARTA-ALMEIDA et al., 2016; RUDORFF et al., 2018). A lama depositada ao longo dos rios permaneceu como uma fonte de ressuspensão de sedimentos, com a intensificação dos processos de ressuspensão costeira durante o inverno (RUDORFF et al., 2018). O caminho percorrido pela lama de aproximadamente 660 km está esquematizado na Figura 1.

**Figura 1.** Caminho percorrido pela lama (~660 km) desde a barragem “Fundão” em Minas Gerais, passando pela Barragem Santarém que não se rompeu, Bento Rodrigues e desaguando no Rio Gualaxo do Norte, percorrendo pelo Rio do Carmo e Rio Doce, desaguando na foz



Fonte: Google Earth



Antes do rompimento da barragem o Rio Doce vinha perdendo condições de saúde hídrica há pelo menos 150 anos, devido ao desmatamento, urbanização, agropecuária (reflorestamento, lavouras tradicionais, cultura de café, cana-de-açúcar, criação de gado leiteiro e de corte e na suinocultura), agroindústria (sucroalcooleira), mineração (ferro, ouro, bauxita, manganês, pedras preciosas e outros), indústria (celulose, siderurgia e laticínios), comércio e serviços de apoio aos complexos industriais e a geração de energia elétrica (FELIPPE et al., 2016; PIRH DOCE, 2010). Apesar disso, o Rio Doce ainda era muito utilizado para o abastecimento da população e atividades produtivas (FELIPPE et al., 2016).

Além das características físicas ocasionados pelo desastre, a lama de rejeitos espalhou diversas substâncias químicas por onde passou, originárias do processo de beneficiamento do minério de ferro (floculantes, coagulantes, hidróxido de sódio) e os minerais que estão naturalmente presentes nas rochas utilizadas para exploração do minério (DO CARMO et al., 2017; SILVA et al., 2016).

Anterior ao rompimento da barragem, estudos observaram elevadas concentrações de elementos químicos em alguns rios pertencentes à Bacia do Rio Doce, concentrações essas que ultrapassaram o limite preconizado pela CONAMA 357 (2005) para águas utilizadas para consumo e irrigação. Um dos elementos químicos com concentrações mais elevadas foi o As (BORBA; FIGUEIREDO; MATSCHULLAT, 2003; PIMENTEL; DE LENA; NALINI, 2003; VAREJÃO et al., 2011) no rio do Carmo no município de Mariana – MG. O arsênio presente no Rio do Carmo em Mariana (MG) pode estar associado a mineração e a fábrica de óxido de arsênio que funcionou por décadas (utilizado como subproduto de minério) estocando-o às margens de riachos ou lançados diretamente nas drenagens contaminando solo e água da região (IGAM, 2013). Além de As, outros estudos encontraram concentrações elevadas de Mn ( $6 \text{ mg L}^{-1}$ ) no rio do Carmo e Fe ( $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) no Rio Gualaxo do Norte (BORBA; FIGUEIREDO; MATSCHULLAT, 2003; PEREIRA et al., 2008).

Os danos imediatos e tardios após o rompimento da barragem são incalculáveis, e há muitos estudos que relatam elevação das concentrações já registrados de elementos químicos em água, ar e alimentos. Após o rompimento da barragem “Fundão”, alterações em toda extensão do Rio Doce, com elevada turbidez na água (137 NTU e 53 NTU, respectivamente) no 1º e 2º ano após o rompimento quando comparado com o pré-rompimento (14,6 NTU) (Laudo Preliminar do IBAMA, p. 06) e altas concentrações de elementos químicos, principalmente Fe, Al, Mn (IBAMA,

2015; QUADRA et al., 2019). Amostras de água coletadas antes e pós desastre no Rio do Carmo (Minas Gerais) observaram aumento na concentração de elementos químicos (Cd, Cu, Ni, Co, Cr, Pb, Zn, As) e o As esteve acima do permitido em todas amostras coletadas (SILVA et al., 2018). O Grupo Independente para Avaliação do Impacto Ambiental (GIAIA, 2016) também observou concentrações de manganês ( $5,3 \text{ mg L}^{-1}$ ), arsênio ( $0,11 \text{ mg L}^{-1}$ ) e chumbo ( $0,029 \text{ mg L}^{-1}$ ) acima do permitido pela resolução 357 do CONAMA (CONAMA, 2005). Outros estudos também mostraram elevadas concentrações de elementos químicos em rios atingidos pela lama de rejeitos da Samarco (ANA, 2016; CPRM, 2015; IGAM, 2015; SAAE, 2015).

Os problemas de saúde observados em populações atingidas pela lama de rejeitos levanta a suspeita que há uma associação com a exposição aos elementos químicos vindos da lama de rejeitos e problemas em saúde (MILANEZ; LOSEKANN, 2016; VORMITTAG; OLIVEIRA; GLERIANO, 2018).

A contaminação dos rios atingidos pode ocasionar em acometimentos em saúde principalmente em populações ribeirinhas. Em relação aos impactos na saúde da população ribeirinha de Colatina (Espírito Santo, Brasil) houve aumento significativo na incidência de diarreia, febre e doenças de pele associados principalmente aos impactos no meio ambiente, interrupção do abastecimento de água, contaminação da água, aspectos psicológicos, sociais, biológicos e econômicos (ROCHA et al., 2016a). Em Barra Longa (Minas Gerais) também foi observado diversos sintomas gastrointestinais (diarreias, falta de apetite), dermatológicos (alergias, coceiras), respiratórios (alergia, tosse, falta de ar, rinite), osteoarticulares (dor nas pernas e câimbras) e neurológicos (dor de cabeça, insônia e ansiedade) (VORMITTAG; OLIVEIRA; GLERIANO, 2018).

Regência, Povoação e Campo Grande, ~660 km de distância do rompimento da barragem, são regiões no estado do Espírito que tiveram suas principais atividades afetadas pelo desastre da barragem “Fundão”. Regência (distrito de Linhares) situada na margem sul da foz do Rio Doce, é uma vila de pescadores artesanais formada por caboclos e que também vive do turismo (prejudicado pela falta de fornecimento de água e a destruição da diversidade de parte da fauna e da flora), prática do surfe, agricultura e comércio (MILANEZ; LOSEKANN, 2016; REGÊNCIA, 2019). Povoação localizada na margem norte do Rio Doce, a 5 km da foz, é outro distrito de Linhares aonde encontramos pesca, turismo e surf (POVOAÇÃO, 2019). A aproximadamente 80

km da foz do Rio Doce encontramos Campo Grande, no município de São Mateus (estado do Espírito Santo), outro local de comunidade pesqueira que foi atingido pela lama.

Diante do cenário do maior desastre socioambiental do Brasil, e da possível exposição aos elementos químicos tóxicos pelas comunidades afetadas, é importante que seja feito um monitoramento da população. A avaliação da exposição tem como objetivo identificar indivíduos expostos e não expostos (AHRENS; PIGEOT, 2005). Quando verdadeiros fatores de risco a exposição são confirmados, medidas de proteção e monitoramento da exposição podem ser implementadas (AHRENS; PIGEOT, 2005).

#### **1.4. AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO E BIOMONITORAMENTO HUMANO**

Na avaliação da exposição de uma população, pode ser feito a medição do agente de interesse em fontes externas e internas (AHRENS; PIGEOT, 2005).

A medição de um agente externo deve levar em consideração as fontes de exposição (por exemplo, atmosfera, água, alimentos e superfícies) os locais em que o indivíduo percorre (por exemplo, em casa, no trabalho e no lazer), o tempo gasto em cada (isto é, padrões de atividade) e a suscetibilidade individual a este agente (por exemplo, devido a exercício físico, dieta, características fisiológicas e genéticas). Essas variáveis afetam a dose interna medida no tecido ou fluido humano e representam apenas uma fonte de exposição em um ponto no tempo. Medições ambientais externas são não-invasivas, menos dispendiosas, o número de agentes para os quais existem métodos analíticos é maior e a variabilidade da concentração de um agente no ambiente externo geralmente é menor do que a variabilidade intraindividual no corpo (AHRENS; PIGEOT, 2005).

Os dados de exposição interna podem ser considerados de dois tipos: dados de medição direta (medições de químicos em matrizes biológicas, concentrações de estresse, pressão arterial, peso) e indireta (por exemplo, informações de questionários) (AHRENS; PIGEOT, 2005).

As medições de químicos em matrizes biológicas (por exemplo, sangue, urina e cabelo) ou também conhecido como biomonitoramento humano, do inglês *Human Biomonitoring* é um meio eficaz de avaliar a exposição humana a poluentes (ANGERER; EWERS; WILHELM, 2007). O biomonitoramento de populações aos elementos químicos é importante uma vez que a toxicidade

de qualquer elemento químico depende de sua concentração, período e nível de exposição e das espécies químicas do elemento presentes no indivíduo (PARSONS; BARBOSA, 2007).

No entanto, devido ao número de medições pequeno e a variabilidade da concentração de um agente no corpo ser frequentemente maior do que a observada no ambiente externo, uma ou algumas medidas podem não refletir a exposição a longo prazo devido ao metabolismo e eliminação ao longo do tempo. Apesar dessas limitações, as medições biológicas podem fornecer informações importantes sobre os mecanismos toxicológicos do agente e podem ser úteis para estimar as concentrações de exposição recentes ou crônicas que têm baixa variabilidade ao longo do tempo e representam concentrações recebidas de todas as fontes de exposição, de modo que a quantidade total de exposição recebida é melhor estimada (AHRENS; PIGEOT, 2005).

O sangue é uma matriz importante na determinação de mudanças na concentração dos químicos no organismo e no ambiente (BARR et al., 2005). A determinação de substâncias químicas no sangue reflete a concentração que está em contato direto com vários tecidos e órgãos do organismo (GUYTON; HALL, 2005). Além disso, essas mudanças podem ser prontamente avaliadas no sangue, pois o volume sanguíneo médio dos adultos (7% do peso corporal ou cerca de 5 litros) permanece relativamente constante para um indivíduo saudável que mantém um determinado peso corporal (GUYTON; HALL, 2005). Já as crianças possuem volumes de sangue menores do que os adultos, então alcançariam maiores concentrações sanguíneas de um químico após a exposição e absorção da mesma quantidade (BARR et al., 2005).

A urina, assim como o sangue, é também muito utilizada em biomonitoramento e com maior facilidade de coleta, permitindo a coleta de maiores volumes (ANGERER; EWERS; WILHELM, 2007). É indicada especialmente para análise de produtos químicos não persistentes (substâncias químicas que possuem meias-vidas biológicas curtas), como alguns pesticidas, elementos químicos e drogas de uso atual (BARR et al., 2005). Além de refletir a exposição recente ao elemento químico, o sangue e a urina possuem valores de referência para os elementos químicos já previamente estabelecidos (WHO, 2015).

O cabelo é outra matriz utilizada para se avaliar a exposição, de coleta fácil, não invasiva, de baixo custo, fácil transporte e armazenamento, o que o torna um atrativo para o biomonitoramento humano no que diz respeito à concentração de elementos químicos em populações expostas (BARBOSA et al., 2005). O cabelo nos dá a informação da avaliação temporal da exposição (de meses ou anos antes da data da coleta) a partir do princípio de que o cada eixo de

cabelo está continuamente em contato com a corrente sanguínea através da raiz de cabelo, podendo incorporar os químicos que circulam no sangue. Além disso, o cabelo possui afinidade com vários elementos químicos devido a sua composição rica em queratina, uma proteína que contém grupamentos sulfidrílicos (tióis) (LEBEAU; MONTGOMERY; BREWER, 2011). A capacidade de determinar a exposição temporal (ou passada) é baseada em dados que mostram que o cabelo cresce a uma taxa média 1 cm/mês (LEBEAU; MONTGOMERY; BREWER, 2011). Sendo assim, o primeiro cm de cabelo, perto do couro cabeludo faz referência à exposição do mês anterior da coleta (LEBEAU; MONTGOMERY; BREWER, 2011).

No biomonitoramento da população em geral, os valores utilizados para comparação podem ser tanto os valores limites toleráveis como os valores de referência (VR) (KUMMROW et al., 2008). O VR é um valor derivado de estudos populacionais que determina a concentração do analito de interesse em fluidos biológicos a partir da análise estatística dos valores medidos. É usado para identificar indivíduos com nível de exposição ambiental aumentada (EWERS et al., 1999; SCHULZ et al., 2007a). Grandes programas de biomonitoramento são os da Alemanha (German Environmental Survey - GerES) e dos Estados Unidos (National Health and Nutrition Examination Survey - NHANES) (KUMMROW et al., 2008).

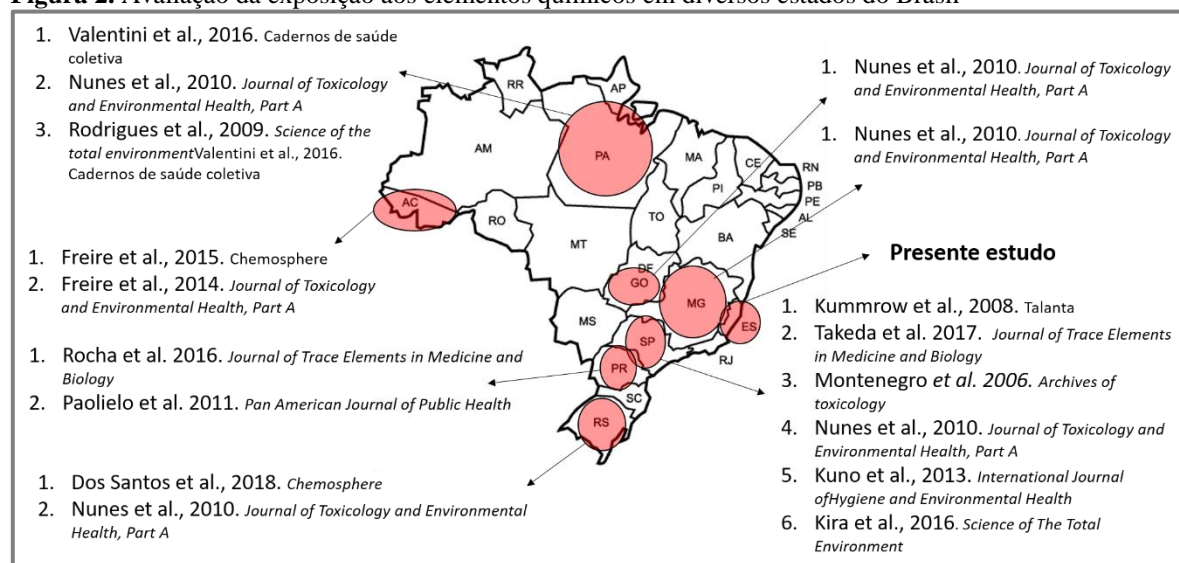
Na Alemanha o *German Environmental Surveys* (GerESs) são estudos de população que tem sido feito desde meados da década de 1980 (SCHULZ et al., 2007b). Os sujeitos são selecionados de forma representativa a partir de escritórios de registros regional em relação à idade, gênero e tamanho da comunidade (SCHULZ et al., 2007b). Três principais instrumentos de investigação são incluídos na GerES: biomonitoramento humano (HBM), monitoramento do ambiente doméstico e coleta de informações sobre vias de exposição e condições de vida através de questionários (SCHULZ et al., 2007b). Entre os componentes laboratoriais avaliados pelo GerES estão os elementos químicos. A média geométrica de alguns elementos químicos em sangue e urina são: As em urina= 3,9 mg L<sup>-1</sup>; Cd no sangue= 0,4 mg L<sup>-1</sup>; Cd na urina= 0,2 mg L<sup>-1</sup>; Pb no sangue= 31,6 mg L<sup>-1</sup>; Hg no sangue = 0,6 mg L<sup>-1</sup> e Hg na urina= 0,4 mg L<sup>-1</sup> (SCHULZ et al., 2007b).

A Pesquisa Nacional de Exame de Saúde e Nutrição (NHANES ou National Health and Nutrition Examination Survey) é outro programa importante de biomonitoramento, pertencente ao Centro Nacional de Estatística da Saúde (NCHS) que faz parte dos Centros de Controle e Prevenção de Doenças (Centers for Disease Control and Prevention ou CDC) (CDC, 2019). Esse programa

avalia a saúde e estado nutricional de indivíduos a partir de informações colhidas através de questionários, exames físicos e laboratoriais de mais de 120 componentes, entre eles os elementos químicos (CDC, 2019). A média geométrica dos elementos químicos em 2017 para indivíduos  $\geq 20$  anos foi As= 7,58; Cd= 0,182; Co= 0,428; Pb= 0,346; Mn= 0,137; Hg= 0,318 e U= 0,006 mg Kg<sup>-1</sup> de creatinina na urina e em sangue foi Cd= 0,297  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Pb= 0,967  $\mu\text{g dL}^{-1}$ ; Mn= 9,27  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Hg= 0,814  $\mu\text{g L}^{-1}$  e Se= 196  $\mu\text{g L}^{-1}$  (NHANES, 2017).

No Brasil não existem programas de biomonitoramento e sim pesquisas científicas que avaliam a exposição aos elementos químicos através de estudos transversais, obtendo as concentrações de elementos químicos apenas uma vez na vida do indivíduo. Alguns estados do Brasil aonde podemos encontrar estudos de avaliação da exposição aos elementos químicos são: São Paulo (KUMMROW et al., 2008; KUNO et al., 2013; MONTENEGRO et al., 2006; NUNES et al., 2010; TAKEDA et al., 2017), Minas Gerais (NUNES et al., 2010), Rio Grande do Sul (NUNES et al., 2010; SANTOS et al., 2018a), Paraná (ROCHA et al., 2016b), Goiás (NUNES et al., 2010), Pará (NUNES et al., 2010; RODRIGUES et al., 2009; VALENTINI et al., 2016), Acre (FREIRE et al., 2014, 2015) e Espírito Santo (este estudo) (Figura 2).

**Figura 2.** Avaliação da exposição aos elementos químicos em diversos estados do Brasil



Fonte: Próprio autor

As concentrações de Cu, Mn, Se, Zn, As, Cd e Pb em sangue no Brasil obtidas em pesquisas científicas variaram de 495-1578; 6,9-18,4; 68-245; 3518-12294; 0,1-3,2; 0,08-1,7 e 1,3-163  $\mu\text{g L}^{-1}$

<sup>1</sup>, respectivamente (FREIRE et al., 2015; KUNO et al., 2013; NUNES et al., 2010; RODRIGUES et al., 2009).

Estudos que avaliam a exposição aos elementos químicos após rompimento de barragens de rejeitos minerários são escassos na literatura. Ao invés disso, há os estudos em populações que vivem próximas a áreas de mineração, como por exemplo na região da aldeia Zlata Idka, na Eslováquia com teores de As e Sb (16,3 e 3,8  $\mu\text{g L}^{-1}$  no sangue; 15,8 e 18,8  $\mu\text{g L}^{-1}$  na urina e 379 e 357  $\mu\text{g L}^{-1}$  no cabelo de As e Sb, respectivamente) comparativamente muito maiores que a média da população, e com risco carcinogênico muito alto para a ingestão de partículas de solo, água e vegetais (RAPANT; DIETZOVÁ; CICMANOVÁ, 2006). Um estudo feito no México também avaliou a exposição de elementos químicos em crianças que vivem em locais contaminados por mineração e observou concentração de arsênio urinário (136  $\text{mg Kg}^{-1}$  creatinina) e chumbo no sangue (11,6  $\mu\text{g dL}^{-1}$ ) significativamente superiores aos encontrados em crianças que vivem em regiões distantes da área de mineração (34  $\text{mg Kg}^{-1}$  creatinina e 8,3  $\mu\text{g dL}^{-1}$  na urina e sangue, respectivamente) (YÁÑEZ et al., 2003). Além disso, nesse mesmo estudo foi observado aumento do dano ao DNA através do ensaio cometa, nas crianças expostas a arsênio e chumbo em locais de mineração (YÁÑEZ et al., 2003).

Este primeiro estudo da avaliação da exposição de moradores Regência e Povoação (Linhares, Espírito Santo) e Campo Grande (São Mateus, Espírito Santo) banhados pelo Rio Doce justifica-se por poder prover dados em relação à exposição externa e interna a elementos químicos. Por fim, nosso estudo dará suporte a possíveis avaliações de risco e ações de secretarias de saúde locais para a redução da exposição da população.

## 2. OBJETIVO

Avaliar exposição aos elementos químicos em moradores Regência e Povoação (Linhares, Espírito Santo) e Campo Grande (São Mateus, Espírito Santo) abastecidas pela água da Bacia do Rio Doce, por meio da análise de sangue, urina e cabelo.

### Objetivos específicos:

## CARACTERIZAÇÃO DO AMBIENTE E DA POPULAÇÃO ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DO QUESTIONÁRIO

### i) Variável quantitativa

Medida da pressão arterial, peso, altura e índice de massa corporal (IMC)

### ii) Variável nominal

- Nível de escolaridade,
- Consumo de líquidos, alimentos marinhos, suplementos, vitaminas, medicamentos, cigarro e álcool,
- Atividades na água (nadar, pescar, surfar),
- Proximidade de indústria ou fábrica do local em que reside,
- Se possui amálgamas dentários, tintura, luzes, reflexo, alisamento, doenças crônicas,
- Sinais, sintomas e doenças após o desastre,
- Informações sobre ciclo menstrual, quantidade de filhos, filhos com má-formação, abortos para mulheres
- Perguntas abertas: 1- A que tipo de contaminação o Senhor (a) acha que está exposto? 2- Tem algo importante que você gostaria de relatar e que não foi abordado neste questionário?

## AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO

### i) Biomonitoramento da exposição recente

Determinação de elementos químicos essenciais (Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Se, Zn) e tóxicos (Al, As, Ba, Cd, Hg, Ni e Pb) através da análise de sangue e urina,

### ii) Biomonitoramento da exposição passada

Determinação de elementos químicos essenciais (Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mg, Se e Zn,) e tóxicos (Al, As, Cd, Hg, Ni e Pb) através da análise de cabelo,

### iii) Determinação de elementos químicos em água e alimentos

Determinação de Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn em água e Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Se, Zn, Mg, As, Pb, Cd, Hg, Ba, Ni e Al em alimentos,

### iv) Ingestão diária de elementos essenciais e avaliação de risco de elementos potencialmente tóxicos



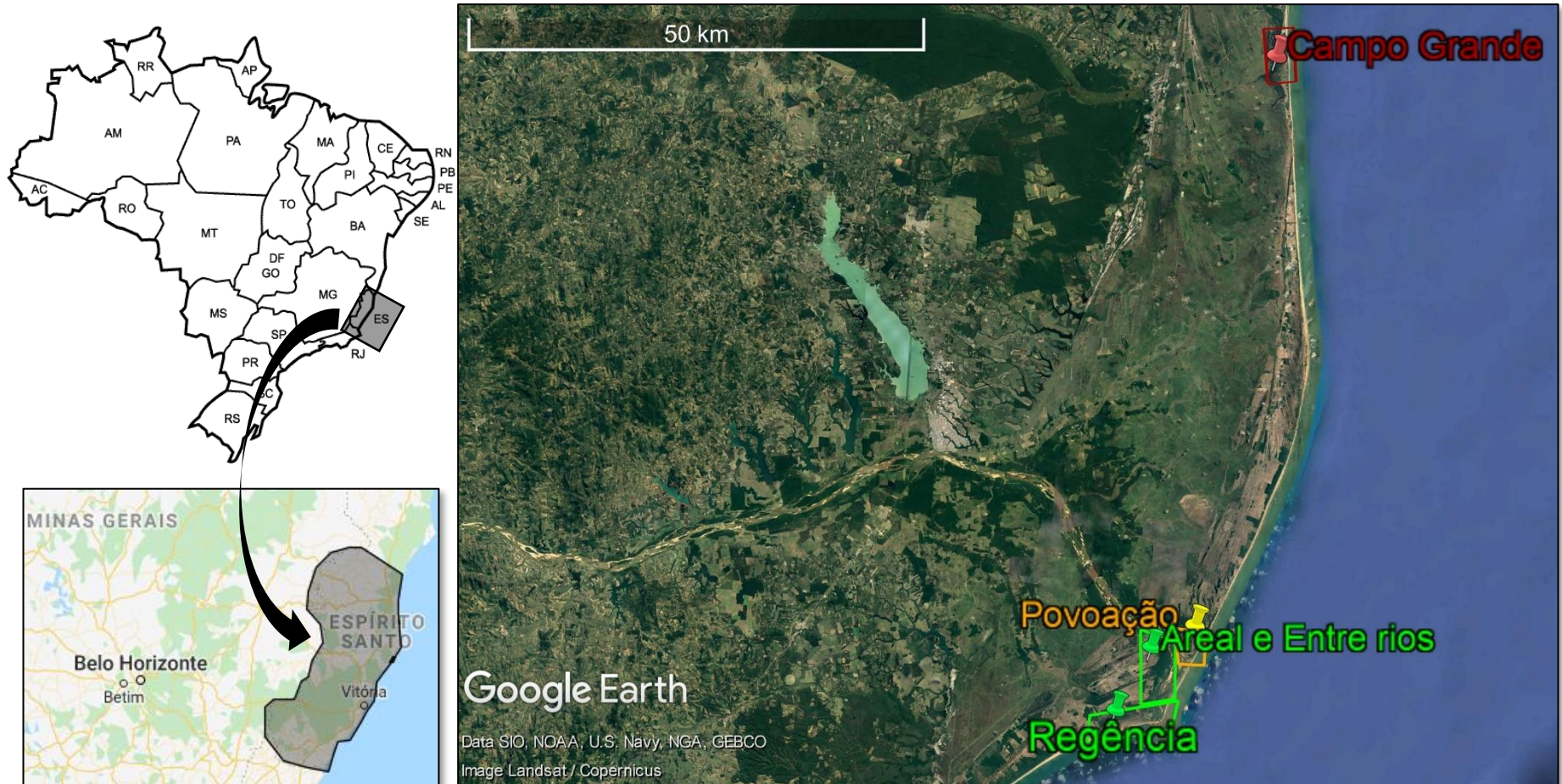
### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. ÁREA DO ESTUDO E RECRUTAMENTO DE VOLUNTÁRIOS**

O presente estudo foi aprovado pelo comitê de ética da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto protocolo CEP/FCFRP n°. 407 (Anexo a). Desta forma em 2017 foram realizadas as coletas de sangue, urina e cabelo para o estudo do biomonitoramento.

A região estudada englobou uma área de 93,9 km<sup>2</sup> em Linhares e 17,9 km<sup>2</sup> em São Mateus (Espírito Santo), totalizando 111,8 km<sup>2</sup> de comunidades que vivem nas proximidades da foz do Rio Doce (Figura 3) e abrangeu 4 áreas: 1- Regência (19°38'47.5"S 39°49'54.6"W) e 2- seus povoados Entre Rios (19°37'48.7"S 39°49'31.0"W) e Areal (19°37'02.5"S 39°49'12.2"W) (Linhares, Espírito Santo), 3- Povoação (19°34'58.0"S 39°47'20.9"W) (Linhares, Espírito Santo) e 4- Campo Grande (19°00'24.1"S 39°44'13.3"W) (São Mateus, Espírito Santo).

**Figura 3.** Locais de coleta: a) as 4 regiões estudadas b) Regência e seus povoados Entre Rios e Areal (Linhares, Espírito Santo), c) Povoação (Linhares, Espírito Santo) e d) Campo Grande (São Mateus, Espírito Santo).



Fonte: Google Earth

Foram incluídos no estudo indivíduos de 8 a 80 anos de ambos os sexos. Como é difícil incluir em estudos populacionais todos os indivíduos da população estudada, devido a questões financeiras, logísticas e éticas, utilizamos o cálculo amostral para descobrir um número suficiente de pessoas amostradas desta população, que, se submetida ao biomonitoramento forneceria uma estimativa da prevalência da exposição aos elementos químicos na população do Espírito Santo.

Para o cálculo amostral utilizamos fórmulas baseadas em estudos seccionais (também chamado de transversal ou de prevalência) que são usados para determinar a prevalência (número de casos em uma população em um determinado ponto no tempo) de doenças ou para inferir se os participantes foram expostos ao agente relevante e se tem o resultado de interesse (MANN, 2003). Como a prevalência dos indivíduos expostos no presente estudo não era conhecida inicialmente, escolhemos o valor de 50% para obter o tamanho máximo da amostra como demonstrado na literatura (ARYA; ANTONISAMY; KUMAR, 2012).

Para o cálculo amostral da população foi utilizado um N = 4651 indivíduos (1204 em Regência, 3247 em Povoação e 200 em Campo Grande) (IBGE, 2010a), nível de confiança 95% e 7% de erro admissível. Assim, o n amostral calculado foi de no mínimo 188 indivíduos.

O cálculo amostral foi feito de acordo com Ayra, Antonusamy e Kumar (ARYA; ANTONISAMY; KUMAR, 2012), que utiliza a seguinte equação (Equação 1):

$$n = \frac{N (z^2) P (1 - P)}{(d^2) (N - 1) + (z^2) P (1 - P)} \quad (1)$$

Onde:

n = tamanho da amostra de uma população finita

z = valor da distribuição normal padrão correspondente ao nível de confiança desejado

P = prevalência esperada

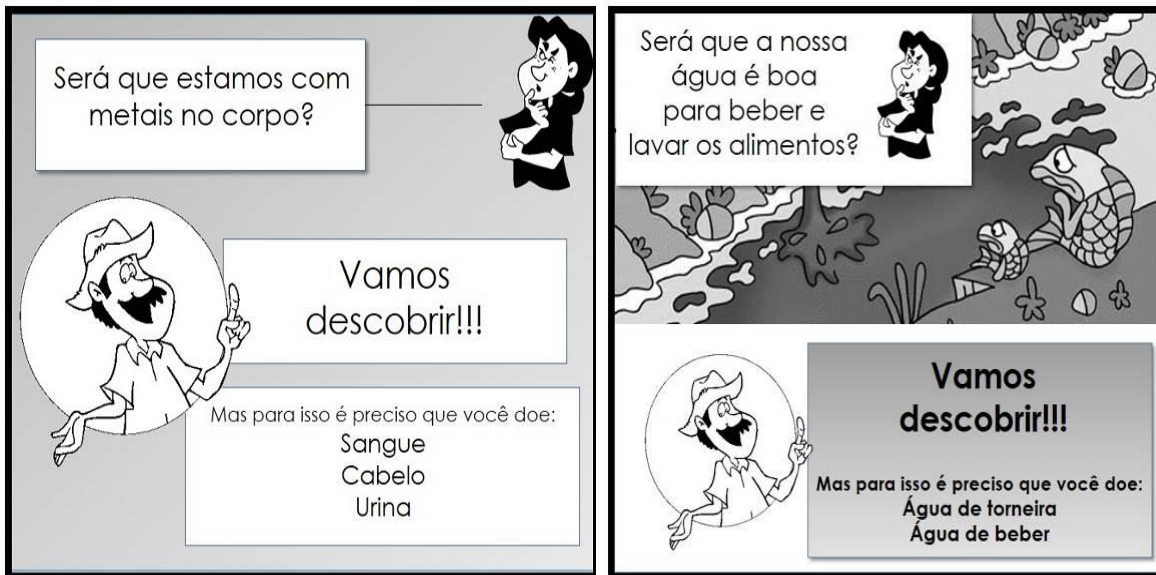
d = erro permitido

N= número total de habitantes da população

O recrutamento dos voluntários foi realizado de 4 formas diferentes por meio da divulgação das coletas com o auxílio de flyers (Figura 4):

1. Carro de som e boca-a-boca com ajuda de ativistas e líderes locais
2. Redes sociais;
3. Facebook da Defensoria Pública do Estado do Espírito Santo;
4. Site de divulgação do Espírito Santo: [www.seculodiario.com.br](http://www.seculodiario.com.br)

**Figura 4.** Folders para divulgação das coletas de sangue, cabelo, urina, água e alimentos em Regência e Povoação.



Fonte: Adaptado de <https://pt.scribd.com/document/28780181/cartilha-caruso-2008>

### **3.2. CARACTERIZAÇÃO DO AMBIENTE E DA POPULAÇÃO ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DO QUESTIONÁRIO**

Após o planejamento das coletas e uma ampla divulgação da pesquisa, que levou em torno de 6 meses, nosso grupo de pesquisa constituído de uma aluna de mestrado, duas alunas de doutorado e uma técnica de laboratório, foram a campo para realização das coletas em 2017.

Anteriormente às coletas foi esclarecido para a comunidade os procedimentos e benefícios em participar do estudo, contidos no Termo de Consentimento Livre e Esclarecido (TCLE, Anexo b). Após o consentimento do voluntário em participar do estudo, este foi direcionado para o preenchimento do questionário.

O questionário foi elaborado baseando-se em estudos anteriores populacionais do nosso grupo e de outros grupos de pesquisa do Brasil que avaliaram características sociodemográficas, exposição aos elementos químicos e alterações sociodemográficas (FREIRE et al., 2015; KUNO et al., 2013; NUNES et al., 2010; RODRIGUES et al., 2009; VORMITTAG; OLIVEIRA; GLERIANO, 2018). Além disso, para diminuir o erro gerado por perguntas abertas como relatado por Ahrens e Pigeot (AHRENS; PIGEOT, 2005), a maior parte das perguntas foram fechadas tornando as informações coletadas mais precisas, e de forma que a entrevista durasse no máximo uma hora por pessoa, quantidade máxima de tempo que os respondentes mantem interesse (AHRENS; PIGEOT, 2005).

As entrevistas para obter as informações contidas nos questionários foram administradas pelos próprios pesquisadores (Figura 5) do estudo para assegurar que as informações fossem padronizadas.

**Figura 5.** Aplicação do questionário em Povoação, Campo Grande, Regência e comunidades de Regência (Areal e Entre Rios).



Fonte: Próprio autor (2017)

O questionário foi dividido em 6 partes:

- I- Identificação do voluntário: nome, data de nascimento, peso (com auxílio de uma balança digital - SUPERMEDY), altura, pressão sistólica, diastólica, pulso/min (com auxílio de um monitor de pressão arterial automático de braço - Omron HEM-7113), sexo, etnia, tempo em que reside na região, profissão anterior e atual, escolaridade
- II- Consumo de líquidos e alimentos: quantidade e tipo de água que consome, consumo de leite e derivados, consumo de frutas, legumes, verduras, peixes, frutos do mar, cereais, castanhas, carboidratos, carne, arroz, chás, suplementos, vitaminas e energéticos
- III- Hábitos pessoais: consumo de cigarro e bebida alcoólica, hábitos de lavar roupas em rios, atividades na água, atividades de lazer, dentes com amalgama, proximidade de sua casa com fabricas e industrias e se possui algum tipo de química nos cabelos
- IV- Estado de saúde: uso de medicamentos e doenças crônicas
- V- Contaminação, doenças, sinais e sintomas: tipos de contaminações que o voluntário acha que está exposto, saúde do voluntário antes e após o desastre
- VI- Se mulher: uso de medicamentos, se já esteve grávida, se já abortou, filhos com má-formação e descontrola na menstruação.

### **3.3. AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO**

#### *3.3.1. Determinação de elementos químicos em amostras de sangue, urina e cabelo*

##### *3.3.1.1. Coleta, transporte e armazenamento das amostras*

Após o consentimento do voluntário em participar do estudo e preenchimento do questionário, o voluntário era direcionado para a coleta das amostras.

Os locais de coleta estão representados na Figura 6. As coletas em Regência foram realizadas na Unidade de Saúde Regência Glaudison Elias Caliman, localizada na rua Lídio De Oliveira, S/N bairro Regência. As coletas em Povoação foram realizadas na Unidade de Saúde de Povoação Manoel Pereira da Silva, localizada na rua Beresford Martins Moreira. As coletas em Campo Grande foram realizadas na APESCAMA. Essa associação está localizada na comunidade de Campo Grande, abrangendo grande parte da população de pescadores, catadores de caranguejo, agricultores e moradores de Campo Grande.



**Figura 6.** Locais de coletas em Regência (Areal e Entre Rios, regiões rurais de Regência), Povoação e Campo Grande.



Fonte: Próprio autor (2017)

O protocolo das coletas está representado na Figura 7. Inicialmente o voluntário (1) recebia um kit de coleta (contendo materiais para coleta de sangue, urina, cabelo e água) e era

direcionado para e coleta de (2) sangue, (3) cabelo e (4) no dia seguinte trazia as amostras de urina, água de beber e da torneira em tubos cônicos cedidos no kit de coleta.

**Figura 7.** Protocolo da coleta das amostras clínicas. 1- entrega do kit, 2- coleta de sangue, 3- coleta de urina, 4- coleta de cabelo.



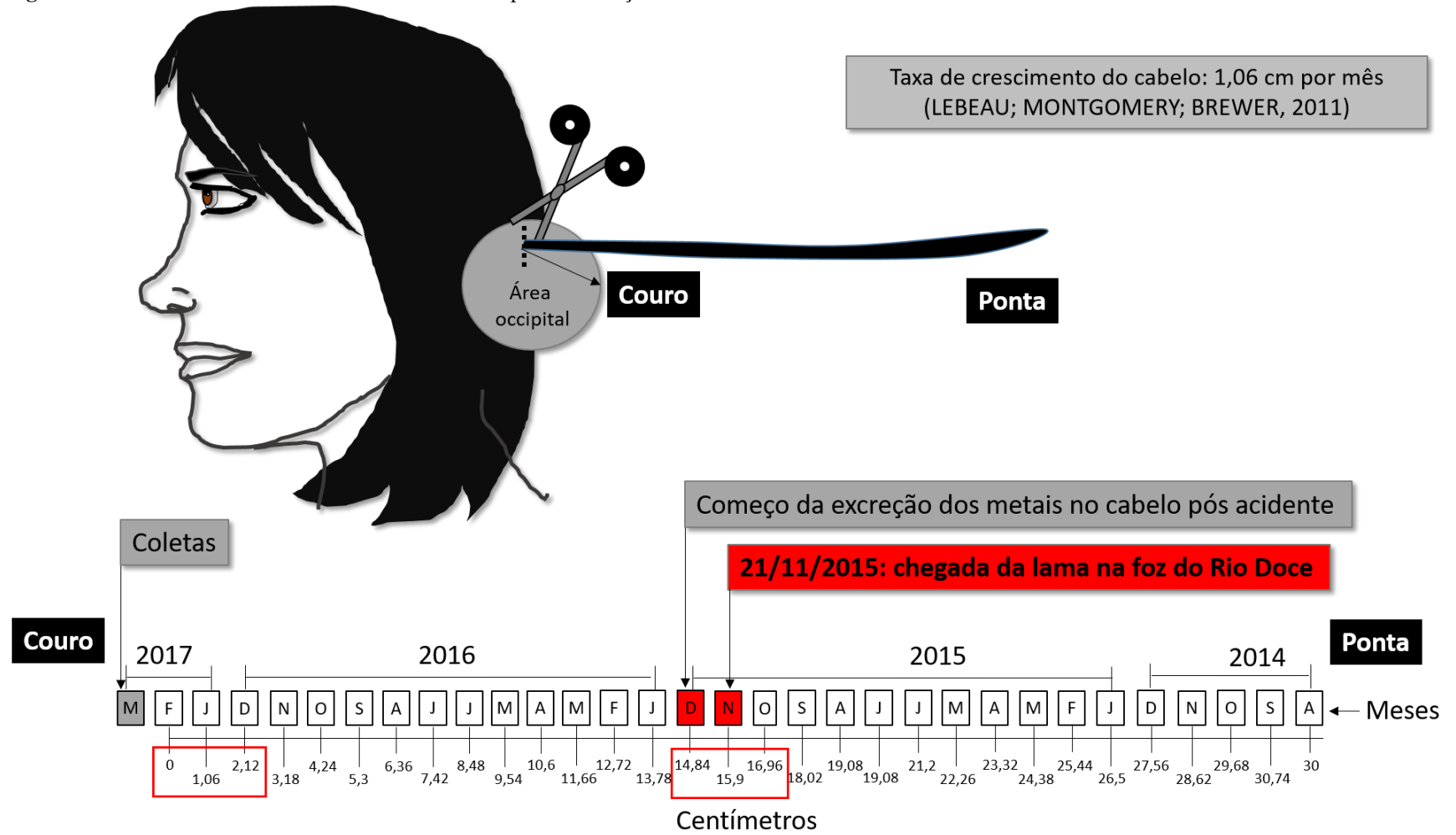
Fonte: Próprio autor (2017)

A coleta de 5 ml do sangue foi realizada em tubos com EDTA livres de elementos químicos (Vacutainer, BD, São Paulo, Brasil). As amostras de urina foram coletadas em recipientes de polietileno (Sarstedt, Alemanha) e acidificadas a 1% de ácido nítrico v/v. As amostras de sangue e urina foram mantidas em caixa térmica a  $-20^{\circ}\text{C}$  até seu transporte a Ribeirão Preto. Após o

transporte as amostras foram aliquotadas e armazenadas em biorrepositório em freezer -80° C para posteriormente ser realizado as análises.

A coleta de cabelo foi realizada retirando mechas da área occipital da cabeça, preferível pelo seu crescimento linear do que outras áreas do corpo (LEBEAU; MONTGOMERY; BREWER, 2011), em mulheres com cabelo com mais de 15 cm de comprimento para avaliação da exposição aos elementos químicos antes e pós-desastre. A coleta foi obtida torcendo-se um pequeno feixe de cabelo (aproximadamente a espessura de um lápis), o mais próximo possível do couro cabeludo com uma tesoura de aço inoxidável esquematizado na Figura 8. Entre uma coleta e outra a tesoura era limpa com álcool 70%. Nos homens, devido ao menor tamanho dos cabelos, coletamos de 1 a 2 cm de cabelo, que indicará a concentração apenas pós-desastre.

**Figura 8.** Procedimento de coleta de cabelo na área occipital da cabeça



Fonte: Próprio autor

O cabelo foi grampeado na base e armazenada em sacos do tipo Ziploc. Após a coleta, as amostras foram transportadas para o laboratório em temperatura ambiente e armazenadas em biorrepositório a temperatura ambiente. Antes das análises as amostras serão lavadas de acordo com o método proposto por Ohmori (OHMORI, 1984), com acetona, água e acetona. Após a lavagem, as amostras foram secas em câmara de fluxo laminar e armazenadas em tubos de fundo cônico de polipropileno (Falcon™, Becton Dickinson, São Paulo-Brasil) de 50 ml a temperatura ambiente.

Antes do preparo das amostras de cabelo, selecionamos 10 amostras com comprimento  $\geq$  30 cm e seccionamos de 2 em 2 cm, para obter informações prévias sobre picos de concentrações dos elementos químicos. Posteriormente, foi feito o preparo com todas as amostras coletadas. Os cabelos foram seccionados em 3 segmentos (Figura 8): a) 0 a 2 centímetros a partir do couro cabeludo (equivalente a exposição de 2 meses anteriores ao da coleta, dezembro de 2016 a fevereiro de 2017), b) 15 a 17 centímetros (equivalente a exposição no mês do desastre, dezembro de 2015 e 2 meses antes do desastre, outubro e novembro de 2015) e c) 27 a 29 centímetros (equivalente a exposição antes do desastre, dezembro de 2014 a fevereiro de 2015).

O biorrepositório utilizado para armazenamento das amostras de sangue, urina e cabelo de cada membro da família participante foi o do laboratório de Toxicologia Analítica e de Sistemas (ASTox) da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – USP, sob a responsabilidade do Prof. Dr. Fernando Barbosa Júnior, localizado na sala 85A do Bloco A da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, na Avenida do Café, s/ nº, bairro Monte Alegre, Ribeirão Preto-São Paulo.

### 3.3.1.2. Reagentes e soluções

Água deionizada de alta pureza (resistividade 18,2 M $\Omega$ .cm) obtida pelo sistema Milli-Q (Millipore®), reagentes de grau analítico e HNO<sub>3</sub> destilado (em destilador de quartzo para eliminação de impurezas em temperatura inferior à de ebulição) foram utilizados em todos experimentos. Todas as soluções foram armazenadas em frascos de polietileno de alta densidade.

Todos os materiais foram limpos por imersão em 10% (v / v) HNO<sub>3</sub> durante 24 h, e posteriormente lavados cinco vezes com água Milli-Q secos em câmara de fluxo laminar antes da utilização.

Solução estoque multielementar contendo 1000 mg de cada um dos elementos químicos (Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Pb e U) foram obtidas da Perkin-Elmer (Perkin Elmer, Norwalk, CT). Foram preparados padrões de calibração de análise diária para todos os elementos químicos ( $0,5 - 300 \mu\text{g L}^{-1}$ ) por meio de diluições em série a partir da solução estoque multielementar.

Para o controle de qualidade das análises foram utilizados materiais de referência: para sangue (NYSDOH BE 07-07, 07-08, 07-10 e Seronorm™ Trace Elements), urina (NIST 2670a) e cabelo (IAEA-085) adquiridos do Departamento de Saúde do Estado de Nova York, Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia e Agência Internacional de Energia Atômica, respectivamente. Estes materiais de referência foram analisados previamente as amostras do estudo para avaliação da exatidão e precisão de cada método analítico utilizado. Os valores encontrados estavam em bom acordo com os valores-alvo (teste  $t$  95%). As recuperações variaram entre 90-110% para todas os elementos químicos.

### *3.3.1.3. Preparo da curva de calibração e das amostras*

Em todas as matrizes analisadas (sangue, urina e cabelo) foram determinados coeficiente de variação (CV), linearidade, limite de detecção (3 x desvio padrão do branco), limite de quantificação (10 x desvio padrão do branco, exatidão e precisão (através de materiais certificados).

Para as curvas de calibração de sangue foi utilizado sangue ovino (sangue base) armazenados do trabalho intitulado “Produção de Materiais de Referência e Organização de Ensaio de Proficiência para Resíduos e Contaminantes Inorgânicos” (protocolo n. 09.1.873.53.5.), para o ajuste de matriz. O diluente é composto de 0,5% v/v de HNO<sub>3</sub> + 0,01% Triton X-100. Foram feitos dois brancos: o branco matriz (contendo apenas o diluente, o sangue diluído 1:50 v/v e os padrões internos) e o branco reagente (contendo apenas o diluente e os padrões internos). As amostras de sangue foram preparadas de acordo com o método descrito por Batista et al. (BATISTA et al., 2009a). 100  $\mu\text{L}$  de sangue serão diluídos a 1:50 em tubo de fundo cônico de polipropileno de 15 mL (Falcon™, Becton Dickinson, São Paulo-Brasil) com uma solução contendo 0,01% (v/v) de Triton® X-100 + 0,5% (v/v) de HNO<sub>3</sub>.

As amostras de urina foram preparadas de acordo com Batista et al. (BATISTA et al., 2009b). 500  $\mu\text{L}$  de urina foram pipetadas em tubos cónicos de 15 ml e completado o volume para

10 ml com solução contendo 0,5 v/v HNO<sub>3</sub> + 0.005% v/v Triton X-100. As curvas de calibração foram feitas com um pool de urina humana a partir de três adultos presumivelmente saudáveis em tubos cônicos de 50 ml. O pool de urina foi acidificado para 2% v/v com ácido nítrico e a urina resultante (2 L) foi filtrada e mantida congelada (-20 ° C) até as análises.

A faixa linear de trabalho em urina e sangue foi de 0,5 a 50 µg L<sup>-1</sup> para manganês, cobalto, níquel, arsênio, selênio, cádmio, bário, alumínio, mercúrio, cobre e chumbo e para zinco, cálcio e cobre no sangue de 0,5-300 µg L<sup>-1</sup>. As amostras com concentração acima da faixa linear foram preparadas novamente com uma alíquota menor e maior quantidade de reagente.

O cabelo foi preparado seguindo e ajustando o protocolo de Rodrigues et al. (RODRIGUES et al., 2008). Após a lavagem e secagem de cabelo, estes foram pesados em balança analítica (em torno de 20 mg). Após foi adicionado 1 ml de solução de hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) a 80% m / v, incubado à temperatura ambiente e em seguida diluiu-se para 10 ml com 1% v / v de HNO<sub>3</sub>

As amostras de sangue, cabelo e urina foram analisadas no Laboratório de Toxicologia Analítica e de Sistemas (ASTOx) na Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto (FCFRP – USP) sob coordenação do Professor Fernando Barbosa Junior. O instrumento utilizado para as análises foi um Espectrômetro de Massas com plasma indutivamente acoplado, modelo NexION® 2000 (PerkinElmer) equipado com um Quadrupolo Defletor de Íons (QID) e software Syngistix. As condições operacionais do ICP-MS estão apresentadas na Tabela 1:

**Tabela 1.** Condições operacionais do ICP-MS para análise de sangue, urina e cabelo

| Parâmetro                   | Condição   |
|-----------------------------|--|
| Equipamento                 | NexION® 2000 (PerkinElmer)   |
| Software                    | Syngistix  |
| Intensidade do sinal        | Contagens por segundos (cps)   |
| Tipo de curva               | Linear passando pelo zero  |
| Fluxo do gás de nebulização | 0,98 L/min   |
| Fluxo do gás auxiliar       | 1,45 L/min   |
| Fluxo do gás do plasma      | 15,0 L/min   |
| Potência da radiofrequência | 1350 W   |
| Voltagem do pulso analógico | 1250 W   |
| Leitura por amostra         | 3 replicatas   |
| Leituras                    | 1  |
| Nebulizador                 | Meinhard®  |
| Câmara de nebulização       | Câmara ciclônica   |
| Bico injetor                | Quartzo  |
| Interface                   | Cone e <i>Skimmer</i> de Pt  |
| <i>Modo DRC para urina</i>  |  |
| Gás de reação               | NH <sub>3</sub> e O <sub>2</sub>   |
| Varição do RPq              | 0,25 a 0,9 para <sup>75</sup> As e 0,4 a 0,9 para <sup>52</sup> Cr                                 |
| Varição do fluxo de gás     | NH <sub>3</sub> : 0,3 a 1,0 ml min <sup>-1</sup> / O <sub>2</sub> : 0,4 a 1,5 ml min <sup>-1</sup> |

Devido a presença de íons interferentes poliatômicos na urina como <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl, <sup>38</sup>Ar<sup>37</sup>Cl<sup>+</sup>, <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup>, <sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup> e <sup>35</sup>Cl<sup>17</sup>O<sup>+</sup> as análises de arsênio e crômio na urina foram feitas utilizando a cela de reação (DRC-ICP-MS). A cela de reação é preenchida com gás oxigênio (reação de oxidação com o As) ou o gás amônia (transferência de elétrons com os interferentes) para eliminar as possíveis interferências isobáricas para <sup>75</sup>As (<sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl e <sup>38</sup>Ar<sup>37</sup>Cl<sup>+</sup>) e <sup>52</sup>Cr (<sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup>, <sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup>, <sup>35</sup>Cl<sup>17</sup>O<sup>+</sup>) devido a abundância de Cl e C na urina. O gás de reação converte a interferência em espécies não interferentes, ou o analito será convertido em outro íon que não seja interferido.

Para a otimização do DRC utilizamos um pool de urina diluído 20x como o branco que definiu o sinal de fundo e uma solução contendo a urina diluída 20x mais 25 µg L<sup>-1</sup> de As ou Cr. As melhores condições do fluxo do gás de reação que se reduziu ao máximo as interferências foram 0,85 e 0,90 ml min<sup>-1</sup> para As e Cr respectivamente e 0,4 e 0,5 foram as melhores condições para o RPq para As e Cr, respectivamente. A Tabela 1 apresenta as condições utilizadas para otimização do DRC.



#### 3.3.1.4. Determinação de creatinina

A determinação de creatinina nas amostras de urina foi realizada para normalizar as concentrações de elementos químicos, dados os vários estados de hidratação de cada participante no momento da amostragem, devido a diferentes diluições das amostras de urina. A determinação de creatinina foi feita utilizando um procedimento cinético otimizado de dois pontos com o kit de Creatinina K da Labtest (Ref.:96, MS 10009010143). Os reagentes utilizados foram hidróxido de sódio ( $200 \text{ mmol L}^{-1}$ ), ácido pícrico ( $22,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e padrão de creatinina ( $4,0 \text{ mg dL}^{-1}$ ). A creatinina reage com o picrato alcalino ( $240 \text{ ml hidróxido de sódio} + 60 \text{ ml ácido pícrico}$ ) formando um complexo de cor vermelha. A quantidade da cor formada é proporcional a concentração de creatinina (não corrigida) na amostra. As medições foram feitas em dois tempos (30 e 90 segundos) em um espectrofotômetro de UV/VIS PerkinElmer (Shelton, CT, USA) em  $510 \text{ nm}$ .

#### 3.3.1.5. Especificação de As em urina

A especificação química de As foi feita em parceria com o laboratório EnvironMetalsBR do Centro de Ciências Naturais e Humanas (Universidade Federal do ABC, Santo André – SP). Para a especificação foram utilizadas soluções estoque de  $\text{As}^{3+}$  ( $\text{As}_2\text{O}_3$ , Aldrich, St. Louis, EUA),  $\text{As}^{5+}$  ( $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, St. Louis, EUA), DMA ( $\text{C}_2\text{H}_7\text{AsO}_2$ , Fluka, St. Louis, EUA) e MMA ( $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{O}_3 \cdot \text{As}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Fluka, St. Louis, EUA). A especificação de As foi conduzida usando um cromatógrafo líquido de alta performance (HPLC, Agilent 1290 Infinity II, Waldbronn, Alemanha) hifenizado em um ICP-MS (HPLC-ICP-MS). Para especificação, todas as condições e a preparação de soluções padrão são descritas por Batista et al. (BATISTA et al., 2011). Condições de operação para ICP-MS e HPLC-ICP-MS estão na Tabela 1.

**Tabela 2.** Condições de operação para ICP-MS e HPLC-ICP-MS

| <b>ICP-MS</b>         |  |
|-----------------------|--|
| Isótopo               | <sup>75</sup> As   |
| Radiofrequência       | 1550 W   |
| Fluxo de argônio      | 15 L min <sup>-1</sup>   |
| Câmara de nebulização | 0,9 L min <sup>-1</sup>  |
| Câmara de nebulização | Scott (double pass)  |
| Interface             | Níquel   |
| Autoamostrador        | 0,90 mm  |
| Skimmer               | 0,45 mm  |
| <b>HPLC</b>           |  |
| Coluna (troca iônica) | Hamilton PRP-X100, (5 µm;150 mm x 4.6 mm)  |
| Fase móvel            | 10 mM HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /H <sub>2</sub> OP <sub>4</sub> <sup>-</sup> ; pH 8.1 |
| Fluxo da fase móvel   | 0,5 mL min <sup>-1</sup>   |
| Temperatura da coluna | 25 °C  |
| Tempo de corrida      | 9 min  |
| Modo                  | Isocrático   |
| Volume injetado       | 20 µL  |
| Medida                | Área do pico   |

As seis amostras de urina foram filtradas (filtro de celulose de 0,20 µm) e injetadas (20 µL) diretamente em HPLC-ICP-MS seguindo Batista et al (BATISTA et al., 2011). Todos os parâmetros instrumentais são mostrados na Tabela 1.

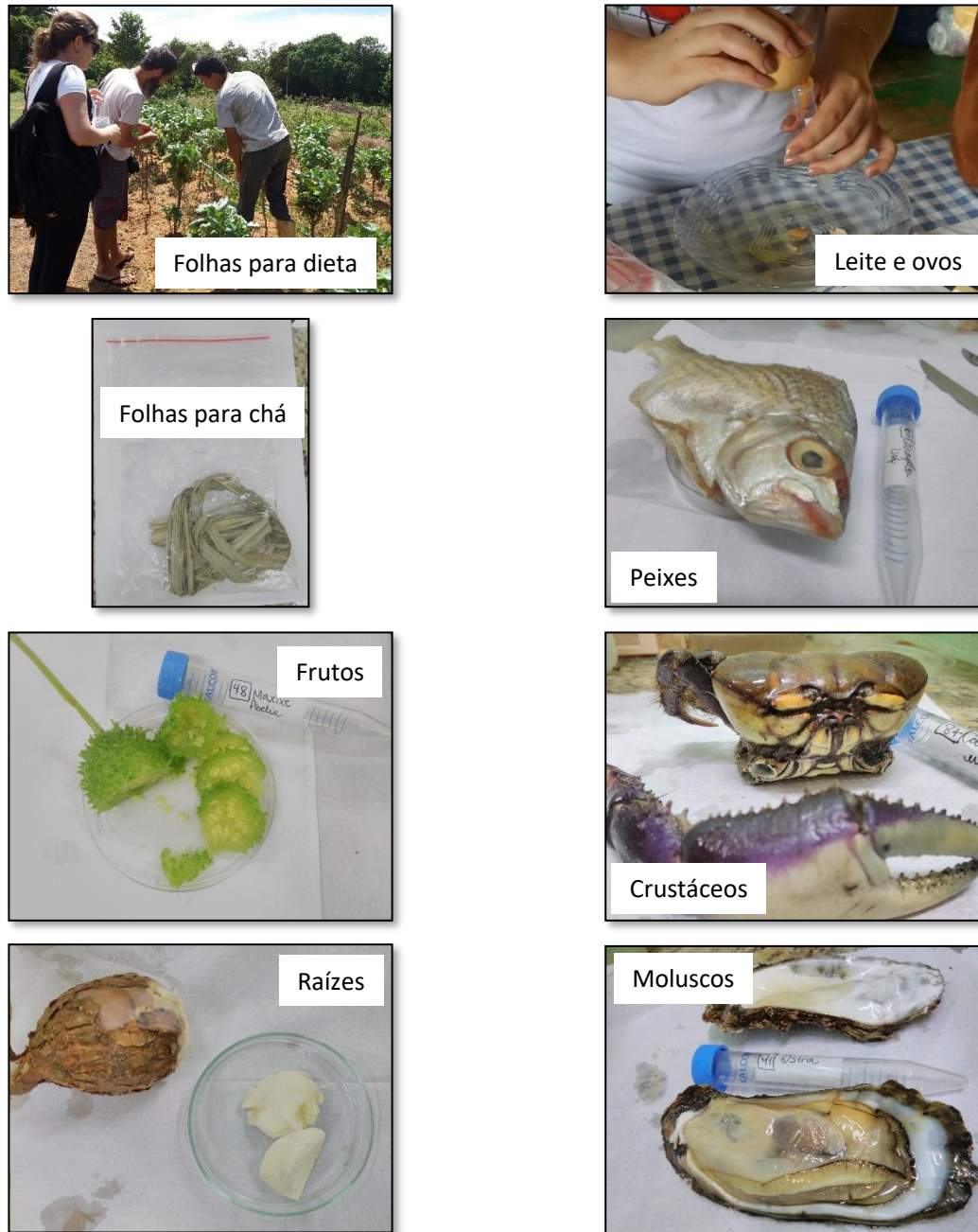
### 3.3.2. Determinação de elementos químicos em amostras de água e alimentos

#### 3.3.2.1. Coleta das amostras ambientais

Para avaliação das fontes de exposição foram realizadas as coletas de água e alimentos produzidos na região (Figura 9).

As amostras de alimentos foram coletadas de pequenos produtores da região e incluíram i-) folhas para chá (n=12): capim cidreira, boldo, poejo, aroeira, algodão, erva-doce, embaúba e hortelã, ii-) folhas para dieta (n=8): couve, coentro, manjeriço, cebolinha e hortelã, iii-) frutos (n=19): quiabo, limão, coco, mamão, milho, cacau, goiaba, laranja, pepino, maxixe, milho, cajá-manga, banana, maxixe e abobrinha, iv-) raízes (n=9): inhame, mandioca e batata-doce, v-) leite e ovos, vi-) peixes (n=12): tainha (*Mugil* sp.), carapeba (*Diapterus rhombeus*), guaibira (*Oligoplites saurus*), caçari (*Genidens genidens*), mivale (*Larimus breviceps*), camburipi (*Stellifer rastrifer*), robalo (*Centropomus cf. undecimalis*) e pescada (*Cynoscion* sp.), vii-) crustáceos (n=4): carangueijo (*Carangueijo-uçá*) e siri (*Callinectes sapidus*) e viii-) moluscos (n=2): ostra (*Crassostrea* sp.) e sururu (*Mytella charruana*).

**Figura 9.** Fotos das amostras de alimentos coletadas



Fonte: Próprio autor (2017)

Além dos alimentos foi coletado 15 ml de água utilizada para consumo nas comunidades. As amostras foram coletadas em tubo de fundo cônico de polipropileno de 50 ml (Falcon™, Becton Dickinson, São Paulo-Brasil) livre de elementos químicos. As amostras de água foram recebidas de cada participante do estudo no dia seguinte ao da coleta das amostras clínicas (sangue, urina e

cabelo). Os frascos de coleta de água foram entregues aos participantes no dia das coletas de fluidos biológicos.

O acondicionamento e análise das águas foi feito de acordo com o método proposto pela Agência de Proteção Ambiental Americana (U.S. EPA, 1994). Para a determinação dos elementos químicos totais, uma alíquota não filtrada foi separada e transportada até o laboratório aonde então foi acidificada com 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  50% v/v e mantida a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  até as análises. Para a determinação de elementos químicos dissolvidos, uma alíquota de água foi separada para ser levada ao laboratório e imediatamente filtrada através de um filtro de membrana de polietersulfona de diâmetro de poro de 0,22  $\mu\text{m}$  e 30 mm (Kasvi, Brasil). A primeira porção filtrada foi usada para enxaguar o filtro, a porção seguinte foi utilizada para as análises. 5mL da amostra filtrada foi acidificada com 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  50% v/v e mantida a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  até as análises. As amostras de alimentos também foram transportadas em caixa térmica a  $-20^\circ\text{C}$  e mantidas nessa temperatura até as análises.

### 3.3.2.2. Reagentes e soluções

Água deionizada de alta pureza (resistividade 18,2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) obtida pelo sistema Milli-Q (Millipore®), reagentes de grau analítico e  $\text{HNO}_3$  destilado (em destilador de quartzo para eliminação de impurezas em temperatura inferior à de ebulição) foram utilizados em todos experimentos. Todas as soluções foram armazenadas em frascos de polietileno de alta densidade.

Todos os materiais foram limpos por imersão em 10% (v / v)  $\text{HNO}_3$  durante 24 h, e posteriormente lavados cinco vezes com água Milli-Q secos em câmara de fluxo laminar antes da utilização.

Para o controle de qualidade das análises foram utilizados materiais de referência: para águas (SRM 1643f NIST) e para os alimentos: arroz, trigo, folhas de pêssego, folha de espinafre, folha de maçã, folha de tomate, fígado bovino e ovo (SRMs 1568A, 1567A, 1547, 1570a, 1515, 1573a, 1577c e 8415 NIST, respectivamente). Estes materiais de referência foram analisados previamente as amostras do estudo para avaliação da exatidão e precisão de cada método analítico utilizado.

### 3.3.2.3. Preparo da curva de calibração e das amostras

Solução estoque multielementar contendo 1000 mg de cada um dos elementos químicos (Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Pb e U) e soluções de padrão interno (rhodium, iridium e yttrium) foram obtidas da Perkin-Elmer (Perkin Elmer, Norwalk, CT). Foram determinados coeficiente de variação (CV), linearidade, limite de detecção (3 x desvio padrão do branco) e limite de quantificação (10 x desvio padrão do branco).

O controle de qualidade das análises de água foi feito pela análise do material de referência de água NIST 1643f (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia, Gaithersburg, USA). Os valores encontrados estavam em bom acordo com os valores-alvo (teste *t* 95%). As recuperações variaram entre 90-105% para todos os elementos químicos em estudo. A faixa linear de trabalho para crômio, manganês, cobalto, níquel, arsênio, selênio, cádmio e chumbo foi 0,5 -50 µg L<sup>-1</sup> e para alumínio, ferro, cobre e zinco foi de 0,5-300 µg L<sup>-1</sup>. As amostras de água foram diluídas 1:10 v/v com HNO<sub>3</sub> 1% v/v e analisadas, de acordo com (U.S. EPA, 1994).

A curva de calibração para crômio, manganês, cobalto, níquel, arsênio, selênio, cádmio, chumbo feita para as análises de alimentos variou de 0,5 -50 µg L<sup>-1</sup> e para alumínio, ferro, cobre e zinco foi de 0,5-300 µg L<sup>-1</sup>. Os materiais de referência de folha de tomate 1573A, fígado bovino 1577c, farelo de arroz 1568A, farelo de trigo 1567A e ovo 8415 produzidos e comercializados pelo *National Institute of Standards and Technology*, Gaithersburg, USA foram utilizados para avaliação da exatidão e precisão do método. Os valores encontrados estavam em bom acordo com os valores-alvo (teste *t* 95%). As recuperações variaram entre 94-105% para todas os elementos químicos em estudo.

O preparo das amostras de alimentos foi realizado da seguinte forma: as folhas foram secas em estufa a 50 °C por 72 h e a parte comestível dos frutos, raízes, leite, ovos, dos peixes (músculo), crustáceos e moluscos (caldo) foram liofilizadas por 72 h. Após essas etapas, cerca de 0,1 g de amostra seca de alimentos foram pesados adicionando 8 ml de HNO<sub>3</sub> 14 mol L<sup>-1</sup> e colocados em sistema de micro-ondas (MILESTONE ETHOS D, Itália) de acordo com Nardi e colaboradores (2009). Após digeridas, 0,5 ml das amostras foram diluídas em 4,5 ml de água milli-Q e analisadas.

A determinação dos elementos químicos em água e alimentos foi feita em parceria com o Laboratório de Química Inorgânica da FUNDACENTRO (Fundação Jorge Duprat Figueiredo de

Segurança e Medicina do Trabalho) em um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) software Mass Hunter Workstation Agilent 7700x (Agilent, USA) instalado a um computador HP modelo Z240. As condições operacionais do ICP-MS estão apresentadas na Tabela 2:

**Tabela 3.** Condições operacionais do ICP-MS para análise de alimentos e água.

| <b>Parâmetro</b>                      | <b>Condição</b>              |
|---------------------------------------|------------------------------|
| Equipamento                           | Agilent 7700x                |
| Software                              | Mass Hunter Workstation      |
| Intensidade do sinal                  | Contagens por segundos (cps) |
| Replicatas                            | 3                            |
| Leituras                              | 1                            |
| Tipo de curva                         | Linear simples               |
| Fluxo do gás de nebulização           | 1,05 L min <sup>-1</sup>     |
| Fluxo do gás auxiliar                 | 1,00 L min <sup>-1</sup>     |
| Fluxo do gás do plasma                | 15,0 L min <sup>-1</sup>     |
| Potência da radiofrequência           | 1550 W                       |
| Voltagem do pulso analógico           | 1250 W                       |
| Leitura por amostra                   | 3 replicatas                 |
| Nebulizador                           | Meinhard®                    |
| Câmara de nebulização                 | Câmara de passagem dupla     |
| Bico injetor                          | Quartzo                      |
| Interface                             | Cone e <i>Skimmer</i> de Ni  |
| Modo de colisão para água e alimentos |                              |
| Gás de colisão                        | He                           |
| Fluxo de gás He                       | 5 ml min <sup>-1</sup>       |



### 3.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA

As análises de estatísticas descritiva e análise uni e bivariadas foram feitas no programa estatístico Prisma 5.0. Primeiramente foram feitas análises descritivas das concentrações dos elementos químicos Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Pb em água, alimentos, sangue, urina e cabelo que foram expressos como média geométrica, mínimo, máximo, percentis 5 e 95, mediana. Em seguida, foram feitas as análises univariadas a partir do teste-*t* não pareado (Mann-Whitney com 95% de intervalo de confiança) para concentração de elementos químicos no cabelo, sangue e urina *x* sexo, tabagismo, dentes com amálgama, uso de medicamentos, viver próximo a alguma indústria ou Petrobrás, acometimentos cutâneos, disfunções no trato gastrointestinal, mal-estar e anemia. O teste de Kruskal-Wallis seguido do pós-teste de Dunn foi realizado entre a concentração de elementos químicos no sangue e urina *x* região (Regência, Areal e Entre Rios, Povoação e Campo Grande), consumo de peixe e caranguejo (não consome, consome de 1 a 2x/mês, 1 a 2 dias/ semana, 3 a 6 dias/semana e todos os dias), etilismo, contato com água do rio / mar (recreação, surfa e pesca), escolaridade, consumo de chá e idade.

Nas análises bivariadas, foram feitas correlações de Spearman com 95% de confiança entre concentração de elementos químicos no sangue, na urina, cabelo.

Os modelos univariados e bivariados empregados foram utilizados para avaliar o impacto das diversas variáveis sobre as concentrações dos elementos químicos, e a partir disso foram feitas análises multivariadas.

Para executar a análise de componentes principais (PCA), as variáveis foram escalonadas automaticamente para corrigir as diferenças no intervalo de concentração de cada elemento. Após a primeira avaliação exploratória, elementos não discriminatórios foram removidos para melhorar o modelo de PCA. Apenas autovalores acima de 0,4 foram considerados. PCA e ANOVA foram realizados usando Statistica (versão 8.0, Stat Soft, Tulsa, OK, EUA).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DO AMBIENTE E DA POPULAÇÃO ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DO QUESTIONÁRIO

#### 4.1.1. Características sociodemográficas das comunidades de Regência, Povoação e Campo Grande (Espírito Santo, Brasil)

Este estudo incluiu 315 participantes que vivem na foz do Rio Doce (Espírito Santo, Brasil) e que responderam ao questionário, afetados pela barragem de rejeitos de minério “Fundão”.

O questionário foi importante para caracterizar as comunidades e a região pós rompimento da barragem. De 88 a 95% dos participantes de Regência, Povoação e Campo Grande responderam que residiam nas comunidades antes do rompimento da barragem.

As variáveis contínuas (idade, Índice de Massa Corporal (IMC), pressão sistólica, pressão diastólica, batimentos cardíacos) e categóricas (tabagismo, educação, tipo de água, alimentos marinhos, atividades na água, residir próximo a indústrias) estão representadas na Tabela 3. A população do estudo foi semelhante em termos de IMC, pressão arterial sistólica e diastólica e batimentos cardíacos (Tabela 3). Baseado na classificação da OMS, a maioria dos participantes foi classificada como baixo peso (31,8%) ou obesidade (20,7%) (média geométrica e variação de 26 e 14-45 Kg / m<sup>2</sup>), pressão arterial normal (média geométrica = 126/75 mmHg) e batimentos cardíacos (média geométrica = 77 bpm). No entanto, 22,6% dos entrevistados apresentavam hipertensão arterial ( $\geq 140 / 90$  mmHg). Alguns participantes relataram que aumentaram o consumo de bebidas alcoólicas e o tabagismo após o rompimento da barragem. Apesar disso, podemos observar na Tabela 3 que grande parte deles nunca fumaram ou ingeriram bebida alcoólica.

**Tabela 4.** Características sociodemográficas de Regência, Areal, Entre Rios, Povoação e Campo Grande (Espírito Santo, Brasil, 2017).

|                                  | Total<br>(n=315) |           |            | Regência<br>(n=148) |          |           | Areal e Entre Rios<br>(n=21) |           |          | Povoação<br>(n=68) |            |           | Campo Grande<br>(n=78) |           |            |           |    |    |    |   |
|----------------------------------|------------------|-----------|------------|---------------------|----------|-----------|------------------------------|-----------|----------|--------------------|------------|-----------|------------------------|-----------|------------|-----------|----|----|----|---|
|                                  | Min              | Max       | MG         | Min                 | Max      | GM        | Min                          | Max       | GM       | Min                | Max        | GM        | Min                    | Max       | GM         |           |    |    |    |   |
| Idade (anos)                     | 8                | 78        | 35         | 8                   | 73       | 36        | 18                           | 77        | 40       | 10                 | 78         | 35        | 10                     | 77        | 34         |           |    |    |    |   |
| IMC (Kg/m <sup>2</sup> )         | 14               | 45        | 26         | 15                  | 43       | 26        | 16                           | 37        | 25       | 14                 | 42         | 25        | 15                     | 45        | 26         |           |    |    |    |   |
| Pressão sistólica (mmHg)         | 46               | 218       | 126        | 84                  | 189      | 123       | 96                           | 194       | 124      | 46                 | 218        | 127       | 92                     | 190       | 129        |           |    |    |    |   |
| Pressão diastólica (mmHg)        | 41               | 122       | 75         | 41                  | 122      | 73        | 50                           | 106       | 81       | 55                 | 108        | 77        | 51                     | 103       | 74         |           |    |    |    |   |
| Batimentos cardíacos (bpm)       | 45               | 125       | 77         | 45                  | 109      | 76        | 54                           | 101       | 76       | 50                 | 111        | 79        | 55                     | 125       | 77         |           |    |    |    |   |
| <b>Nível</b>                     | <b>I</b>         | <b>II</b> | <b>III</b> | <b>IV</b>           | <b>I</b> | <b>II</b> | <b>III</b>                   | <b>IV</b> | <b>I</b> | <b>II</b>          | <b>III</b> | <b>IV</b> | <b>I</b>               | <b>II</b> | <b>III</b> | <b>IV</b> |    |    |    |   |
| Tabagismo (%)                    | 88               | 12        |            |                     | 85       | 15        |                              |           | 95       | 5                  |            |           | 90                     | 10        |            |           | 90 | 10 |    |   |
| Educação (%)                     | 30               | 24        | 31         | 8                   | 17       | 23        | 40                           | 12        | 48       | 24                 | 14         | 0         | 47                     | 25        | 18         | 3         | 37 | 26 | 31 | 4 |
| Tipo de água (%)                 | 49               | 51        |            |                     | 78       | 22        |                              |           | 55       | 45                 |            |           | 23                     | 77        |            |           | 14 | 86 |    |   |
| Alimentos marinhos (%)           | 20               | 49        | 32         |                     | 25       | 59        | 17                           |           | 10       | 65                 | 25         |           | 33                     | 41        | 26         |           | 1  | 34 | 64 |   |
| Atividades na água (%)           | 46               | 21        | 33         |                     | 44       | 15        | 41                           |           | 57       | 24                 | 19         |           | 78                     | 8         | 14         |           | 18 | 42 | 39 |   |
| Residir próximo a indústrias (%) | 85               | 15        |            |                     | 99       | 1         |                              |           | 52       | 48                 |            |           | 98                     | 2         |            |           | 54 | 46 |    |   |

Notas: Min - mínimo, Max - máximo; GM - média geométrica; IMC - índice de massa corporal; Tabagismo: I - Nunca ou parou de fumar > 3 meses; Educação: I - educação infantil ou ensino fundamental, II - ensino médio, III - universidade ou IV - superior; Tipo de água: I - água mineral, II - água da torneira e / ou poço, ou associação com água mineral; Alimentos marinhos: I - nunca, II - ≤ 1x / mês, III - ≥ 1x / semana; Atividades aquáticas: I - Nunca, II - pesca, III - nadar e / ou surfa; Residir próximo a indústrias: I - Não, II - Sim.

Todas as regiões diferiram em nível de ensino (Regência diferiu das outras 3 regiões,  $P < 0,01$ ), tipo de água (Regência x Povoação, Regência x Campo Grande, Areal e Entre Rios x Campo Grande,  $P < 0,01$ ), consumo de alimentos marinhos (Campo Grande difere das outras 3 regiões,  $P < 0,01$ ), atividades aquáticas (Campo Grande x Areal e Entre Rios, Campo Grande x Povoação, Regência x Povoação,  $P < 0,01$ ) e residir próximo a indústrias (Regência x Areal e Entre Rios, Regência x Campo Grande, Povoação x Areal e Entre Rios, Campo Grande x Povoação,  $P < 0,01$ ) (Tabela ). As características sociodemográficas de Regência, Areal, Entre Rios, Povoação e Campo Grande foram obtidos através de questionários administrados pessoalmente para indivíduos de Linhares (Regência, Areal, Entre Rios e Povoação) e de São Mateus (Campo Grande) que vivem nas proximidades da foz do Rio Doce no estado do Espírito Santo (Tabela 3). Dois respondentes que não eram de nenhuma das regiões do estudo foram excluídos de todos os cálculos estatísticos totalizando 315 indivíduos de ambos os gêneros que aceitaram participar do estudo e responderam o questionário.

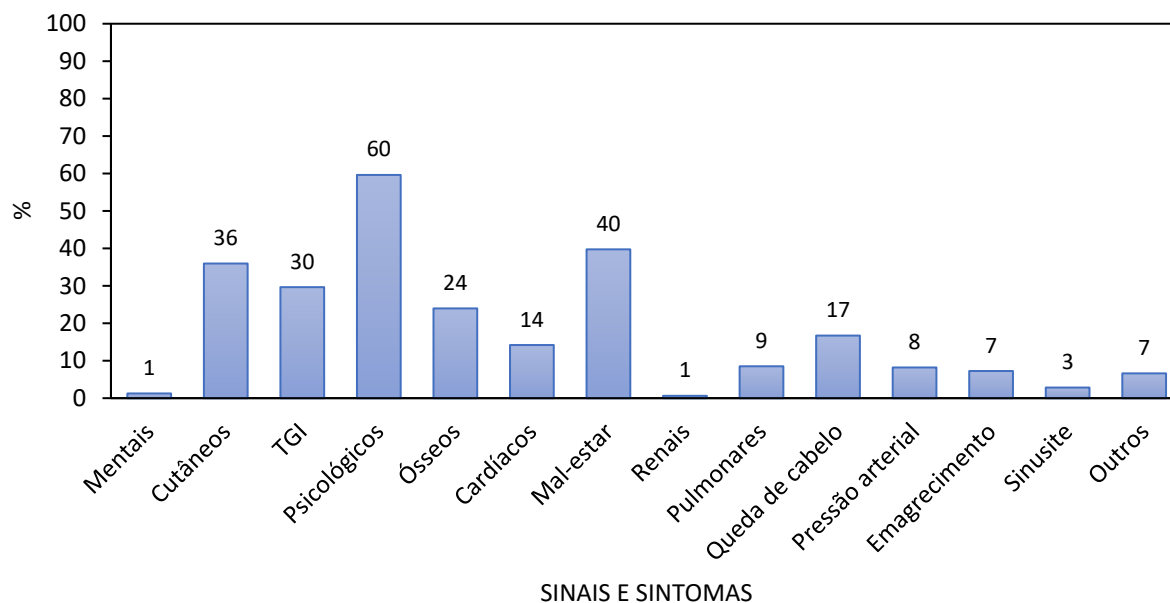
A maioria dos participantes havia terminado a educação infantil ou ensino fundamental, exceto Regência, aonde há um predomínio de concentrações indivíduos com nível superior. Regência (78%) bebe predominantemente água mineral, Povoação (77%) e Campo Grande (86%) bebem água da torneira e / ou do poço e eventualmente bebem água mineral. O consumo de água de poço foi o mais frequente em Campo Grande e quase 100% dos moradores comem frutos do mar. Quando a água potável é rara, inexistente ou contaminada, as pessoas dependem enormemente dos poços de água subterrânea como fonte primária de água potável (GODEBO et al., 2019). Além disso, mais da metade dos participantes de todas as áreas estudadas consumiram frutos do mar. A maioria dos moradores de Campo Grande (81%) realizava atividades aquáticas (pesca, natação e / ou surf). Em Regência e Povoação as pessoas geralmente nadavam e / surfavam e em Areal e Entre Rios costumavam pescar. Regência está localizada longe das indústrias (99%). No entanto, 98% dos moradores de Povoação têm conexão com a indústria de sua casa e quase metade das pessoas em Areal, Entre Rios e Campo Grande vivem ao lado da indústria.

#### *4.1.2. Sinais e sintomas assinalados pelos moradores após o rompimento da barragem “Fundão”*

A Figura 10 mostra um perfil geral dos sinais e sintomas assinalados pelos voluntários do estudo. Os sinais e sintomas assinalados pelos participantes do estudo que surgiram após a chegada

da lama na foz do Rio Doce foram em ordem decrescente: psicológicos (60%) > Mal-estar generalizado (40%) > cutâneos (36%) > trato gastro-intestinal (TGI) (30%) > ósseos (24%) > queda de cabelo (17%) > cardíacos (14%) > pulmonares (9%) > alterações na pressão arterial (8%) > emagrecimento (7%) > sinusite (3%) > mentais (1%) (Figura 10).

**Figura 10.** Sinais e sintomas assinalados no questionário pelos voluntários do estudo (n= 315).



Fonte: Próprio autor

Os principais sintomas mencionados foram psicológicos (60%) (depressão, ansiedade, dor de cabeça, vertigem, insônia, irritabilidade, desmaios, convulsão, perda de sensibilidade, medo, amnésia, síndrome do pânico, confusão mental), mal-estar generalizado (40%) (contusões, anemia, mal-estar geral, perda de peso) e acometimentos na pele (36%) (alergia, erupções, ulcerações, coceira, erupção cutânea, lesões com pus, vesículas ou bolhas, caroço, mancha branca, perda de cabelo).

Os outros sintomas citados foram cardíacos (batimento cardíaco acelerado, angina), osteoarticulares (tremores leves, dor nas pernas, câimbras, dor nas articulações, dor nos ossos, osteoporose), gastrointestinais (anorexia, falta de apetite, náusea, vômitos, desconforto abdominal, indigestão, cólicas abdominais, gastrite ou dor de estômago, diarreia, constipação intestinal), respiratórios (alergias respiratórias, tosse, asma, rinite, falta de ar, pneumonia, bronquite, enfisema) e outras: câncer (mama). Acometimentos em saúde similares (gastrointestinais, dermatológicos, respiratórios e neurológicos) também foram observados em populações após o rompimento da

barragem de “Fundão” e podem estar associados ao teor de elementos químicos na lama (MILANEZ; LOSEKANN, 2016; VORMITTAG; OLIVEIRA; GLERIANO, 2018).

Os acometimentos cutâneos eram relatados como: “pontinhos vermelhos surgiram quando nadei no Rio Doce, mas já desapareceram”, “tive muito contato com a água e com a lama (balsa virou no rio com lama logo depois que a lama chegou)”, “tive coceira em contato com água do mar e rio, a pele coça e fica irritada mas melhora rápido”, “as vezes quando está surfando sente gosto amargo na boca, ficamos sem saliva”, “a pele empipoca depois do banho no ano de 2016, em 2017 não apresentei nenhum sintoma na pele”, “eu usava água do Rio Doce para tudo, depois da lama a água do Rio Doce dava coceira”, “comecei apresentar alergia ao cortar broto de cacau na ilha (região inundada pela lama)”, “mancha roxa na pele (braços e pernas e eram doloridas)” “contato da água do rio e do mar provoca alergia de pele tipo queimadura”, “o posto de saúde não identifica as feridas”, “eu passava pomada e a ferida não sarava, escorria água”, “as feridas eram doloridas, latejava”, “as feridas só sararam quando o dermatologista deu antibiótico para tomar”.

Os agravos gerais na saúde eram relatados como: “após desastre as crises de epilepsia duram mais tempo (até 1 hora) e são mais violentas (antes durava de 3 a 5 minutos)”, “ganhou peso após desastre porque parou de nadar, correr, fazer exercícios na praia”, “aumento de peso porque depois que a lama chegou parou de fazer atividade física (pescar, caminhar na praia)”, “ganhou peso depois da lama porque parou de fazer exercício”, “infecção urinária”, “dor de cabeça aumentou no mês que a lama chegou”, “estouro do epidídimo”, “a poeira na plantação de cacau que foi alagada pela lama subia e ela respirava. Começou a espirrar, muita tosse, peito carregado (foi uma infecção pulmonar grave)”.

Em relação as regiões estudadas, observamos na Tabela 4 que os sintomas psicológicos foram assinalados por 59; 67; 56 e 63% dos moradores de Regência, Areal/Entre Rios, Povoação e Campo Grande. Os impactos na saúde mental estão relacionados a tristeza, perda e raiva quando a destruição afeta seu ambiente e seu senso de lugar (ROCHE; THYGESSEN; BAKER, 2017). Problemas de saúde também foram constatados após o rompimento da barragem em uma região que foi coberta pela lama (VORMITTAG; OLIVEIRA; GLERIANO, 2018).

**Tabela 5.** Sinais e sintomas citados após o desastre de Mariana em Regência (n= 150), Areal e Entre Rios (n= 21), Povoação (n= 68) e Campo Grande (n= 78).

|                   |   | Neurológico | Gerais | Cutâneos | Gastrointestinal | Osteoarticular | Cardíaco | Respiratório | Outros |
|-------------------|---|-------------|--------|----------|------------------|----------------|----------|--------------|--------|
| Regência          | N | 94          | 76     | 75       | 29               | 29             | 13       | 13           | 7      |
|                   | % | 63          | 51     | 50       | 19               | 19             | 9        | 9            | 5      |
| Areal, Entre Rios | N | 15          | 14     | 9        | 8                | 5              | 4        | 3            | 3      |
|                   | % | 71          | 67     | 43       | 38               | 24             | 19       | 14           | 14     |
| Povoação          | N | 39          | 28     | 30       | 25               | 13             | 11       | 9            | 0      |
|                   | % | 57          | 41     | 44       | 37               | 19             | 16       | 13           | 0      |
| Campo Grande      | N | 54          | 57     | 53       | 32               | 29             | 17       | 2            | 7      |
|                   | % | 69          | 73     | 68       | 41               | 37             | 22       | 3            | 9      |
| Total             | N | 202         | 175    | 167      | 94               | 76             | 45       | 27           | 21     |
|                   | % | 64          | 55     | 53       | 30               | 24             | 14       | 9            | 7      |

Os problemas psicológicos eram relatados associados as alterações que ocorreram após a chegada da lama. Alguns participantes relatavam: “a lama atingiu muito o emocional da gente. Despertou a ganancia, egocentrismo nas pessoas”, “muita gente de fora veio para cá para receber cartão da Samarco”, “aumentou alcoolismo, tabagismo, número de carros”, “enquanto era só os pescadores recebendo cartão estava tudo normal. Aí criaram movimento para dar direito aos comerciantes e hoje eles recebem mais dinheiro dos que os atingidos (pescadores)”, “foi muito ruim para gente, porque a gente vivia do peixe. Para mim foi uma tristeza, é uma tristeza”, “a vida está muito pior porque sente cansaço, diminuiu o consumo de peixe, vende menos artesanato, fechei a lojinha de artesanato, não recebo o benefício da Samarco”, “muita coisa estragou depois da lama, a horta alagou, os peixes morreram”, “preocupação com as dívidas pois não pesca mais”, “privado do surf, nadar e comer na beira da praia”, “não recebi água mineral da Samarco até agora. Mentalmente transtornado. Preocupação com alimentos, água, não pode pescar e Samarco não cumpre os compromissos”, “é muito triste uma empresa grande que fez algo de caso pensado. Agora parece que nós somos os culpados”, “a fadiga é porque o dinheiro não dá para comprar vitamina”, “o lazer foi destruído e alimentação através de peixes e a economia piora”, “o lazer da gente acabou, a praia, o rio, acabou o turismo”, “o psicológico esta afetado”, “houve a divisão das pessoas por causa do cartão. E o nosso lazer acabou”, “a gente não pode fazer mais nada, tomar um banho no rio”, “está colocando muito cloro para limpar a água e passei mal. Tive muita diarreia e parei de tomar água da torneira faz 1 mês”

Em estudo realizado por Rocha e colaboradores em 2016, foram observados impactos na saúde da população ribeirinha de Colatina (Espírito Santo, Brasil) como aumento significativo na incidência de diarreia, febre e doenças de pele associados principalmente aos impactos no meio ambiente, interrupção do abastecimento de água, contaminação da água, aspectos psicológicos, sociais, biológicos e econômicos (ROCHA et al., 2016a).

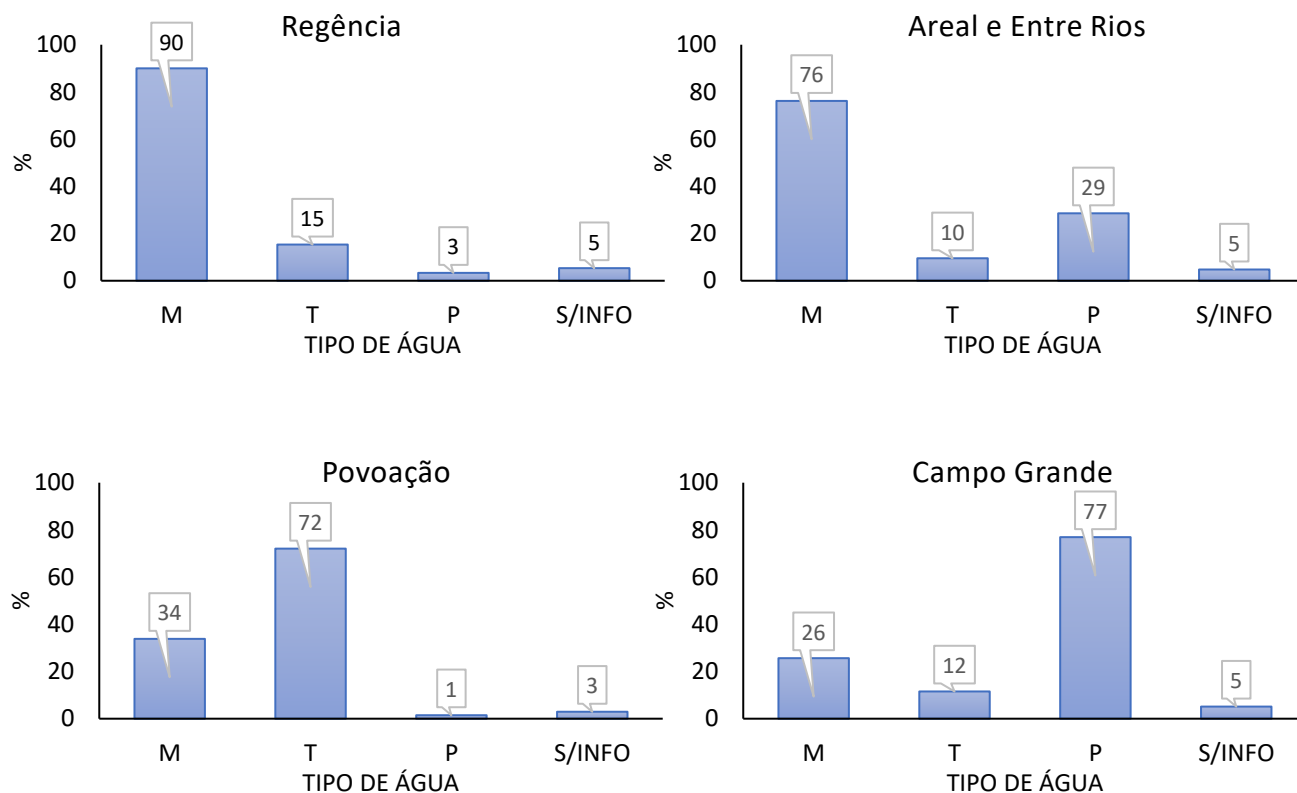
Em Barra Longa (Minas Gerais) também foram observados diversos sintomas gastrointestinais (diarreias, falta de apetite), dermatológicos (alergias, coceiras), respiratórios (alergia, tosse, falta de ar, rinite), osteoarticulares (dor nas pernas e câimbras) e neurológicos (dor de cabeça, insônia e ansiedade) (VORMITTAG; OLIVEIRA; GLERIANO, 2018). Os problemas de saúde observados em populações atingidas pela lama de rejeitos levanta a suspeita que possa haver uma associação com a exposição aos metais vindos da lama de rejeitos e problemas em saúde (MILANEZ; LOSEKANN, 2016; VORMITTAG; OLIVEIRA; GLERIANO, 2018).



#### 4.1.3. Tipo de água consumida pela população

O questionário também foi importante para obter informações sobre qual tipo de água são utilizadas para consumo nas comunidades e se essa água passou por algum tipo de tratamento (fervura, adição de cloro, filtração). As populações de Regência, Areal, Entre Rios, Povoação e Campo Grande utilizam para beber água mineral, água filtrada, água da torneira e de poços como representado na Figura 12.

**Figura 11.** Porcentagem de cada tipo de água consumida nas regiões de Regência, Areal, Entre Rios, Povoação e Campo Grande. M=mineral, T=torneira, P=poço, F=filtrada, S/info= sem informação



Fonte: Próprio autor (2017).

Como podemos observar, na região de Regência (90%) e em seus povoados que vivem na área rural, Areal e Entre Rios (76%) observamos um predomínio pelo consumo da água mineral para beber. Em Regência, além da água mineral, que é comprada pela população, há o consumo de água da torneira (15%), água de poço (3%) e 5% não temos a informação a respeito da água utilizada para beber (Figura

13). Em Areal e Entre Rios, além da água mineral que é cedida pela Samarco e fica estocada em tanques metálicos ou de plástico debaixo do sol (Figura 6), há o consumo de água de poços por 10% da população e 29% consome água de poço quando a água mineral acaba. Além disso, alguns moradores não eram beneficiados pela água mineral cedida pela Samarco, e sendo assim consumiam água de poços de suas próprias residências (Figura 5).

**Figura 12.** Tanque de armazenamento de água de beber em Entre Rios e Areal.



Fonte: Próprio autor (2017).

Leonardo e colaboradores (2017) observaram que 40% da população de Regência considerou a água insatisfatória, péssima (12,3%) ou ruim (18,8%) (LEONARDO et al., 2017). Além disso, 67,8% relataram alteração na coloração da água distante do que poderia ser considerado uma água própria para consumo, 46% reclamaram do cheiro e 27% do gosto da água. De acordo com o autor (LEONARDO et al., 2017), em Regência existem oleodutos, gasodutos e poços perfurados pela PETROBRAS, o que gera dúvida em relação a qualidade da água obtida do lençol freático.

Ao contrário de Regência e suas comunidades rurais, 72% da população de Povoação consome água de torneira para beber e desta porcentagem, 40% não fazem nenhum tipo de tratamento na água da torneira antes de beber. Apenas 34% da população de Povoação consome água mineral e 1% água de poços (Figura 12).

O abastecimento de água em Regência e Povoação, distritos do município de Linhares, é feito pelo Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Linhares (SAAE), criado em 1957 e tem como atividades principais a captação, tratamento, distribuição de água e coleta e tratamento de esgoto sanitário. A principal captação de água para abastecimento da população é através do rio Pequeno,

elo de ligação da Lagoa Juparanã com o Rio Doce e a fonte alternativa de captação é através da Lagoa Nova (PREFEITURA DE LINHARES, 2019). Com a chegada da lama de rejeitos, o abastecimento dessa população foi diretamente comprometido, o que fez com que muitas famílias recorressem a poços artesanais em busca de água de beber. Além disso, após o desastre, a Samarco distribuiu água de beber através de caminhões e de janeiro até março de 2017 (período chuvoso), os moradores de Regência, receberam uma Estação de Tratamento de Água (ETA) móvel responsável por tratar a água captada de um poço artesiano local, que é levada para o reservatório do Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAEE). Após essa data, o abastecimento de água de Regência voltou a ser feito por caminhões e pelo SAAE. No entanto, a água cedida pela Samarco não era suficiente e devido a insegurança da população em consumir a água distribuída pelo SAAE, muitos moradores continuavam recorrendo também a água de poços para beber.

Em Campo Grande a maior parte da população consome água de poços (77%) (Figura 12). De todos moradores que consomem água de poços em Campos Grande, 82% não tratam a água antes de beber. Além disso, podemos observar que 26% dos moradores consomem água mineral comprada de supermercados, 12% consome água da torneira e não temos informação a respeito da água de beber de 5% da população de Campo Grande.

#### *4.1.4. Percepção do voluntário em relação a contaminação do ambiente*

O questionário também foi importante para fornecer informações a respeito da percepção que os moradores tinham a respeito da contaminação na região. Essas informações foram coletadas a partir de duas perguntas abertas em relação a percepção sobre a contaminação do ambiente após o rompimento da barragem. A primeira pergunta foi: -A que tipo de contaminação o Senhor (a) acha que está exposto? O resultado feito através do site <https://www.wordclouds.com/> está apresentado na Figura 11 que reproduz a própria palavra do entrevistado, quanto mais citadas as palavras, maior é a representação no diagrama.



nata em cima da água”, “Preocupação com o futuro por falta de perspectiva com a pescaria”, “Não pode plantar, nadar, comer peixe e nem caranguejo”, “Porcos morrem, mangue morre, morte de cavalos, criação de pato (120 patos) morreu”, “Animais que tem contato com brejo apresentam muitas feridas (muita coceira), vomito, emagrecem, perdem as crias, pelos caem e eles morrem”, “Logo que a lama chegou matou os peixes da vala (Tilápia, Camarão, Traíra, Robalo, Tainha)”, “Morreram 100 patos e 40 porcos. Os porcos ficaram doentes, com coceira, feridas, queda de pelos, emagrecendo e sem apetite até morrer”, “Animais mortos, porcos estão abortando porque bebem água, os porquinhos que nascem bebem água e morrem”, “Quando chove em minas volta a lama toda”, “Se Deus abençoar que puder limpar esse rio, ele era nosso lazer”, “Vento sul, água do mar traz a lama”, “O vento sul meche com o fundo do mar e levanta o rejeito e o mar fica parecendo Fanta laranja”

## 4.2. AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO

Para avaliação da exposição aos metais foram coletadas amostras de sangue, urina e cabelo. Além disso, foram coletadas amostras de água das próprias residências dos voluntários do estudo e alimentos da região. Os metais determinados neste estudo foram arsênio (As), alumínio (Al), cádmio (Cd), cálcio (Ca), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), crômio (Cr), ferro (Fe), magnésio (Mg), manganês (Mn), mercúrio (Hg), níquel (Ni), selênio (Se) e zinco (Zn).

### *4.2.1. Biomonitoramento da exposição recente: determinação de elementos químicos em sangue total e urina*

Dos 315 indivíduos que concordaram em participar do estudo e responderam o questionário, um total de 300 e 290 voluntários concordaram em participar das coletas de sangue e urina, respectivamente.

Os parâmetros analíticos (linearidade, limite de detecção, limite de quantificação e coeficiente de variação) e os isótopos para determinação de As, Cd, Co, Mn, Pb, Se, Ni, Al, Cu, Hg, Zn, Cr e Ba em sangue e urina estão representados na Tabela 5.

**Tabela 6.** Figuras de mérito analíticas para determinação quantitativa de elementos químicos em sangue e urina.

| Elementos químicos                      | Amostra | Modo   | LD     | LQ     | CV   | Linearidade |
|---|---------|--------|--------|--------|------|-------------|
| <sup>27</sup> Al (µg L <sup>-1</sup> )  | Sangue  | Padrão | 0,0645 | 0,2151 | 3,7  | 0,9973      |
| <sup>27</sup> Al (µg L <sup>-1</sup> )  | Urina   | Padrão | 0,2618 | 0,8728 | 2,4  | 0,9985      |
| <sup>75</sup> As (µg L <sup>-1</sup> )  | Sangue  | Padrão | 0,0215 | 0,0716 | 3,1  | 0,9991      |
| <sup>91</sup> AsO (µg L <sup>-1</sup> ) | Urina   | DRC    | 0,0199 | 0,0662 | 0,3  | 0,9997      |
| <sup>138</sup> Ba (µg L <sup>-1</sup> ) | Urina   | Padrão | 0,0007 | 0,0022 | 18,5 | 0,9994      |
| <sup>111</sup> Cd (µg L <sup>-1</sup> ) | Sangue  | Padrão | 0,0012 | 0,0039 | 13,4 | 0,9994      |
| <sup>111</sup> Cd (µg L <sup>-1</sup> ) | Urina   | Padrão | 0,0048 | 0,0159 | 0,7  | 1,0000      |
| <sup>59</sup> Co (µg L <sup>-1</sup> )  | Sangue  | Padrão | 0,0008 | 0,0025 | 2,1  | 0,9992      |
| <sup>59</sup> Co (µg L <sup>-1</sup> )  | Urina   | Padrão | 0,0850 | 0,2833 | 14,7 | 0,9999      |
| <sup>52</sup> Cr (µg L <sup>-1</sup> )  | Urina   | DRC    | 0,0030 | 0,0100 | 13,1 | 0,9988      |
| <sup>63</sup> Cu (µg L <sup>-1</sup> )  | Sangue  | Padrão | 0,4056 | 1,3520 | 0,9  | 0,9938      |
| <sup>202</sup> Hg (µg L <sup>-1</sup> ) | Sangue  | Padrão | 0,0049 | 0,0163 | 9,2  | 0,9994      |
| <sup>202</sup> Hg (µg L <sup>-1</sup> ) | Urina   | Padrão | 0,0159 | 0,0532 | 2,9  | 0,9920      |
| <sup>55</sup> Mn (µg L <sup>-1</sup> )  | Sangue  | Padrão | 0,0058 | 0,0195 | 1,3  | 0,9997      |
| <sup>55</sup> Mn (µg L <sup>-1</sup> )  | Urina   | Padrão | 0,0975 | 0,3251 | 14,6 | 0,9998      |
| <sup>60</sup> Ni (µg L <sup>-1</sup> )  | Sangue  | Padrão | 0,0192 | 0,0641 | 1,3  | 0,9997      |
| <sup>60</sup> Ni (µg L <sup>-1</sup> )  | Urina   | Padrão | 0,0022 | 0,0075 | 16,1 | 0,9994      |
| <sup>208</sup> Pb (µg L <sup>-1</sup> ) | Sangue  | Padrão | 0,0092 | 0,0307 | 1,6  | 0,9992      |
| <sup>208</sup> Pb (µg L <sup>-1</sup> ) | Urina   | Padrão | 0,1188 | 0,3960 | 2,4  | 0,9999      |
| <sup>82</sup> Se (µg L <sup>-1</sup> )  | Sangue  | Padrão | 0,1113 | 0,3709 | 2,7  | 0,9997      |
| <sup>82</sup> Se (µg L <sup>-1</sup> )  | Urina   | Padrão | 0,2463 | 0,8211 | 3,0  | 0,9998      |
| <sup>66</sup> Zn (µg L <sup>-1</sup> )  | Sangue  | Padrão | 2,5250 | 8,4168 | 1,1  | 0,9910      |

Foram determinados metais tóxicos (alumínio, arsênio, cádmio, chumbo, mercúrio e níquel) e essenciais (manganês, selênio, cobalto, zinco, cromo e cobre) em sangue total (µg L<sup>-1</sup>) e urina (µg g<sup>-1</sup> creatinina) e os resultados estão representados na Tabela 7. Os valores obtidos foram comparados com estudos de biomonitoramento em outras regiões do Brasil. (BATISTA et al., 2009b; CASTILHOS et al., 2015; FREIRE et al., 2015; KARWOWSKI et al., 2018; KIRA et al., 2016; KUNO et al., 2013; NUNES et al., 2010; PAOLIELLO et al., 2001; ROCHA et al., 2016b; RODRIGUES et al., 2009; TAKEDA et al., 2017).

**Tabela 7.** Concentração de elementos químicos tóxicos em sangue total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e urina ( $\mu\text{g g}^{-1}$  creatinina) representada como média geométrica (MG), mínimo, máximo no total, em Regência, Areal e Entre Rios, Povoação e Campo Grande e valores de referência.

|                    | Sangue |        |        |                               | Urina |        |        |                          |
|--------------------|--------|--------|--------|-------------------------------|-------|--------|--------|--------------------------|
|                    | MG     | Mínimo | Máximo | VR                            | MG    | Mínimo | Máximo | VR                       |
| <b>As</b>          |        |        |        | 0,1-6,1 <sup>1,2</sup>        |       |        |        | 9,53 - 40,2 <sup>8</sup> |
| Total              | 10,9   | 5,8    | 269    |                               | 18,1  | 0,23   | 3733   |                          |
| Regência           | 13,0*  | 6,4    | 269    |                               | 16,8  | 2,5    | 3733   |                          |
| Areal e Entre Rios | 10,6*  | 6,7    | 16,0   |                               | 12,5  | 3,5    | 193    |                          |
| Povoação           | 8,5    | 5,8    | 12,7   |                               | 15,9  | 3,9    | 271    |                          |
| Campo Grande       | 9,8    | 6,2    | 38,8   |                               | 25,8* | 0,23   | 987    |                          |
| <b>Cd</b>          |        |        |        | 0,06-1,7 <sup>1,2,3,4,5</sup> |       |        |        | 0,05-0,83 <sup>9</sup>   |
| Total              | 0,13   | 0,01   | 1,4    |                               | 0,11  | <LQ    | 4,7    |                          |
| Regência           | 0,13   | 0,01   | 1,4    |                               | 0,11  | <LQ    | 1,3    |                          |
| Areal e Entre Rios | 0,12   | 0,03   | 0,81   |                               | 0,11  | <LQ    | 0,42   |                          |
| Povoação           | 0,15   | 0,04   | 0,89   |                               | 0,11  | <LQ    | 0,64   |                          |
| Campo Grande       | 0,14   | 0,06   | 0,83   |                               | 0,10  | <LQ    | 4,7    |                          |
| <b>Pb</b>          |        |        |        | 1,3-163 <sup>1,2,3,5,6</sup>  |       |        |        | <0,03-2,96 <sup>9</sup>  |
| Total              | 22,1   | 3,4    | 129    |                               | 1,1   | <LQ    | 48,7   |                          |
| Regência           | 19,1   | 3,4    | 129    |                               | 0,93  | <LQ    | 11,8   |                          |
| Areal e Entre Rios | 25,8   | 5,1    | 113    |                               | 1,2   | <LQ    | 5,0    |                          |
| Povoação           | 20,9   | 7,9    | 111    |                               | 1,1   | <LQ    | 5,6    |                          |
| Campo Grande       | 27,9*  | 6,6    | 118    |                               | 1,4*  | <LQ    | 48,7   |                          |
| <b>Ni</b>          |        |        |        | <0,12-3,9 <sup>1</sup>        |       |        |        | 0,1-4,2 <sup>8,9</sup>   |
| Total              | 2,8    | 0,08   | 21,0   |                               | 3,9   | 0,51   | 300    |                          |
| Regência           | 2,4    | 0,08   | 12,5   |                               | 2,9   | 0,51   | 49,0   |                          |
| Areal e Entre Rios | 3,0    | 1,3    | 7,9    |                               | 3,6   | 1,23   | 13,0   |                          |
| Povoação           | 2,4    | 0,64   | 21,0   |                               | 4,7*  | 0,91   | 300    |                          |
| Campo Grande       | 3,7*   | 1,3    | 14,8   |                               | 5,5*  | 0,56   | 147    |                          |
| <b>Al</b>          |        |        |        | 0,9 - 952 <sup>7</sup>        |       |        |        | 0,22-17,5 <sup>9</sup>   |
| Total              | 60     | 9,0    | 434    |                               | <LQ   | <LQ    | <LQ    |                          |
| Regência           | 62     | 11,7   | 434    |                               | <LQ   | <LQ    | <LQ    |                          |
| Areal e Entre Rios | 57     | 25,4   | 155    |                               | <LQ   | <LQ    | <LQ    |                          |
| Povoação           | 54     | 9,0    | 268    |                               | <LQ   | <LQ    | <LQ    |                          |
| Campo Grande       | 64     | 26,5   | 294    |                               | <LQ   | <LQ    | <LQ    |                          |
| <b>Hg</b>          |        |        |        | 0,10-65,8 <sup>2,3</sup>      |       |        |        | 0,09-55,0 <sup>10</sup>  |
| Total              | 6,5    | 0,05   | 103    |                               | 0,31  | <LQ    | 18,8   |                          |
| Regência           | 4,9    | 0,05   | 103    |                               | 0,25  | <LQ    | 4,8    |                          |
| Areal e Entre Rios | 4,8    | 0,56   | 62     |                               | 0,16  | <LQ    | 0,85   |                          |
| Povoação           | 4,7    | 0,23   | 29     |                               | 0,46* | <LQ    | 2,3    |                          |
| Campo Grande       | 14,6*  | 1,6    | 71     |                               | 0,38* | <LQ    | 18,8   |                          |
| <b>Ba</b>          |        |        |        |                               |       |        |        | 0,2-5,33 <sup>9</sup>    |
| Total              | -      | -      | -      |                               | 2,4   | 0,10   | 57     |                          |
| Regência           | -      | -      | -      |                               | 2,4   | 0,15   | 19,5   |                          |
| Areal e Entre Rios | -      | -      | -      |                               | 2,8   | 0,28   | 18,5   |                          |
| Povoação           | -      | -      | -      |                               | 2,3   | 0,30   | 22,1   |                          |
| Campo Grande       | -      | -      | -      |                               | 2,3   | 0,10   | 57     |                          |

<sup>1</sup> Nunes, J. A. et al. (2010), <sup>2</sup> Takeda, J. L. et al. (2017), <sup>3</sup> Kuno, R. et al. (2013), <sup>4</sup> Freire, C. et al. (2015), <sup>5</sup> Kira et al. (2016), <sup>6</sup> Paoliello et al. (2001), <sup>7</sup> Karwowski, et al. (2018), <sup>8</sup> Rocha, G. H. O. et al. (2016), <sup>9</sup> Batista, et al. (2009), <sup>10</sup> Castilhos et al. (2015), \*: diferenças significativas de concentração dos elementos entre as regiões ( $P < 0,05$ ;  $P < 0,01$ ).



Até onde vai nosso conhecimento, esse foi o primeiro estudo de biomonitoramento em população do Espírito Santo, dessa forma as concentrações de elementos químicos foram comparados com outros locais do Brasil (BATISTA et al., 2009b; CASTILHOS et al., 2015; FREIRE et al., 2015; KARWOWSKI et al., 2018; KIRA et al., 2016; KUNO et al., 2013; NUNES et al., 2010; PAOLIELLO et al., 2001; ROCHA et al., 2016b; TAKEDA et al., 2017) e Estados Unidos (KARWOWSKI et al., 2018). Os valores de creatinina foram usados para normalizar as concentrações de elementos químicos na urina devido à diferença na diurese. Todas as amostras de urina estavam com concentrações de creatinina dentro das diretrizes da Organização Mundial de Saúde de  $> 0,3 \text{ g L}^{-1}$  e  $< 3,0 \text{ g L}^{-1}$  (WHO, 1996). Sem a correção da creatinina, a média geométrica (intervalo) de As, Ba, Cd, Co, Mn, Pb, Se, Ni, Cr, Zn e Hg foram de  $19,0 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $0,40\text{-}8671 \mu\text{g L}^{-1}$ ),  $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $0,14\text{-}44,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ),  $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $0,002\text{-}1,4 \mu\text{g L}^{-1}$ ),  $0,46 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $0,02\text{-}8,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ),  $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $0,14\text{-}20,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ),  $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $0,07\text{-}85 \mu\text{g L}^{-1}$ ),  $24,0 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $0,26\text{-}83 \mu\text{g L}^{-1}$ ),  $4,1 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $0,41\text{-}203 \mu\text{g L}^{-1}$ ),  $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $0,003\text{-}0,21 \mu\text{g L}^{-1}$ ),  $295 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $5,3\text{-}2578 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e  $0,32 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $0,003\text{-}6,3 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Considerando todas as regiões, em torno de 99% voluntários em todas as regiões ( $13,0$ ;  $10,6$ ;  $8,5$  e  $9,8 \mu\text{g L}^{-1}$ ) apresentaram concentração de arsênio no sangue maior que o valor de referência brasileiro ( $6,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Em relação as amostras de urina, foram observadas 19% das amostras acima de  $40,2 \mu\text{g L}^{-1}$ . A variação das concentrações de arsênio no sangue foi  $5,8 - 269 \mu\text{g L}^{-1}$  e na urina variaram de  $0,23$  a  $3733 \mu\text{g g}^{-1}$  creatinina, chegando a 44 e 93 vezes acima do valor de referência brasileiro em sangue e urina respectivamente. O As encontrado no sangue em Regência teve valores maiores ( $P < 0,01$ ) do que os encontrados em Povoação e Campo Grande. Areal e Entre Rios tiveram valores de As maiores do que em Povoação ( $P < 0,01$ ). Já na urina, o As foi estaticamente maior ( $P < 0,01$ ) em Campo Grande do que em Regência, Areal e Entre Rios. Devido as elevadas concentrações de arsênio em urina e sangue foi feito um estudo prévio da especiação química de arsênio em seis amostras de urina, analisando qual a porcentagem da forma mais tóxica de arsênio (ou seja, inorgânica) estava presente nessas seis amostras de urina.

Na urina, as concentrações de níquel acima do valor de referência brasileiro ( $4,2 \mu\text{g g}^{-1}$  creatinina) foram observadas em 47% dos voluntários em Povoação ( $4,7 \mu\text{g g}^{-1}$  creatinina) e Campo Grande ( $5,5 \mu\text{g g}^{-1}$  creatinina) e as concentrações de níquel acima de  $3,9 \mu\text{g g}^{-1}$  creatinina no sangue foram observadas em 25% dos voluntários. As concentrações de níquel no sangue e na urina variaram de  $0,08$  a  $21,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,513$  a  $300 \mu\text{g g}^{-1}$  creatinina, respectivamente chegando a valores

5 e 71 vezes acima do valor de referência brasileiro em sangue e urina, respectivamente. A concentração de Ni no sangue em Campo Grande foi estaticamente maior do que em Regência e Povoação. As menores concentrações de Ni na urina foram observadas em Regência ( $P < 0,01$ ) quando comparadas com Campo Grande e Povoação.

As altas concentrações de arsênio e níquel encontradas e os acometimentos cutâneos relatados por 36% dos entrevistados do presente estudo podem estar relacionados, pois esses elementos tóxicos são conhecidos por causarem problemas de pele (LARESE et al., 2007; QUANSAH et al., 2015; TSENG, 1977; TSENG et al., 1968).

Sintomas de intoxicação por arsênio e níquel, principalmente problemas respiratórios e afecções de pele, foram observados em um estudo feito em população residente em Barra Longa (Minas Gerais), após 11 meses do rompimento da barragem Fundão (VORMITTAG; OLIVEIRA; GLERIANO, 2018). Estes mesmos voluntários apresentaram concentração de níquel e arsênio acima das referências brasileiras (VORMITTAG, 2018). Ainda nesse estudo, um caso específico de um bebê de 9 meses com concentração de níquel ( $12,78 \mu\text{g L}^{-1}$ ) 3 x acima da referência brasileira, e 2 anos após o rompimento ainda apresentava problemas respiratórios, erupções na pele e forte dor na perna que os médicos não conseguiam explicar (VORMITTAG; OLIVEIRA; GLERIANO, 2018). Como vimos, 36% dos entrevistados no presente estudo assinalaram acometimentos cutâneos (ver 4.1.1.2.)

Semelhante ao nosso estudo, altas concentrações de As em urina ( $2,2 - 106 \mu\text{g L}^{-1}$ ) em populações que vivem próximas a mineradora de Au em Nova Lima (Minas Gerais, Brasil) foram observadas e esses achados foram relacionados a alta concentração de As em solos ( $200 - 860 \text{ mg kg}^{-1}$ ), sedimentos ( $22 - 3200 \text{ mg kg}^{-1}$ ), rejeitos ( $300 - 21000 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e em águas superficiais ( $0,4 - 350 \text{ mg L}^{-1}$ ) (MATSCHULLAT et al., 2000). Essas concentrações em urina foram muito maiores quando comparadas a região controle (Santa Barbara, Minas Gerais, Brasil), que possui características geológicas semelhantes porem as atividades de mineração são menores (MATSCHULLAT et al., 2000). De forma semelhante outro estudo também observou que em áreas de mineração aonde a concentração de As é elevada devido a geologia, o As urinário em crianças é elevado está relacionado ao As no solo, poeira doméstica e água da torneira (LOH et al., 2016). Um estudo de caso feito em uma mulher de 47 anos com e arsênio urinário de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  observou sintomas (dermatite corporal, urticária, erupções bolhosas irritantes nas superfícies plantares e laterais dos pés, manchas hipopigmentadas na pele, infarto do miocárdio, anemia, fadiga, perda de

apetite, baixo peso, lentidão mental, tireoidite de Hashimoto, insuficiência de vitamina D com hiperparatireoidismo secundário e osteoporose) semelhantes aos que apareceram em nosso estudo, e atribuíram isso a contaminação crônica por As na infância e início da idade adulta em uma região de mineração de ouro no estado de Minas Gerais (DANI, 2013). Neste mesmo estudo eles observaram que a suplementação com vitamina D e cálcio, e terapia antirreabsortiva com zolendronato intravenoso diminuiu significativamente a concentração de arsênio e curou a anemia e a urticária (DANI, 2013).

Foi observado concentrações elevadas de Ba em 20% dos voluntários, chegando a valores na urina de  $57 \mu\text{g g}^{-1}$  creatinina, 4 vezes acima da referência brasileira. Estudos que avaliaram os elementos químicos por onde a lama da barragem “Fundão” passou, observaram concentrações de Ba acima do limite permitido em água (DOS REIS et al., 2019; FELIPPE et al., 2016; GIAIA, 2016), solos (BRAGA et al., 2017) e na lama (SEGURA et al., 2016). Além disso, foi visto que o Ba dissolvido apresentou alta velocidade de transporte no sedimento da barragem “Fundão” nos rios Gualaxo do Norte, Carmo e Rio Doce e ultrapassaram os valores permitidos nos sedimentos do estuário do Rio Doce (GOMES et al., 2017; HATJE et al., 2017).

As concentrações médias de Cd, Pb, Al e Hg em sangue foram de 0,133; 22,1; 60;  $6,5 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente e em urina foram de 0,110; 1,08; 0,31 e  $2,4 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. No entanto, foi observado concentrações elevadas de Pb em urina em 6% dos voluntários (valor máximo de  $48,7 \mu\text{g g}^{-1}$  creatinina, 16 vezes acima da referência brasileira) e maiores ( $P < 0,01$ ) em Campo Grande do que em Regência. Mercúrio em sangue e urina variou de 0,05 a  $103 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $< \text{LQ}$  a  $18,78 \mu\text{g g}^{-1}$  creatinina, respectivamente, com concentrações estatisticamente maiores em Campo Grande ( $P < 0,01$ ) do que nas outras 3 regiões no sangue. Hg em urina na comunidade de Povoação ( $P < 0,01$ ) foi maior do que em Regência, Areal e Entre Rios na urina e em Campo Grande foi maior ( $P < 0,01$ ) do que em Areal e Entre Rios. A concentração mínima e máxima de cádmio e alumínio em sangue variaram de 0,012 a 1391 e 9,0 a  $434 \mu\text{g L}^{-1}$ ; respectivamente e para Cd e Ba em urina variaram de  $< \text{LQ}$  a 4,683e 0,10 a  $56,5 \mu\text{g g}^{-1}$  creatinina.

A alteração no ambiente e estilo de vida após o rompimento da barragem “Fundão”, ocasionou mudanças em hábitos alimentares. Diante disso, nesse estudo também foi feito a determinação de elementos químicos essenciais ao organismo que são obtidos da dieta para avaliação do perfil nutricional dos moradores atingidos. A tabela 4 traz as concentrações de elementos químicos essenciais em sangue total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e urina ( $\mu\text{g g}^{-1}$  creatinina) representada

como média geométrica (MG), mínimo, máximo no total (sangue=307, urina=290), em Regência (sangue=143, urina=134), Areal e Entre Rios (sangue=21, urina=20), Povoação (sangue=61, urina=65) e Campo Grande (sangue=75, urina=73) e valores de referência (VR).

Além dos elementos tóxicos também foram determinados os elementos essenciais e os resultados estão representados na Tabela 8. As concentrações de elementos químicos essenciais variaram de 5,2 a 46,7  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Mn); 66,8 a 185,4  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Se); 0,049 a 3,709  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Co); 1513 a 8659  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Zn) e 439 a 1780  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Cu).

**Tabela 8.** Concentração de elementos químicos essenciais em sangue total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e urina ( $\mu\text{g g}^{-1}$  creatinina) representada como média geométrica (MG), mínimo, máximo no total, em Regência, Areal e Entre Rios, Povoação e Campo Grande e valores de referência.

|                    | Sangue |        |        | Urina                     |       |        |        |                            |
|--------------------|--------|--------|--------|---------------------------|-------|--------|--------|----------------------------|
|                    | MG     | Mínimo | Máximo | VR                        | MG    | Mínimo | Máximo | VR                         |
| <b>Mn</b>          |        |        |        | 6,9-18,4 <sup>1,2</sup>   |       |        |        | 0,5-12,0 <sup>5,6</sup>    |
| Total              | 10,4   | 5,16   | 46,7   |                           | 1,6   | <LQ    | 33,1   |                            |
| Regência           | 10,0   | 5,27   | 46,7   |                           | 1,3   | <LQ    | 7,2    |                            |
| Areal e Entre Rios | 10,2   | 5,16   | 20,9   |                           | 1,5   | <LQ    | 6,3    |                            |
| Povoação           | 9,8    | 5,18   | 21,5   |                           | 2,2*  | 0,52   | 20,2   |                            |
| Campo Grande       | 11,8*  | 7,07   | 22,2   |                           | 2,0   | 0,57   | 33,1   |                            |
| <b>Se</b>          |        |        |        | 68-245 <sup>1</sup>       |       |        |        | 5,2-98,9 <sup>6</sup>      |
| Total              | 108    | 66,8   | 185    |                           | 23,4  | 4,0    | 944    |                            |
| Regência           | 105    | 67,5   | 162    |                           | 21,6  | 4,0    | 112    |                            |
| Areal e Entre Rios | 99     | 66,8   | 141    |                           | 22,4  | 9,9    | 42,3   |                            |
| Povoação           | 102    | 69,3   | 174    |                           | 24,0  | 12,0   | 48,9   |                            |
| Campo Grande       | 120*   | 77,3   | 185    |                           | 26,8* | 11,0   | 944    |                            |
| <b>Co</b>          |        |        |        | 0,0005-2,090 <sup>3</sup> |       |        |        | 0,130 - 3,7 <sup>5,6</sup> |
| Total              | 0,39   | 0,05   | 3,7    |                           | 0,43  | <LQ    | 9,7    |                            |
| Regência           | 0,42   | 0,05   | 3,7    |                           | 0,40  | <LD    | 9,0    |                            |
| Areal e Entre Rios | 0,34   | 0,23   | 0,79   |                           | 0,54  | <LD    | 3,6    |                            |
| Povoação           | 0,34   | 0,16   | 1,3    |                           | 0,46  | <LD    | 5,8    |                            |
| Campo Grande       | 0,40   | 0,29   | 1,1    |                           | 0,47  | <LD    | 9,7    |                            |
| <b>Zn</b>          |        |        |        | 3518-12294 <sup>3</sup>   |       |        |        | 113-702,1 <sup>5</sup>     |
| Total              | 4578   | 1513   | 8659   |                           | -     | -      | -      |                            |
| Regência           | 4974*  | 2741   | 8659   |                           | -     | -      | -      |                            |
| Areal e Entre Rios | 4560   | 3124   | 5545   |                           | -     | -      | -      |                            |
| Povoação           | 4090   | 1513   | 5828   |                           | -     | -      | -      |                            |
| Campo Grande       | 4005   | 1577   | 5250   |                           | -     | -      | -      |                            |
| <b>Cr</b>          |        |        |        |                           |       |        |        | 2,9 <sup>5</sup>           |
| Total              | -      | -      | -      |                           | 0,062 | <LQ    | 1,9    |                            |
| Regência           | -      | -      | -      |                           | 0,058 | <LD    | 0,46   |                            |
| Areal e Entre Rios | -      | -      | -      |                           | 0,061 | <LD    | 0,13   |                            |
| Povoação           | -      | -      | -      |                           | 0,061 | <LD    | 0,36   |                            |
| Campo Grande       | -      | -      | -      |                           | 0,069 | <LD    | 1,9    |                            |
| <b>Cu</b>          |        |        |        | 495-1578 <sup>1,3</sup>   |       |        |        |                            |
| Total              | 856    | 439    | 1780   |                           | -     | -      | -      |                            |
| Regência           | 830    | 534    | 1780   |                           | -     | -      | -      |                            |
| Areal e Entre Rios | 882    | 622    | 1499   |                           | -     | -      | -      |                            |
| Povoação           | 864    | 439    | 1569   |                           | -     | -      | -      |                            |
| Campo Grande       | 895*   | 633    | 1426   |                           | -     | -      | -      |                            |

<sup>1</sup> Nunes, J. A. et al. (2010), <sup>2</sup>Freire, C. et al. (2015), <sup>3</sup>Rodrigues, J. L. et al. (2009), <sup>4</sup>Takeda, J. L. et al. (2017). <sup>5</sup>Rocha, G. H. O. et al. (2016), <sup>6</sup>Batista, et al. (2009). \*: diferenças significativas entre as regiões estudadas ( $P < 0,01$ ).

Em relação aos elementos essenciais, 12% dos participantes apresentaram valores de manganês em sangue abaixo da referência brasileira ( $6,9 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Os elementos químicos essenciais precisam ser ingeridos através da alimentação para suprir as necessidades do nosso organismo (PEREIRA; TEIXEIRA, 2014). Uma má ingestão ou problemas no Trato Gastrointestinal podem levar a concentrações abaixo dos valores de referência (FREIRE et al., 2015; NUNES et al., 2010; RODRIGUES et al., 2009; TAKEDA et al., 2017). Além disso, alteração dos hábitos alimentares também pode contribuir com a redução da carga corporal de elementos essenciais, como o que ocorreu nas comunidades estudadas em decorrência do rompimento da barragem “Fundão”, principalmente prejuízo na pesca (82%), gastos com alimentação 80% e prejuízo na agricultura 39,0% e 76% consideraram fator de risco à saúde o consumo de peixes de mar (LEONARDO et al., 2017). Outro fator que pode estar contribuindo para redução da carga corporal de Mn é a competição com Fe presente em altas quantidades na água de beber (CARVALHO et al., 2018; GIAIA, 2016) devido as propriedades físico-químicas e vias de absorção similares (ROSSANDER-HULTEN et al., 1991).

Apesar de serem importantes para o organismo, selênio, manganês e crômio possuem um curto intervalo de ingestão diária que vai da deficiência a sua toxicidade (PEREIRA; TEIXEIRA, 2014). Concentrações de Mn ( $46,7 \mu\text{g g}^{-1}$  creatinina) em 4% dos participantes estiveram 2x acima do que em indivíduos de outros estados do Brasil principalmente em Povoação e Campo Grande ( $P < 0,01$ ) quando comparado com as outras comunidades (FREIRE et al., 2015; NUNES et al., 2010; RODRIGUES et al., 2009; TAKEDA et al., 2017). A elevada carga de Mn no organismo das comunidades que vivem na região da foz do Rio Doce pode estar relacionado as altas concentrações de Mn em águas de rios e alimentos marinhos contaminados pela lama da barragem “Fundão” (BIANCHINI, 2016; CARVALHO et al., 2017; DOS REIS et al., 2019; FELIPPE et al., 2016; QUADRA et al., 2019) e as característica do rejeito, que contém grande quantidade de óxidos desses elementos químicos (BRAGA et al., 2017; DA PENHA RHODES et al., 2018; SILVA et al., 2016; VALERIANO et al., 2019).

Ao contrário dos nossos achados, Wei e colaboradores observaram menores concentrações de Mn ( $1,33 \mu\text{g L}^{-1}$ ) em urina em áreas contaminadas com As do que em áreas controle ( $4,61 \mu\text{g L}^{-1}$ ), e relataram que o As no ambiente pode inibir a excreção e promover a acumulação de Ba e Mn no organismo (WEI et al., 2018). Altas concentrações de As, Pb, Cd, Zn

e Mn no solo, água, alimentos e material particulado em áreas de mineração estão relacionadas a elevadas concentrações de Mn em urina de crianças (MORENO et al., 2010).

Correlação forte ( $r=0,7675$ ) e significativa ( $P<0,01$ ) (Tabela 6) foi observada entre Se e Cr na urina. As maiores concentrações de Se foram observadas em Campo Grande, estatisticamente maiores do que em outras regiões ( $P<0,01$ ). O cromo é outro elemento que está presente em grandes quantidades no rejeito (DOS REIS et al., 2017). E devido as condições anóxicas transitórias comuns em solos estuarinos os oxihidróxidos de ferro (frações menos biodisponíveis) da lama, podem ser solubilizados liberando os elementos químicos associados (QUEIROZ et al., 2018), aumentando a concentração em sedimentos de rios atingidos (GOMES et al., 2017; HATJE et al., 2017; SANTOLIN et al., 2015; SILVA et al., 2018) e em alimentos marinhos (BIANCHINI, 2016). Apesar disso em água de rio, torneira e poço não foi observado concentrações acima das permitidas, mostrando que a principal fonte de Cr (CARVALHO et al., 2018; FELIPPE et al., 2016; GIAIA, 2016; SEGURA et al., 2016) e também de Se são os alimentos marinhos (GROTTO et al., 2012).

**Tabela 9.** Coeficiente de correlação de elementos químicos em sangue.

|    | Cd       | Co      | Mn             | Pb      | Se      | Ni      | Ca      | Al      | Cu             | Hg      | Zn      |
|----|----------|---------|----------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------------|---------|---------|
| As | -0,06885 | 0,08892 | -0,1258*       | -0,0215 | 0,2077* | -0,0078 | 0,2566* | 0,1404* | 0,1102         | 0,0766  | 0,4046* |
| Cd |          | 0,3894* | 0,3219*        | 0,2539* | 0,1337* | 0,3506* | 0,2755* | -0,0105 | 0,2195*        | 0,0868  | 0,0291  |
| Co |          |         | <b>0,5133*</b> | 0,1519* | 0,1579* | 0,4177* | 0,4013* | 0,1938* | 0,2535*        | 0,1874* | 0,1867* |
| Mn |          |         |                | 0,2502* | 0,2164* | 0,4430* | 0,3082* | 0,1972* | 0,3194*        | 0,2913* | 0,0534  |
| Pb |          |         |                |         | 0,2725* | 0,1964* | -0,0487 | 0,1552* | 0,09935        | 0,4172* | 0,0636  |
| Se |          |         |                |         |         | 0,2009* | 0,2139* | 0,0354  | 0,3398*        | 0,4848* | 0,1265  |
| Ni |          |         |                |         |         |         | 0,2673* | 0,0198  | 0,2112*        | 0,3159* | 0,0297  |
| Ca |          |         |                |         |         |         |         | 0,1866* | <b>0,5142*</b> | -0,0081 | 0,1663* |
| Al |          |         |                |         |         |         |         |         | 0,1036         | 0,1390* | 0,2541* |
| Cu |          |         |                |         |         |         |         |         |                | 0,2278* | 0,0351  |
| Hg |          |         |                |         |         |         |         |         |                |         | 0,0522  |

\*: diferenças significativas entre os elementos químicos na urina ( $P < 0,01$ )**Tabela 10.** Coeficiente de correlação de elementos químicos em urina.

|    | Cd      | Co      | Mn      | Pb      | Se             | Ni             | Al             | Hg      | Cr             | Ba             |
|----|---------|---------|---------|---------|----------------|----------------|----------------|---------|----------------|----------------|
| As | 0,1419* | 0,2196* | 0,2844* | 0,3158* | 0,4762*        | 0,2495*        | 0,2785*        | 0,4067* | 0,381*         | 0,1123         |
| Cd |         | 0,3262* | 0,3266* | 0,3505* | 0,3568*        | 0,277*         | 0,4101*        | 0,2457* | 0,4345*        | 0,2806*        |
| Co |         |         | 0,4535* | 0,3726* | <b>0,5463*</b> | <b>0,5108*</b> | 0,2568*        | 0,05214 | <b>0,6157*</b> | 0,4184*        |
| Mn |         |         |         | 0,4139* | <b>0,5605*</b> | 0,4401*        | <b>0,5370*</b> | 0,2747* | <b>0,6297*</b> | 0,3321*        |
| Pb |         |         |         |         | 0,3449*        | 0,3373*        | 0,4065*        | 0,2998* | 0,4481*        | 0,3084*        |
| Se |         |         |         |         |                | <b>0,5220*</b> | 0,4412*        | 0,4102* | <b>0,7675*</b> | 0,4705*        |
| Ni |         |         |         |         |                |                | 0,4183*        | 0,3386* | <b>0,5063*</b> | <b>0,5089*</b> |
| Al |         |         |         |         |                |                |                | 0,3544* | 0,4942*        | 0,2957*        |
| Hg |         |         |         |         |                |                |                |         | 0,2687*        | 0,0838         |
| Cr |         |         |         |         |                |                |                |         |                | <b>0,5051*</b> |
| Hg |         |         |         |         |                |                |                |         |                |                |

\*: diferenças significativas entre os elementos químicos na urina ( $P < 0,01$ )



Além das diferenças entre as regiões, as concentrações de elementos químicos em urina também se diferenciam em relação ao consumo de alimentos marinhos e tipo de água (Tabela 10). Para diferenciar os grupos que consumiam água do grupo 1 (mineral) e 2 (torneira, poço e estas juntamente com água mineral) foi aplicado o teste estatístico teste-*t*. Para diferenciar os grupos em relação ao consumo de alimentos marinhos foi aplicado a Análise de Variância seguida pelo pós-teste de Dunn, em grupos que não consumiam alimentos marinhos, os que consumiam  $\geq 1x/mês$  e aqueles que consumiam  $> 2x/semana$ .

Residentes que bebiam água do grupo 2 apresentaram concentrações estatisticamente elevadas de As, Pb, Ni, Hg, Mn e Zn. Os participantes que consomem alimentos marinhos  $> 2x / semana$  mostraram concentrações significativamente ( $P < 0,01$ ) maiores de As, Hg, Se e Zn (Tabela 10) do que os participantes que não consomem. Da mesma forma foi encontrado em populações que vivem em regiões de mineração, uma correlação significativa dos elementos químicos com o consumo de água, solo, idade, sexo, consumo de alimentos marinhos e presença de restaurações dentárias de amálgamas (KHLIFI et al., 2014; LOH et al., 2016). Dessa forma, na região em estudo, o consumo de água e alimentos marinhos tiveram influência na carga corporal de elementos químicos.

**Tabela 11.** Concentração de elementos químicos em urina ( $\mu\text{g g}^{-1}$  creatinina) em relação ao consumo de alimentos marinhos e tipo de água

| <b>Analito</b> | <b>Grupo</b>                                     | <b>N</b> | <b>P5</b> | <b>Mediana</b> | <b>P95</b> |
|----------------|--|----------|-----------|----------------|------------|
| As             | Total (não come alimentos marinhos)              | 58       | 3,3       | 11,0           | 56         |
|                | Total (alimentos marinhos $\geq 1\text{x/mês}$ ) | 127      | 4,6       | 14,0           | 192        |
|                | Total (alimentos marinhos $> 2\text{x/semana}$ ) | 84       | 3,8       | 17,6*          | 259        |
|                | Total (tipo de água grupo 1)                     | 140      | 3,4       | 11,2           | 189        |
|                | Total (tipo de água grupo 2)                     | 141      | 4,8       | 18,0*          | 136        |
| Cd             | Total (não come alimentos marinhos)              | 57       | 0,05      | 1,8            | 0,47       |
|                | Total (alimentos marinhos $\geq 1\text{x/mês}$ ) | 127      | 0,03      | 0,10           | 0,52       |
|                | Total (alimentos marinhos $> 2\text{x/semana}$ ) | 78       | 0,03      | 0,09           | 0,45       |
|                | Total (tipo de água grupo 1)                     | 140      | 0,03      | 0,12*          | 0,41       |
|                | Total (tipo de água grupo 2)                     | 134      | 0,03      | 0,09           | 0,52       |
| Pb             | Total (não come alimentos marinhos)              | 58       | 0,21      | 1,5            | 2,4        |
|                | Total (alimentos marinhos $\geq 1\text{x/mês}$ ) | 127      | 0,33      | 1,0            | 4,3        |
|                | Total (alimentos marinhos $> 2\text{x/semana}$ ) | 83       | 0,38      | 1,0            | 4,1        |
|                | Total (tipo de água grupo 1)                     | 140      | 0,36      | 0,93           | 2,7        |
|                | Total (tipo de água grupo 2)                     | 140      | 0,34      | 1,1*           | 4,6        |
| Ni             | Total (não come alimentos marinhos)              | 58       | 0,96      | 21,1           | 24,4       |
|                | Total (alimentos marinhos $\geq 1\text{x/mês}$ ) | 127      | 1,01      | 3,7            | 17,2       |
|                | Total (alimentos marinhos $> 2\text{x/semana}$ ) | 81       | 1,06      | 4,1            | 17,7       |
|                | Total (tipo de água grupo 1)                     | 140      | 0,95      | 2,9            | 10,9       |
|                | Total (tipo de água grupo 2)                     | 138      | 1,05      | 4,4*           | 21,2       |
| Hg             | Total (não come alimentos marinhos)              | 57       | 0,02      | 2,4            | 2,0        |
|                | Total (alimentos marinhos $\geq 1\text{x/mês}$ ) | 126      | 0,03      | 0,26           | 1,9        |
|                | Total (alimentos marinhos $> 2\text{x/semana}$ ) | 80       | 0,1       | 0,41*          | 1,7        |
|                | Total (tipo de água grupo 1)                     | 140      | 0,03      | 0,28           | 2,0        |
|                | Total (tipo de água grupo 2)                     | 135      | 0,05      | 0,41*          | 1,6        |
| Ba             | Total (não come alimentos marinhos)              | 58       | 0,5       | 227            | 12,1       |
|                | Total (alimentos marinhos $\geq 1\text{x/mês}$ ) | 127      | 0,43      | 2,6            | 10,3       |
|                | Total (alimentos marinhos $> 2\text{x/semana}$ ) | 83       | 0,43      | 2,2            | 16,6       |
|                | Total (tipo de água grupo 1)                     | 140      | 0,55      | 2,1            | 11,1       |
|                | Total (tipo de água grupo 2)                     | 140      | 0,45      | 2,5            | 11,8       |
| Co             | Total (não come alimentos marinhos)              | 58       | 0,16      | 0,13           | 1,8        |
|                | Total (alimentos marinhos $\geq 1\text{x/mês}$ ) | 127      | 0,14      | 0,40           | 1,0        |
|                | Total (alimentos marinhos $> 2\text{x/semana}$ ) | 83       | 0,15      | 0,39           | 3,5        |
|                | Total (tipo de água grupo 1)                     | 140      | 0,15      | 0,38           | 1,0        |
|                | Total (tipo de água grupo 2)                     | 140      | 0,16      | 0,43           | 2,8        |
| Mn             | Total (não come alimentos marinhos)              | 58       | 0,42      | 0,38           | 15,3       |

|    |  |     |      |       |      |
|----|--|-----|------|-------|------|
|    | Total (alimentos marinhos $\geq$ 1x/mês) | 127 | 0,44 | 1,5   | 4,6  |
|    | Total (alimentos marinhos > 2x/semana)   | 82  | 0,65 | 1,7   | 9,7  |
|    | Total (tipo de água grupo 1)             | 139 | 0,45 | 1,4   | 5,1  |
|    | Total (tipo de água grupo 2)             | 140 | 0,54 | 1,8*  | 6,1  |
| Se | Total (não come alimentos marinhos)      | 58  | 11,0 | 0,74  | 34,1 |
|    | Total (alimentos marinhos $\geq$ 1x/mês) | 127 | 11,5 | 22,1  | 46,5 |
|    | Total (alimentos marinhos > 2x/semana)   | 83  | 13,3 | 24,1* | 51   |
|    | Total (tipo de água grupo 1)             | 140 | 11,8 | 22,1  | 42,8 |
|    | Total (tipo de água grupo 2)             | 140 | 11,3 | 23,8  | 47,0 |
| Cr | Total (não come alimentos marinhos)      | 58  | 0,03 | 0,06  | 0,13 |
|    | Total (alimentos marinhos $\geq$ 1x/mês) | 127 | 0,03 | 0,06  | 0,16 |
|    | Total (alimentos marinhos > 2x/semana)   | 80  | 0,1  | 0,41  | 1,7  |
|    | Total (tipo de água grupo 1)             | 140 | 0,03 | 0,06  | 0,12 |
|    | Total (tipo de água grupo 2)             | 140 | 0,03 | 0,06  | 0,19 |
| Zn | Total (não come alimentos marinhos)      | 58  | 79   | 0,27  | 1074 |
|    | Total (alimentos marinhos $\geq$ 1x/mês) | 127 | 82   | 257   | 976  |
|    | Total (alimentos marinhos > 2x/semana)   | 83  | 90   | 321*  | 979  |
|    | Total (tipo de água grupo 1)             | 140 | 83   | 259   | 842  |
|    | Total (tipo de água grupo 2)             | 140 | 113  | 292*  | 980  |

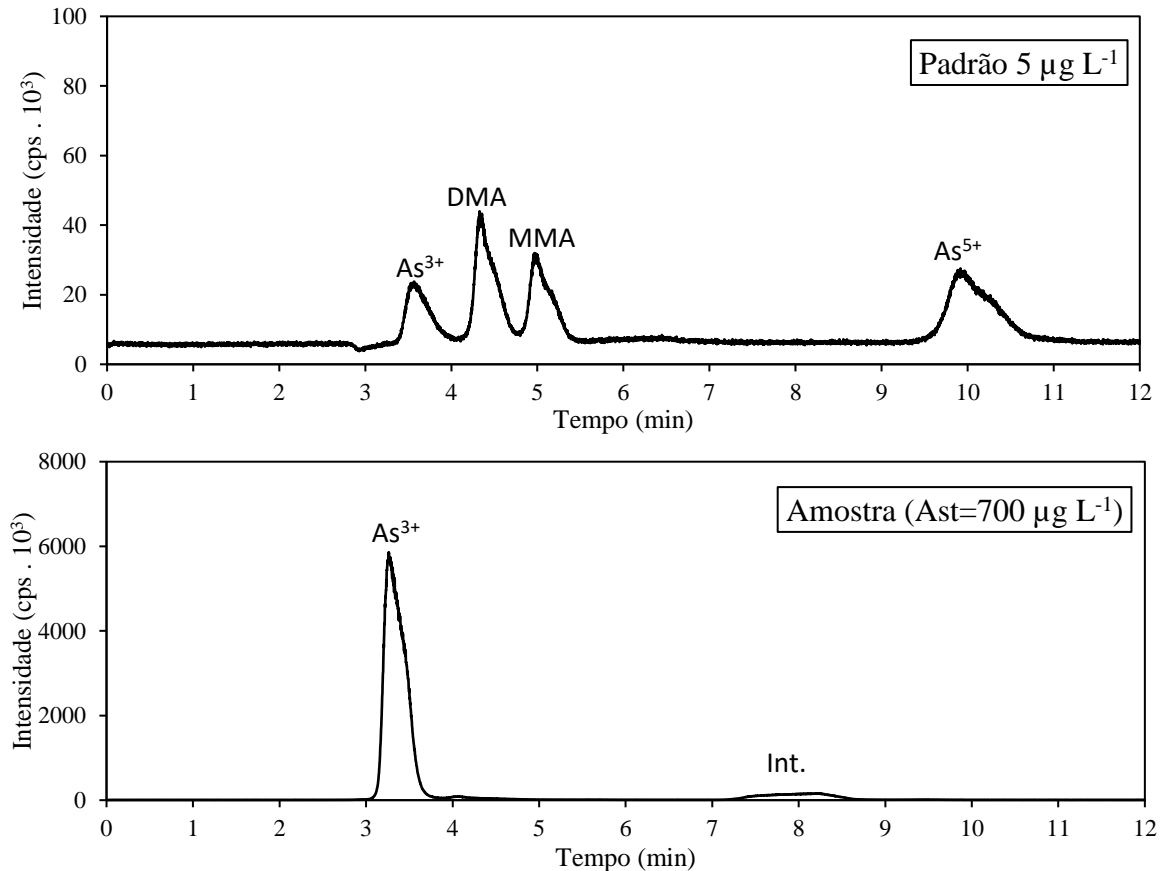
\*: diferenças significativas entre consumo de alimentos marinhos e tipo de água ( $P < 0,01$ ).

#### 4.2.1.1. Especificação de As em urina

Com o propósito de definir quais espécies químicas são predominantes nas amostras de urina dos moradores da foz do Rio Doce, devido as elevadas concentrações de As em urina e sangue, foi feito a separação cromatográfica das espécies de As (arsenito =  $As^{3+}$  = ácido arsenoso e arsenato =  $As^{5+}$  = ácido arsênico) em seis amostras de urina.

A Figura 14 representa a separação cromatográfica das espécies de As em 4 padrões analíticos de As na concentração de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  e a separação cromatográfica de uma amostra. No cromatograma do padrão podemos observar 4 espécies de As, sendo, respectivamente, arsenito ( $As^{3+}$ ), dimetilarsênio (DMA), monometilarsênio (MMA) e arsenato ( $As^{5+}$ ). Para avaliação da exatidão e precisão do método foi utilizado o material de referência 2669, *Arsenic species in frozen urine* produzido pela NIST, que apresentou soma da concentração das espécies de As em concordância com valores certificados, com eficiência de extração (~82%).

**Figura 14.** Separação cromatográfica das espécies de As: arsenito ( $\text{As}^{3+}$ ), dimetilarsênio (DMA), monometilarsênio (MMA) e arsenato ( $\text{As}^{5+}$ ) na concentração de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  e separação cromatográfica de uma amostra com As total ( $\text{As}_t$ ) =  $700 \mu\text{g L}^{-1}$



Podemos observar que houve predomínio da espécie inorgânica de As na separação cromatográfica de uma amostra (Figura 14). Além disso, a análise de seis amostras de urina concordam com esse perfil cromatográfico, com predomínio das espécies  $\text{As}^{3+}$  e DMA. A variação da espécie tóxica  $\text{As}^{3+}$  foi de 39-98%, sendo que a amostra com  $700 \mu\text{g L}^{-1}$  de As total e 98% de arsênio inorgânico está representada na Figura 14. A elevada porcentagem de As inorgânico na urina sugere que possivelmente esse elemento está sendo adquirido a partir da ingestão de água e/ou arroz, que são as principais fontes de exposição a essa espécie mais tóxica de As (NRC, 1999; PAULELLI et al., 2019). Já nos alimentos marinhos há predomínio das espécies orgânicas (MOLIN et al., 2014).

As elevadas concentrações de As no sangue e alta porcentagem de As inorgânico na urina observados neste estudo concordam com a correlação fraca ( $r=0,2481$ ;  $P<0,01$ ) entre a

concentração de As na urina x sangue. Ao contrário do que observamos, quando há correlação entre As no plasma e na urina é indicativo de elevada carga corporal de As orgânico (MOLIN et al., 2014), observado após 2 dias em indivíduos que consomem alimentos marinhos (MOLIN et al., 2014). Esse fato pode ser explicado pois o As orgânico é mais rapidamente excretado na urina do que o As inorgânico devido a sua menor metabolização pelo organismo (WHO, 2017).

#### 4.2.1.2. *Análise de componentes Principais (PCA)*

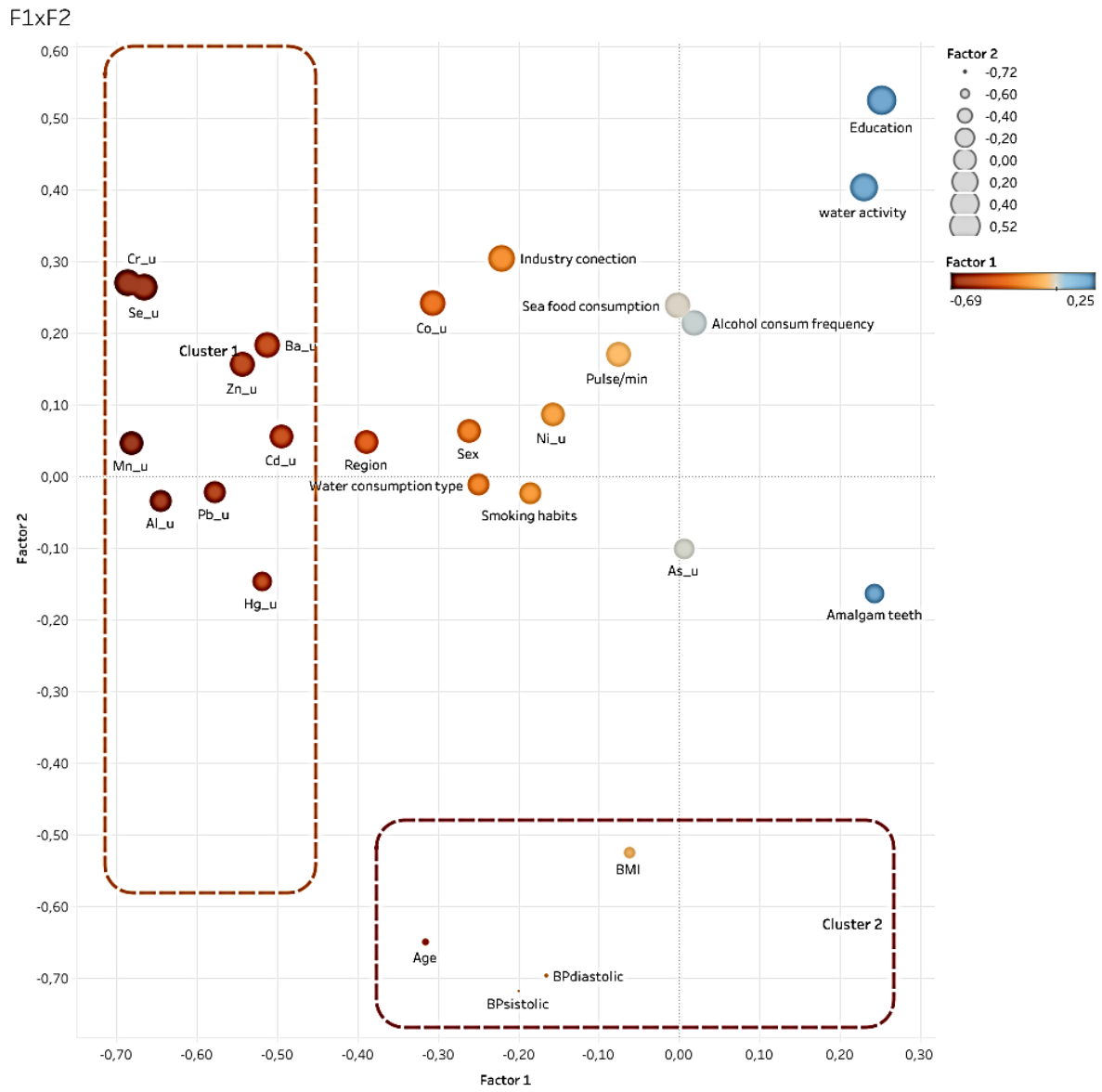
Para reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados uma Análise de Componentes Principais (PCA) foi realizada para agrupar as variáveis químicas em fatores independentes, correspondendo à variância máxima explicável dos dados originais.

Uma análise estatística exploratória é uma ferramenta importante para identificar associações entre amostras e variáveis. Uma matriz de 192 casos por 27 variáveis foi avaliada usando PCA. Apenas 192 sujeitos foram considerados nesta etapa pois o método estatístico requer uma matriz de dados completa. Indivíduos com valores abaixo de LQ ou sem resposta às variáveis qualitativas foram retirados da matriz avaliada. PCs foram considerados significantes para autovalores  $\geq 1,0$ . O primeiro componente principal (F1) explicou quase 15% da variabilidade da matriz como um todo. F1 apresentou correlação negativa (carga  $< -0,5$ ) entre o conteúdo de Cr, Mn, Se, Al, Pb, Zn, Hg e Ba na urina e uma fraca correlação (carga  $> 0,2$ ) com a escolaridade, obturações dentárias de amálgamas e atividades na água (Figura 15).

O componente principal 2 (F2) explicou 10% da variabilidade total da matriz (Figura 15). F2 apresentou uma forte correlação negativa (carga  $\leq -0,65$ ) entre as pressões arteriais sistólica e diastólica e idade, uma boa correlação (carga  $\leq -0,5$ ) com o IMC, que se correlacionou positivamente com o nível de escolaridade dos sujeitos. Como esperado, o aumento da idade esteve intimamente ligado ao aumento da pressão arterial nessa população.

A associação das variáveis entre esses dois componentes principais sugere que, com a melhora de um indicador socioeconômico, como o de Educação, uma redução geral no conteúdo de elementos químicos na urina, a pressão arterial e o IMC são observados. Da mesma forma, outro estudo observou que famílias economicamente pobres tendem a maior exposição ao Pb e ao Ni devido a alimentação (ARCEGA-CABRERA; FARGHER, 2016). No entanto, um aumento em Cd e As no corpo foi observado em famílias que são capazes de comprar carnes brancas e cigarros (ARCEGA-CABRERA; FARGHER, 2016).

**Figura 15.** Componente principal 1 x componente principal 2

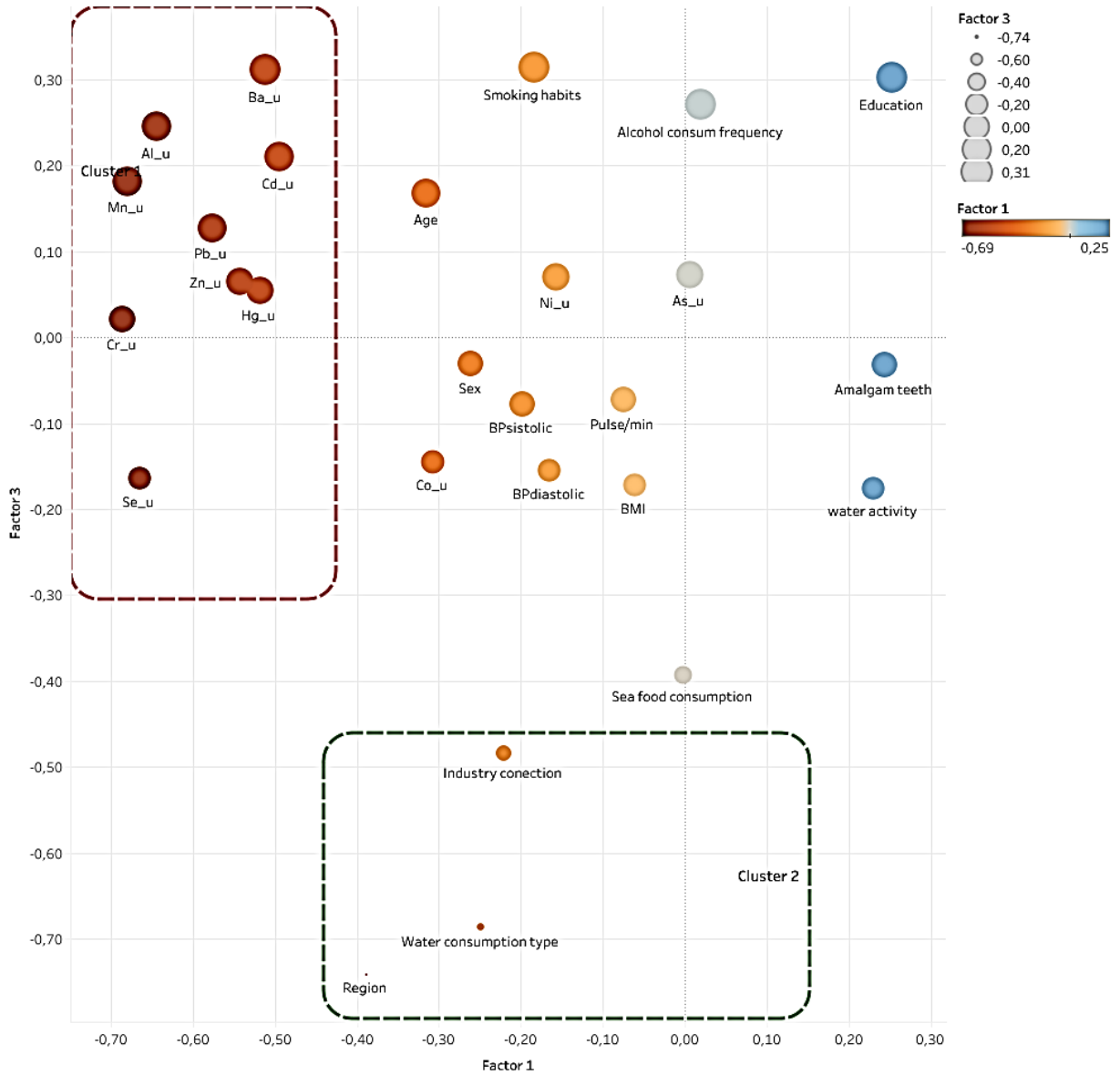


O componente principal 3 (F3) explicou aproximadamente 8% da variabilidade da matriz (Figura 16). F3 apresentou uma forte correlação negativa (carga  $<-0,65$ ) entre a região estudada, o tipo de consumo de água e uma boa correlação negativa ( $<-0,45$ ) com a conexão da indústria. Esta associação foi fracamente correlacionada (carga  $> 0,2$ ) com Cd, Al e Ba na urina, educação e hábitos tabágicos. Grupos com excesso de peso e obesos são mais desfavorecidos nas desigualdades socioeconômicas, caracterizadas principalmente por baixos rendimentos e educação dos pais (STUART; PANICO, 2016).

Ao observar o gráfico de casos de F1xF3, observou-se algum grau de discriminação regional relacionado ao conteúdo elementar nas amostras de urina (Figura 17). Todas as regiões têm indivíduos localizados no quadrante 1 e 2 com menor concentração elementar na urina. No entanto, a Região 1 apresenta uma menor dispersão de valores do que a Região 4. Mais indivíduos com maior conteúdo elementar na urina são originados na região 4, do que em outros. A ordem é seguida pela região 3, 2 e 1.

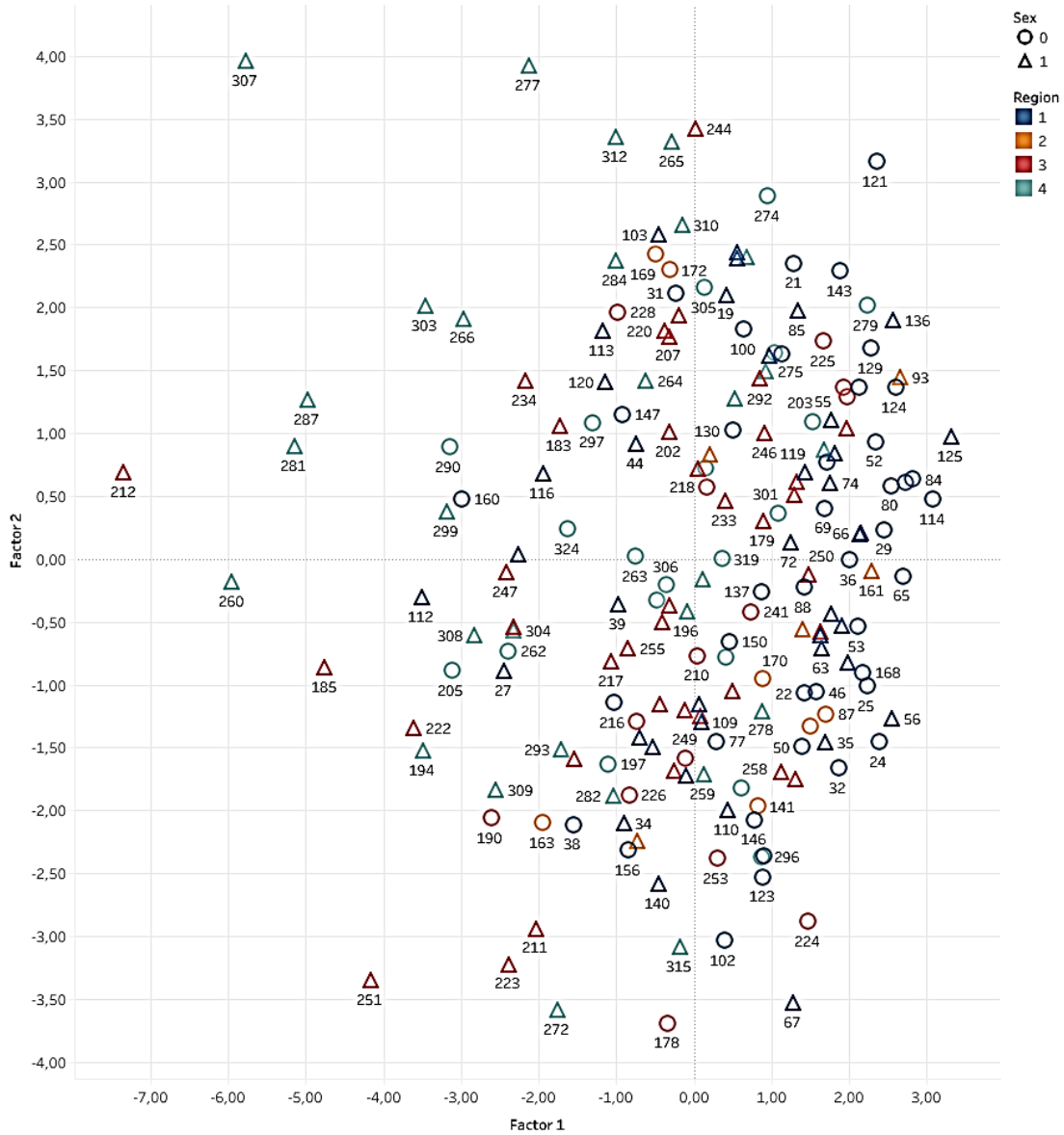
**Figura 16.** Componente principal 1 x componente principal 3.

F1XF3

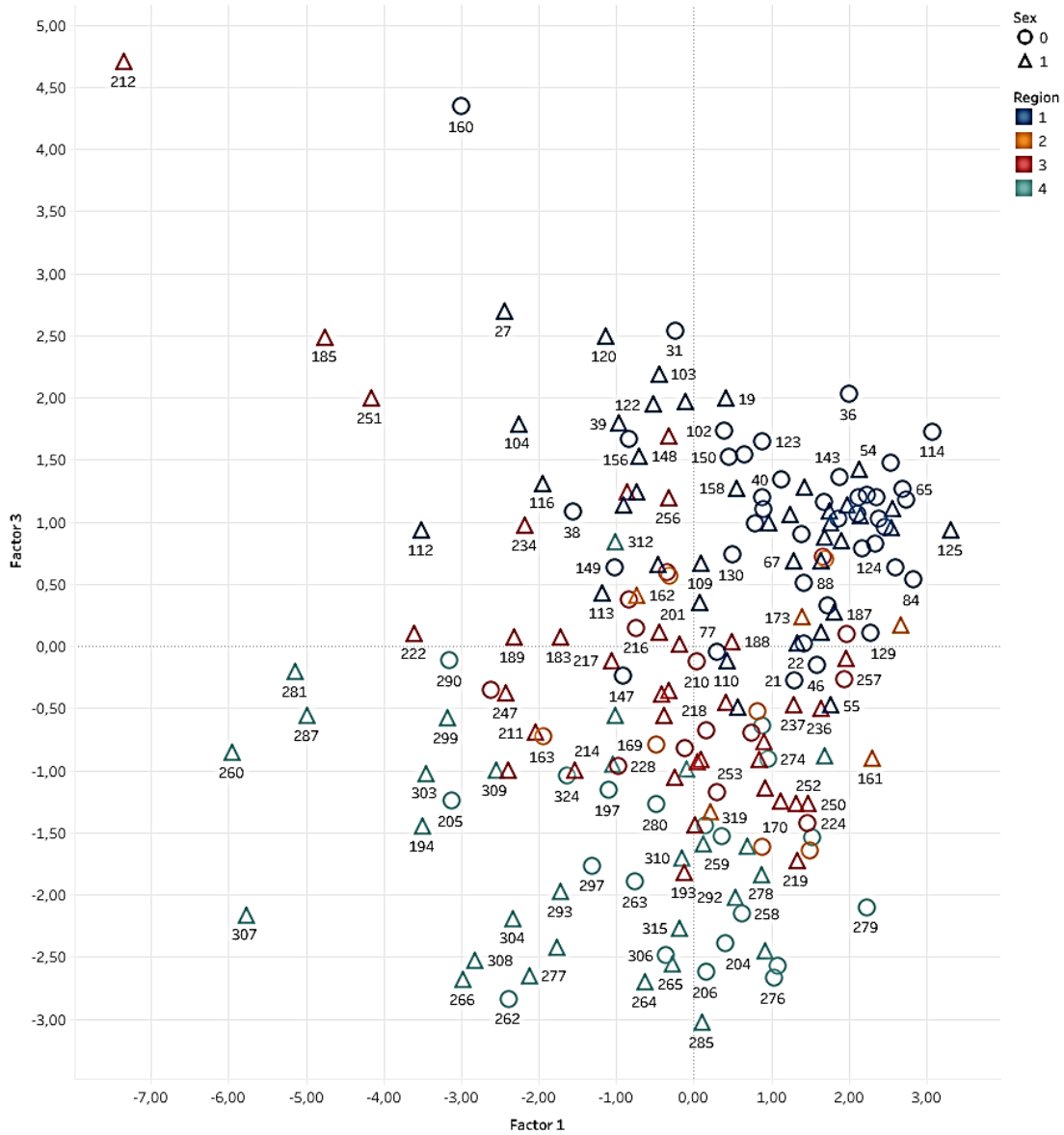




**Figura 17.** Dispersão dos valores por região e sexo (componente principal 1 x componente principal 2).  
CasesF1xF2



**Figura 18.** Dispersão dos valores por região e sexo (componente principal 1 x componente principal 2).  
CasesF1XF3



Este estudo mostra uma mistura complexa de treze fatores (região, tipo de consumo de água, consumo de frutos de mar, gênero, tabagismo, escolaridade, número de restaurações de amálgamas, atividades aquáticas, pressão arterial sistólica e diastólica, idade, IMC e conexão industrial) influenciando a carga corporal dos elementos químicos. Da mesma forma, estilos de vida, regiões geográficas e organização social oferecem uma série de rotas de exposição a elementos químicos, destacando a importância de também fazer análises univariadas (ARCEGA-CABRERA; FARGHER, 2016).

Embora o sangue e a urina sejam biomarcadores recomendados para avaliar exposição aos elementos químicos, eles não nos fornecem informações retrospectivas. Sendo assim, no próximo capítulo falaremos das determinações de elementos químicos em cabelo, que é um biomarcador importante e que poderia nos fornecer informações temporais de exposição aos elementos químicos antes, durante e após o rompimento da barragem “Fundão”, já que esse é o primeiro estudo que avaliou a exposição aos elementos químicos de indivíduos do Espírito Santo.

#### *4.2.2. Biomonitoramento da exposição passada: determinação de elementos químicos em comprimentos de cabelo*

Em estudos transversais os dados são coletados apenas uma vez e múltiplos desfechos podem ser estudados para avaliar a exposição dos participantes, assim, este tipo de estudo é relativamente barato, diferente dos estudos observacionais (coorte e caso controle) onde é feita referência à exposição e o resultado da exposição (MANN, 2003). O problema mais importante dos estudos transversais é diferenciar causa e efeito (MANN, 2003).

O cabelo oferece várias vantagens sobre estudos transversais devido ao seu potencial para reconstruir retrospectivamente exposições ao longo de períodos sequenciais de meses a anos, dependendo do comprimento de cabelo (JURSA; STEIN; SMITH, 2018). Dessa forma, utilizamos amostras de cabelo para obter informações retrospectivas da concentração dos elementos químicos antes, durante e após o desastre em indivíduos que foram atingidos pelo rompimento da barragem “Fundão”.

Os parâmetros analíticos (linearidade, limite de detecção e quantificação e coeficiente de variação) e os isótopos para determinação de As, Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn Ni, Pb, Se e Zn em cabelo estão representados na Tabela 11.

**Tabela 12.** Figuras de mérito analíticas para determinação quantitativa de elementos químicos em cabelo.

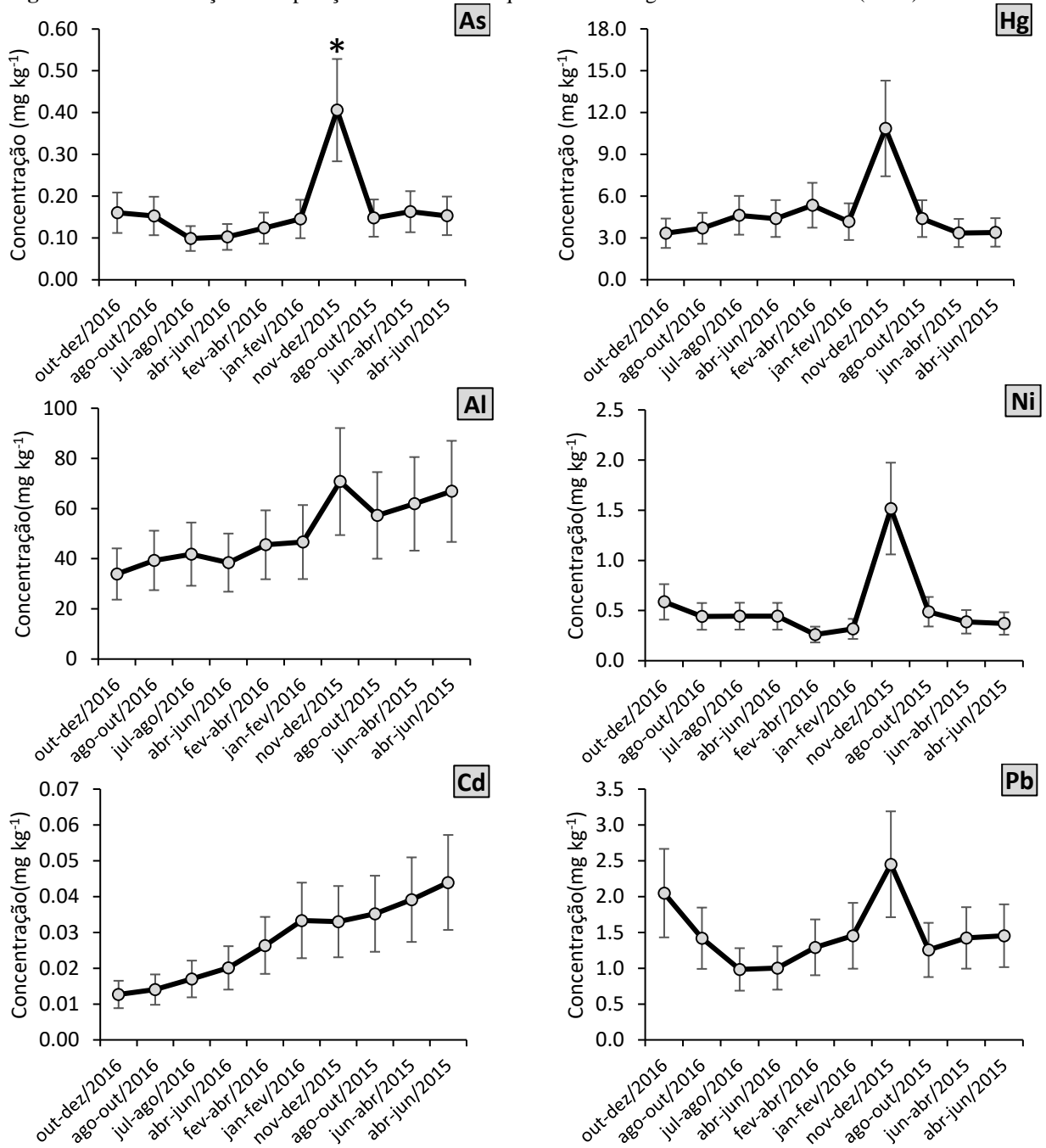
| Elemento                                | LD     | LQ      | CV   | Linearidade |
|---|--------|---------|------|-------------|
| <sup>75</sup> As (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,0031 | 0,0103  | 2,8  | 0,9997      |
| <sup>27</sup> Al (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,7192 | 2,3975  | 1,2  | 0,9992      |
| <sup>43</sup> Ca (µg L <sup>-1</sup> )  | 7,8135 | 26,0450 | 2,4  | 0,9997      |
| <sup>111</sup> Cd (µg L <sup>-1</sup> ) | 0,0006 | 0,0021  | 14,8 | 0,9993      |
| <sup>59</sup> Co (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,0009 | 0,0029  | 2,8  | 0,9998      |
| <sup>52</sup> Cr (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,1936 | 0,6453  | 1,7  | 0,9998      |
| <sup>65</sup> Cu (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,0218 | 0,0727  | 7,5  | 0,9995      |
| <sup>57</sup> Fe (µg L <sup>-1</sup> )  | 2,2614 | 7,5381  | 2,1  | 0,9993      |
| <sup>202</sup> Hg (µg L <sup>-1</sup> ) | 0,0013 | 0,0042  | 10,3 | 0,9990      |
| <sup>24</sup> Mg (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,6967 | 2,3224  | 1,4  | 0,9999      |
| <sup>55</sup> Mn (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,0139 | 0,0463  | 1,1  | 0,9995      |
| <sup>60</sup> Ni (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,0145 | 0,0484  | 2,6  | 0,9992      |
| <sup>208</sup> Pb (µg L <sup>-1</sup> ) | 0,0058 | 0,0192  | 1,4  | 0,9987      |
| <sup>82</sup> Se (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,0367 | 0,1223  | 14,3 | 0,9997      |
| <sup>66</sup> Zn (µg L <sup>-1</sup> )  | 1,3221 | 4,4071  | 6,7  | 0,9993      |

O controle de qualidade das análises de cabelo foi feito pela análise do material de referência de cabelo IAEA-085 adquirido da Agência Internacional de Energia Atômica. Os valores encontrados estiveram em bom acordo com os valores-alvo (teste *t* 95%). As recuperações variaram entre 90-110% para todas os elementos químicos. A faixa linear de trabalho para cromo, manganês, cobalto, níquel, arsênio, selênio, prata, cádmio, chumbo e urânio foi 0,5 -50 ng g<sup>-1</sup>, para alumínio, ferro, cobre e zinco foi de 0,5-300 ng g<sup>-1</sup>.

Dos 315 indivíduos que concordaram em participar do estudo, um total de 189 indivíduos, de ambos os sexos, concordaram em participar das coletas de mechas de cabelo.

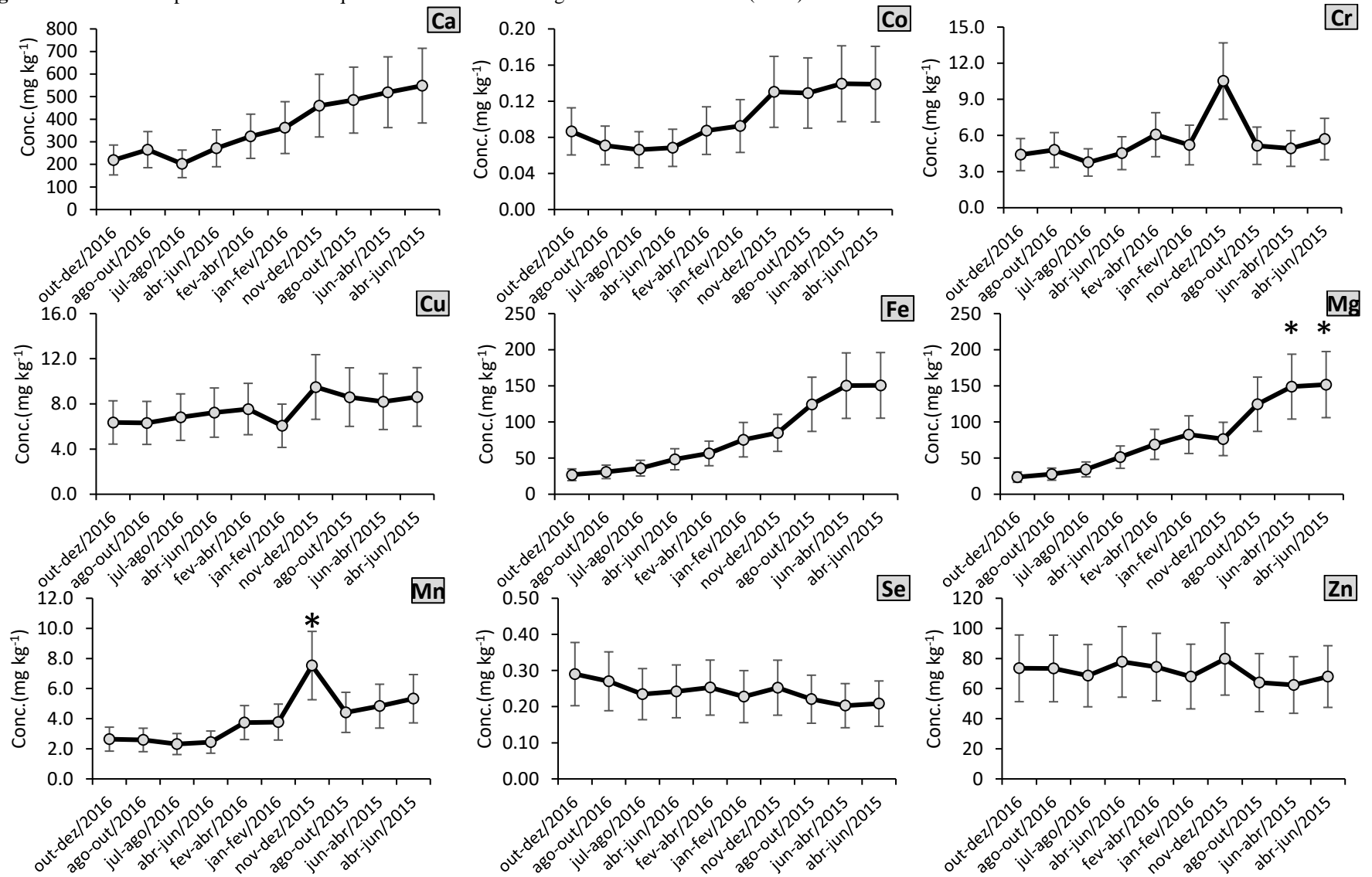
Antes de realizar a digestão das amostras de cabelo foi feito um estudo piloto com 11 mechas de cabelo escolhidos aleatoriamente para avaliar a diferença estatística entre os segmentos de cabelo (Figura 18 e 19). As análises temporais das mechas de cabelo para avaliação temporal da exposição aos elementos químicos foram feitas em mechas de cabelo com comprimento > 20 cm.

**Figura 19.** Determinação da exposição aos elementos químicos ao longo da mecha de cabelo (n=11).



\*: diferenças significativas entre as concentrações de elementos nos segmentos do cabelo ( $P < 0,05$ )

Figura 20. Análise temporal de elementos químicos essenciais ao longo da mecha de cabelo (n=11)



\*: diferenças significativas entre as concentrações de elementos nos segmentos do cabelo ( $P < 0,05$ ).

Podemos observar na Figura 18 um pico de concentração de As no centímetro de cabelo correspondente a época do rompimento da barragem “Fundão”, estatisticamente diferente ( $P < 0,01$ ) dos outros meses antes e pós rompimento da barragem. Observamos esse pico também para Hg, Al, Ni, Pb, Mn e Cr (Figura 18 e 19).

A avaliação da concentração de elementos químicos ao longo dos segmentos de cabelo foi avaliada em vários estudos como biomarcador de exposição para arsênio, cádmio, chumbo, mercúrio, magnésio, cálcio, manganês, ferro, cobalto, cobre, zinco, selenio e molibdenio (JURSA; STEIN; SMITH, 2018; SAKAMOTO et al., 2016; SKRÖDER et al., 2017; WYATT et al., 2017). Semelhante ao nosso estudo, o aumento nas concentrações de elementos químicos (Mn, Pb, Cd) ao longo dos segmentos de cabelo da cabeça para a ponta de cabelo foi observada em indivíduos de regiões com elevada atividade industrial (principalmente refinaria de ferromanganês) (JURSA; STEIN; SMITH, 2018), e fortes associações de As e Se no cabelo com suas respectivas concentrações em eritrócitos e urina foram observadas em crianças de regiões com altas concentrações de As na água em Bangladesh (SKRÖDER et al., 2017). Além disso, o cabelo se mostrou um importante biomarcador de exposição ao As e Se em indivíduos que consomem água e alimentos contaminados (SKRÖDER et al., 2017).

Desta forma, a elevação na concentração de elementos químicos no cabelo da população que vive nas proximidades da foz do Rio Doce pode estar relacionada aos elementos presentes em altas concentrações no rejeito da barragem “Fundão” (BRAGA et al., 2017; VALERIANO et al., 2019) e que possivelmente foram incorporadas em águas, organismos bentônicos e alimentos que foram atingidas pelo rejeito em novembro de 2015 (COPPO et al., 2018; CORDEIRO et al., 2019; DOS REIS et al., 2019; FONGARO et al., 2019; GOMES et al., 2019, 2017; HATJE et al., 2017).

As concentrações dos elementos químicos nos mostra um perfil de exposição semelhante ao observado em populações que vivem em áreas de mineração e possivelmente estão expostas de uma forma crônica aos elementos químicos (VARRICA et al., 2014). Varrica e colaboradores observaram em crianças que vivem próximas a minas abandonadas na Itália, altas concentrações de Ag, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb, Rb, Sb, U, V e Zn em cabelo quando comparadas com as concentrações observadas fora da região de mineração (VARRICA et al., 2014). Além disso, eles observaram através de estatística multivariada que o perfil elementar no couro cabeludo humano é influenciado por fatores ambientais locais, tais como a contaminação de água corrente, sedimentos e solos por elementos químicos e metalóides.

O cabelo é um ótimo biomarcador para As, Se e Mn (EASTMAN et al., 2013; RAAB; FELDMANN, 2005; SKRÖDER et al., 2017). Apesar da fraca correlação de As no cabelo x sangue no presente estudo, o cabelo se mostrou um bom biomarcador de alterações significativas da concentração de elementos químicos no organismo, que também foi observado em outros estudos (GELLEIN et al., 2008; VLADIMÍR, 1995). Outro estudo também observou um pico de concentração de As (chegando a  $57 \text{ mg kg}^{-1}$ ) no segmento do cabelo correspondente a um período em que havia suspeita de envenenamento em uma mulher com As na urina de  $2000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  (STENEHJEM et al., 2007). O uso de cabelo como biomarcador na avaliação retrospectiva da exposição parece ser promissor para elementos traço, principalmente quando ocorrem alterações significativas no ambiente e nas fontes de exposição (inalação, ingestão e via dérmica) (GELLEIN et al., 2008; VLADIMÍR, 1995). Além disso, quando são constatados elevações nas concentrações dos elementos químicos no cabelo, outros materiais biológicos (sangue e urina) podem ser utilizados para complementar a análise epidemiológica (VLADIMÍR, 1995).

Em relação aos elementos essenciais na análise dos 10 segmentos do cabelo, Ca, Co, Fe e Mg tiveram um perfil de decaimento das concentrações do couro cabeludo para a ponta de cabelo no presente estudo. Isso pode ser atribuído a alteração na qualidade e consumo de alimentos marinhos (LEONARDO et al., 2017) e água (GELLEIN et al., 2008). Além disso, foi visto que quanto mais antigo o segmento de cabelo maior é a contaminação exógena de alguns elementos químicos devido ao maior contato com o ambiente externo, em comparação com indivíduos que vivem em ambientes com menor carga de elementos químicos (JURSA; STEIN; SMITH, 2018; SKRÖDER et al., 2017). De forma geral, para alguns elementos químicos sugere-se que os segmentos capilares proximais refletem a concentração endógena e segmentos distais refletem tanto a concentrações endógena quanto uma pequena parcela da concentração exógena (JURSA; STEIN; SMITH, 2018). Essas diferenças são menos pronunciadas em indivíduos da mesma região (JURSA; STEIN; SMITH, 2018).

As análises de segmentos de cabelo é um desafio para a pesquisa devido a fatores inerentes ao indivíduo (sexo, idade, etnia, origem geográfica, dieta, uso de diferentes shampoo), características de cabelo (cor, densidade, fator de crescimento, ondulações, tratamentos químicos, shampoo e contaminação externa) e variações sazonais que dificultam o estabelecimento de valores de referência (DOREA, 2003; GELLEIN et al., 2008; MIEKELEY; DIAS CARNEIRO; PORTO DA SILVEIRA, 1998; SAKAMOTO et al., 2016). Estudo realizado por Wyatt et al. mostraram



que não há variação nas concentrações de mercúrio e arsênio ao longo dos segmentos de cabelos coletados de populações do Peru (WYATT et al., 2017).

Nas tabelas 12 e 13 estão apresentados os valores dos elementos químicos essenciais e tóxicos nos segmentos de cabelo 0-2 cm (equivalente a exposição um mês antes da coleta) e 15-17 cm (equivalente a exposição na época do desastre). Foram excluídos dos cálculos estatísticos as amostras de cabelo com tintura, luzes, tonalizante, alisamento e selante, totalizando 44 amostras.

**Tabela 13.** Concentração de elementos químicos tóxicos (mg kg<sup>-1</sup>) nos centímetros de cabelo 0-2 equivalente a dez/2016-fev/2017 (n=44) e 15-17 (n=44) equivalente a out/2015-dez/2015, na população de Regência, Povoação e Campo Grande.

|                                       | As          | Al          | Cd           | Hg          | Ni           | Pb          | Estado                         | Referência             |
|---------------------------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------------------------|------------------------|
| Segmento 0-2 cm (Dez/2016-Fev/2017)   |             |             |              |             |              |             |                                |                        |
| P5                                    | 0,04        | 8,7         | <LQ          | 0,07        | 0,07         | 0,09        | Espírito Santo                 |                        |
| P25                                   | 0,06        | 19,3        | 0,01         | 0,17        | 0,17         | 0,30        | Espírito Santo                 |                        |
| <b>Mediana</b>                        | <b>0,09</b> | <b>38,1</b> | <b>0,01</b>  | <b>0,32</b> | <b>0,36</b>  | <b>0,54</b> | Espírito Santo                 |                        |
| P75                                   | 0,17        | 77          | 0,03         | 0,57        | 0,63         | 1,3         | Espírito Santo                 |                        |
| P95                                   | 0,38        | 179         | 0,37         | 1,5         | 5,3          | 7,1         | Espírito Santo                 |                        |
| Segmento 15-17 cm (Out/2015-Dez/2015) |             |             |              |             |              |             |                                |                        |
| P5                                    | 0,02        | 24,7        | 0,01         | 0,10        | 0,22         | 0,16        | Espírito Santo                 |                        |
| P25                                   | 0,05        | 42,2        | 0,03         | 0,22        | 0,37         | 0,72        | Espírito Santo                 |                        |
| <b>Mediana</b>                        | <b>0,09</b> | <b>62*</b>  | <b>0,07*</b> | <b>0,29</b> | <b>0,87*</b> | <b>1,3*</b> | Espírito Santo                 |                        |
| P75                                   | 0,19        | 126         | 0,18         | 0,60        | 2,7          | 3,3         | Espírito Santo                 |                        |
| P95                                   | 0,79        | 568         | 2,0          | 2,0         | 14,2         | 48,2        | Espírito Santo                 |                        |
|                                       | 0,15        | 14          | 0,3          | 2,3         | 0,6          | 9,3         | Rio de Janeiro                 | Miekeley et al. 1998   |
|                                       | 0,07±0,06   | 8,5±7,3     | 0,17±0,30    | 1,4±1,8     | 0,41±0,55    | 6,4±3,23    | Rio de Janeiro                 | Carneiro et al. 2002   |
|                                       | 0,02–0,15   |             |              | 0,05–0,2    |              | 0,22–12,2   | Rio Grande do Sul              | Nascimento et al. 2015 |
|                                       | 0,04±0,008  | 52±9,0      | 0,28±0,09    | 0,19±0,03   | 0,08±0,008   | 1,5±0,27    | Rio Grande do Sul              | Nascimento et al. 2014 |
| Valores de Referência                 | 0,001-0,017 |             | 0,0001-0,02  | 0,004-0,87  |              | 0,0004-0,75 | Rio Grande do Sul              | Carneiro et al. 2011   |
|                                       |             |             |              |             |              | 0,02–31     | São Paulo, Minas Gerais e Pará | Rodrigues et al. 2008  |
|                                       |             |             |              | 0,04-20,1   |              |             | Rondônia                       | Vieira et al. 2013     |
|                                       | 0,014±0,003 | 8,9±0,89    |              | 3,2±0,39    | 0,16±0,03    |             | Pará                           | Vilhena et al. 2013    |

\*: diferenças significativas entre a concentração dos elementos nos segmentos do cabelo ( $P < 0,05$ ;  $*P < 0,01$ ).

As concentrações de elementos químicos tóxicos no segmento de cabelo 0 - 2 cm, equivalente a concentrações no organismo de dezembro/2016 a fevereiro/2017, variaram de 0,04-0,38 mg kg<sup>-1</sup> (As), 8,7-179 mg kg<sup>-1</sup> (Al), <LQ-0,37 mg kg<sup>-1</sup> (Cd), 0,07-1,5 mg kg<sup>-1</sup> (Hg), 0,07-5,3 mg kg<sup>-1</sup> (Ni) e 0,09-7,1 mg kg<sup>-1</sup> (Pb) (Tabela 8). O segmento de cabelo 15-17cm, equivalente a outubro/2015 a dezembro/2015 (época do desastre), apresentou concentrações de elementos químicos variando de 0,02-0,79 mg kg<sup>-1</sup> (As); 24,7-568 mg kg<sup>-1</sup> (Al); 0,01-2,0 mg kg<sup>-1</sup> (Cd) 0,10-2,0 mg kg<sup>-1</sup> (Hg); 0,22-14,2 mg kg<sup>-1</sup> (Ni) e 0,16-48,2 mg kg<sup>-1</sup> (Pb) (Tabela 8).

Observa-se que no segmento de cabelo de 15-17 cm Al, Cd, Ni e Pb tiveram medianas de 62; 0,07; 0,87 e 1,3 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Estes valores são estaticamente maiores ( $P < 0,01$ ) do que quando comparados ao segmento 0-2cm (38,1; 0,01; 0,36 e 0,54 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente). Foi visto que comunidades localizadas a centenas de quilômetros de uma mineradora possuem concentração de mercúrio no cabelo cronicamente elevadas associados ao consumo de peixe, água e à sazonalidade (WYATT et al., 2017). No entanto, o consumo frequente de algumas frutas (tomate, banana) e grãos (quinoa) foi significativamente associado a reduções de 29-75% no mercúrio capilar (WYATT et al., 2017).

A concentração de Al variou de 8,7 a 179 mg kg<sup>-1</sup> para P5 a P95, ultrapassando as concentrações em outras regiões do Brasil (CARNEIRO et al., 2002; DO NASCIMENTO et al., 2014; MIEKELEY; DIAS CARNEIRO; PORTO DA SILVEIRA, 1998; VILHENA; COSTA; BERREDO, 2013). As concentrações máximas de Al no cabelo neste estudo foram semelhantes as observadas em cabelo de crianças que foram expostas a altas quantidades de Al (0,63 a 6,88 mg) através de imunização com vacinas e dieta enteral (BOHRER et al., 2014). As altas concentrações de Al no cabelo nos sugere que provavelmente as quantidades de Al ingeridas através da água ou dieta foram muito maiores, pois o Al tem baixa absorção pela dieta (LITOV et al., 1989).

Correlação forte ( $r > 0,7$ ;  $P < 0,01$ ) e positiva no cabelo foi observada para alumínio e vários elementos químicos: Al x Ca ( $r = 0,7345$ ), Co ( $r = 0,7176$ ), Cr ( $r = 0,8027$ ), Fe ( $r = 0,7680$ ), Mg ( $r = 0,7754$ ). Além disso, foi observado correlação negativa entre Al x Zn ( $r = -0,5139$ ). Semelhante aos nossos achados, Jursa et al. observou correlações significativas entre elementos químicos no cabelo e sugeriu que provavelmente as fontes de exposição e a interação dos elementos químicos com a queratina de cabelo eram similares (JURSA; STEIN; SMITH, 2018). Correlação forte ( $P < 0,01$ ) também foi observada entre Mg e Ca (0,7918) e Fe x Co (0,7723) e Mg (0,7108) (Tabela 9).

**Tabela 14.** Correlação entre os elementos químicos em estudo no segmento de cabelo 0-2 cm. (n=44).

|    | Al      | Ca             | Cd      | Co             | Cr             | Cu      | Fe             | Hg      | Mg             | Mn             | Ni             | Pb             | Se             | Zn              |
|----|---------|----------------|---------|----------------|----------------|---------|----------------|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| As | 0,6258* | 0,4640*        | 0,3998* | <b>0,6776*</b> | 0,5204*        | 0,4182* | <b>0,6822*</b> | 0,4425* | 0,4769*        | 0,4782*        | 0,3202*        | 0,5142*        | 0,5476*        | -0,2309         |
| Al |         | <b>0,7345*</b> | 0,3112* | <b>0,7176*</b> | <b>0,8027*</b> | 0,4768* | <b>0,7680*</b> | 0,3634* | <b>0,7754*</b> | <b>0,5115*</b> | <b>0,5006*</b> | <b>0,6512*</b> | <b>0,5210*</b> | <b>-0,5139*</b> |
| Ca |         |                | 0,2492  | 0,5433*        | 0,6072*        | 0,3561* | 0,5979*        | 0,2350  | <b>0,7918*</b> | <b>0,6772*</b> | 0,5841*        | 0,5786*        | 0,3423*        | -0,2347         |
| Cd |         |                |         | 0,2829         | 0,3097*        | 0,3785* | 0,2328         | 0,1434  | 0,03304        | 0,1482         | 0,3661*        | 0,5692*        | 0,2722         | -0,2037         |
| Co |         |                |         |                | 0,5552*        | 0,2943  | <b>0,7723*</b> | 0,4285* | 0,6370*        | 0,4240*        | 0,5236*        | 0,4299*        | 0,6103*        | -0,4566*        |
| Cr |         |                |         |                |                | 0,62    | 0,7230         | 0,2817  | 0,6202*        | 0,4037*        | 0,5159*        | <b>0,6846*</b> | 0,5866*        | -0,5096*        |
| Cu |         |                |         |                |                |         | 0,4030*        | -0,0715 | 0,3415*        | 0,2048         | 0,3658*        | 0,5646*        | 0,5066*        | -0,2815         |
| Fe |         |                |         |                |                |         |                | 0,2508  | <b>0,7108*</b> | 0,6051*        | 0,4443*        | 0,4528*        | 0,5697*        | -0,3440*        |
| Hg |         |                |         |                |                |         |                |         | 0,2449         | 0,09090        | -0,03306       | 0,2490         | 0,2174         | -0,1830         |
| Mg |         |                |         |                |                |         |                |         |                | <b>0,6871*</b> | 0,3947*        | 0,4489*        | 0,4057*        | -0,3802*        |
| Mn |         |                |         |                |                |         |                |         |                |                | 0,2350         | 0,3710*        | 0,1319         | -0,1595         |
| Ni |         |                |         |                |                |         |                |         |                |                |                | 0,5298*        | 0,6188*        | -0,1203         |
| Pb |         |                |         |                |                |         |                |         |                |                |                |                | 0,4093*        | -0,3796*        |
| Se |         |                |         |                |                |         |                |         |                |                |                |                |                | -0,1589         |

\*: diferenças significativas entre os elementos químicos no cabelo ( $P < 0,01$ ).

Outro elemento que apresentou concentrações elevadas em comparação com outras regiões do Brasil foi o As, com percentil 95 de 0,79 mg kg<sup>-1</sup>. Nesse estudo a correlação de As no sangue e cabelo não foi significativa. Essa fraca correlação pode estar relacionada as espécies de As, aonde a espécie orgânica é menos excretada pelo cabelo tendo uma fraca correlação com o sangue (RAAB; FELDMANN, 2005), em comparação com forte correlação de arsênio inorgânico no cabelo com ingestão de água e arroz, semelhante a correlação de arsênio na água x sangue (SKRÖDER et al., 2017).

Neste estudo foi observado correlação fraca ( $P < 0,01$ ) para Se ( $r = 0,1656$ ) e Mn ( $r = -0,1860$ ) no cabelo x sangue e não houve correlação significativa para Cd, Pb, Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, ou Zn no cabelo x sangue, o que também é observado em outros estudos (JURSA; STEIN; SMITH, 2018; RODRIGUES et al., 2008; SKRÖDER et al., 2017).

**Tabela 15.** Concentração de elementos químicos essenciais (mg kg<sup>-1</sup>) nos centímetros de cabelo 0-2, equivalente a Dez/2016-fev/2017 (n=44) e 15-17 (n=44) equivalente a Out/2015-dez/2015, na população de Regênciã, Povoação e Campo Grande.

|                                       | Ca          | Co          | Cr         | Cu          | Fe          | Mg          | Mn          | Se          | Zn        | Estado                         | Referencia             |
|---------------------------------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|--------------------------------|------------------------|
| Segmento 0-2 cm (Dez/2016-Fev/2017)   |             |             |            |             |             |             |             |             |           |                                |                        |
| P5                                    | 202         | 0,01        | 1,9        | 4,1         | <LQ         | 14,1        | 0,40        | 0,16        | 13,2      | Espírito Santo                 |                        |
| P25                                   | 301         | 0,02        | 2,4        | 7,4         | 22,7        | 32,8        | 0,84        | 0,27        | 32,5      | Espírito Santo                 |                        |
| <b>Mediana</b>                        | <b>373</b>  | <b>0,06</b> | <b>3,0</b> | <b>9,9</b>  | <b>33,8</b> | <b>59</b>   | <b>1,2</b>  | <b>0,34</b> | <b>90</b> | Espírito Santo                 |                        |
| P75                                   | 752         | 0,15        | 5,4        | 14,5        | 53          | 144         | 2,8         | 0,43        | 134       | Espírito Santo                 |                        |
| P95                                   | 1562        | 0,51        | 7,6        | 27,5        | 184         | 294         | 9,2         | 0,62        | 191       | Espírito Santo                 |                        |
| Segmento 15-17 cm (Out/2015-Dez/2015) |             |             |            |             |             |             |             |             |           |                                |                        |
| P5                                    | 344         | 0,01        | 2,0        | 4,0         | 11,7        | 22,4        | 1,5         | 0,09        | 8,0       | Espírito Santo                 |                        |
| P25                                   | 561         | 0,04        | 2,5        | 8,0         | 35,4        | 79          | 3,6         | 0,25        | 28,8      | Espírito Santo                 |                        |
| <b>Mediana</b>                        | <b>990*</b> | <b>0,11</b> | <b>3,2</b> | <b>13,1</b> | <b>55*</b>  | <b>173*</b> | <b>5,0*</b> | <b>0,34</b> | <b>65</b> | Espírito Santo                 |                        |
| P75                                   | 1498        | 0,22        | 5,8        | 16,7        | 107         | 351         | 11,7        | 0,40        | 127       | Espírito Santo                 |                        |
| P95                                   | 5774        | 3,1         | 16,4       | 227         | 1067        | 1236        | 90          | 4,0         | 351       | Espírito Santo                 |                        |
|                                       | 190-684     | 0,003-0,03  | 0,3        | 10,0-32,0   | 7,0-18,0    | 13,0-73     | 0,15-1,2    | 0,8-1,5     | 140-239   | Rio de Janeiro                 | Miekeley et al. 1998   |
|                                       | 395±268     | 0,02±0,03   |            | 22,6±15,6   | 12,1±5,7    | 36,9±35,9   | 0,62±0,76   |             | 189±53    | Rio de Janeiro                 | Carneiro et al. 2002   |
| Valores de Referência                 |             | 0,06±0,01   |            | 12,9±2,50   |             |             |             | 0,65±0,05   |           | Rio Grande do Sul              | Nascimento et al. 2014 |
|                                       |             |             | 0,25-0,94  |             | 6,8-57      |             | 0,09-11,5   |             |           | Rio Grande do Sul              | Nascimento et al. 2015 |
|                                       |             | 0,0001-0,03 |            |             |             |             | 0,0009-1,3  | 0,004-0,3   |           | Rio Grande do Sul              | Carneiro et al. 2011   |
|                                       |             |             |            | 0,02-37,6   |             |             | 0,05-6,7    |             |           | São Paulo, Minas Gerais e Pará | Rodrigues et al. 2008  |
|                                       |             | 0,08±0,09   | 0,25±0,35  | 13,2±4,6    |             |             | 0,40±0,13   |             | 189±1,2   | Pará                           | Vilhena et al. 2013    |

\*: diferenças significativas entre as concentrações de elementos nos segmentos do cabelo ( $P < 0,05$ ;  $P < 0,01$ ).

As concentrações dos elementos essenciais no segmento de cabelo 0-2 cm (dezembro/2016 a fevereiro/2017) variaram de 202-1562; 0,01-0,51; 1,9-7,6; 4,1-27,5; <LQ-184; 14,1-184; 14,1-294; 0,40-9,2; 0,16-0,62 e 13,2-191 mg kg<sup>-1</sup>, para Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Se e Zn, respectivamente. O segmento de cabelo 15-17cm (época do desastre) apresentou concentrações de elementos químicos variando de 344-5774; 0,01-3,1; 2,0-16,45; 4,0-227; 11,7-1067; 22,4-79; 1,5-90; 0,09-4,0 e 8,0-351 mg kg<sup>-1</sup> para Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Se e Zn, respectivamente.

Dessa forma, observamos que Ca, Co, Fe e Mg tiveram um perfil de decaimento das concentrações do couro cabeludo para a ponta de cabelo e isso pode ser devido a alteração da dieta. Concordando com nossos achados, Fang et al. mostra que os elementos químicos Cr, Cu, Pb, Zn, As, and Fe no cabelo são altamente relacionados com as características do ambiente e da população (FANG et al., 2019).

Neste estudo o cabelo foi um importante biomarcador de exposição aos elementos químicos: As, Al, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb e Se, para avaliar:

- 1- Exposição anterior ao rompimento da barragem “Fundão” (primeiro estudo que avaliou a exposição aos elementos químicos na população do Espírito Santo atingida pela lama da barragem “Fundão”);
- 2- Exposição no momento em que a lama chegou na foz do Rio Doce (englobando os 2 primeiros meses de exposição aguda);
- 3- Exposição posterior ao rompimento da barragem “Fundão” (exposição crônica aos elementos químicos devido a ingestão de água e alimentos possivelmente contaminados).

#### *4.2.3. Determinação de elementos químicos em água para consumo humano*

As principais vias de entrada de elementos químicos essenciais e tóxicos no nosso organismo são a inalação e ingestão. Em relação a ingestão, a água contribui muito na entrada dessas substâncias no nosso corpo. A água é essencial para a vida, e deve ser adequada, segura, acessível e disponível a todos. É um direito humano básico e componente efetivo para política de proteção à saúde. Além de ser necessária para beber, a água segura é necessária para vários procedimentos domésticos como no preparo de alimentos e higiene pessoal (WHO, 2017).

Existem poucos constituintes químicos na água que podem levar a problemas de saúde resultantes de uma única exposição, exceto através da contaminação acidental maciça de um abastecimento de água de beber, que pode levar a um gosto, odor e aparência tornando-a imprópria para o consumo. Em situações em que a exposição a curto prazo não acarreta em problemas de saúde, muitas vezes é mais eficaz concentrar os recursos disponíveis em ações corretivas na busca e eliminação da fonte de contaminação, em vez da instalação de tratamento caro de água de beber para a remoção de constituintes químicos (WHO, 2017).

Sabendo da importância da qualidade da água na saúde do ser humano, neste estudo foram coletadas águas utilizadas para o consumo. Cada participante deste estudo entregou no dia seguinte da coleta das amostras clínicas os tubos contendo os tipos de água utilizados. Os parâmetros analíticos (linearidade e o limite de detecção e quantificação) e os isótopos para determinação de Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd e Pb em água estão representados na Tabela 15.



**Tabela 16.** Figuras de mérito analíticas para determinação quantitativa de elementos químicos em água.

| Elemento                                | LD    | LQ    | CV   | Linearidade |
|---|-------|-------|------|-------------|
| <sup>27</sup> Al (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,153 | 0,511 | 9,1  | 0,998       |
| <sup>52</sup> Cr (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,017 | 0,055 | 14,0 | 0,999       |
| <sup>55</sup> Mn (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,021 | 0,069 | 10,9 | 0,999       |
| <sup>56</sup> Fe (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,096 | 0,320 | 3,2  | 0,999       |
| <sup>59</sup> Co (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,018 | 0,059 | 15,1 | 0,999       |
| <sup>60</sup> Ni (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,020 | 0,066 | 11,0 | 0,999       |
| <sup>63</sup> Cu (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,045 | 0,148 | 14,4 | 1,000       |
| <sup>66</sup> Zn (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,197 | 0,658 | 7,3  | 1,000       |
| <sup>75</sup> As (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,063 | 0,209 | 13,8 | 0,999       |
| <sup>78</sup> Se (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,080 | 0,265 | 10,0 | 0,997       |
| <sup>111</sup> Cd (µg L <sup>-1</sup> ) | 0,032 | 0,107 | 14,7 | 0,999       |
| <sup>208</sup> Pb (µg L <sup>-1</sup> ) | 0,004 | 0,013 | 7,8  | 0,998       |

As águas coletadas neste estudo foram divididas em 2 grupos: a) grupo 1- água de beber e b) grupo 2- água utilizada para lavar e preparar os alimentos, lavar louça, tomar banho, escovar os dentes entre outras atividades. Este último tipo de água também é utilizado para beber pelos participantes do estudo. A hipótese inicial do presente estudo foi de que as águas do grupo 1 e 2 poderiam ter sido afetadas pelos rejeitos de minério de ferro da barragem rompida. A explicação para isto está no fato de que a água da torneira nos municípios de Linhares vem do rio Pequeno, elo de ligação da Lagoa Juparanã com o Rio Doce (PREFEITURA DE LINHARES, 2019) e também devido a perfuração de poços artesianos após o rompimento da barragem a fim de obter águas subterrâneas, e sua relação com águas de superfície (SOPHOCLEOUS, 2002) (SOPHOCLEOUS, 2002) e água do oceano (WERNER; SIMMONS, 2009). A grande quantidade de material sedimentado nas margens dos rios atingidos acarretou um processo contínuo de carreamento e deposição de sedimentos nos cursos d'água, problemas de abastecimento de água para produção, consumo humano e animal (BRASIL, 2015b).

Sendo assim, amostras de água coletadas das próprias residências dos participantes de Regência, Povoação e Campo Grande foram analisadas e os resultados estão representados nas tabelas 16 e 17. As tabelas apresentam a média geométrica, valor mínimo e máximo e os percentis 50 e 95 dos elementos químicos Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd e Pb de água. Além disso, a tabela nos traz o valor máximo permitido de elementos químicos (VMP) estabelecida pela portaria n. 2914 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011) e pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005), para água potável destinada ao consumo humano.

**Tabela 17.** Concentração total de elementos químicos em  $\mu\text{g L}^{-1}$  em águas do grupo 1 em Regência (incluindo Areal e Entre Rios, povoados de Regência), Povoação, Campo Grande.

|                             | Al                     | Cr                    | Mn                     | Fe                     | Co                    | Ni                    | Cu                      | Zn                      |
|-----------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>Regência (n= 124)</b>    |                        |                       |                        |                        |                       |                       |                         |                         |
| MG                          | 12,1                   | 0,21                  | 15,6                   | 5,8                    | 0,34                  | 0,62                  | 1,7                     | 28,6                    |
| Mínimo                      | <LQ                    | <LQ                   | 0,19                   | 0,39                   | <LQ                   | <LQ                   | <LQ                     | 0,80                    |
| Máximo                      | 148                    | 3,5                   | 96                     | 255                    | 10,1                  | 19,9                  | 77                      | 1931                    |
| P50                         | 12,6                   | 0,21                  | 22,0                   | 4,3                    | 0,16                  | 0,46                  | 1,8                     | 24,1                    |
| P95                         | 51                     | 1,6                   | 83                     | 55                     | 6,4                   | 7,5                   | 25,0                    | 345                     |
| <b>Areal (n=9)</b>          |                        |                       |                        |                        |                       |                       |                         |                         |
| MG                          | 12,4                   | 2,0                   | 3,6                    | 13,3                   | 2,2                   | 1,8                   | 0,46                    | 30,0                    |
| Mínimo                      | 3,7                    | 0,63                  | 1,1                    | 2,1                    | 0,14                  | 0,14                  | <LQ                     | 5,3                     |
| Máximo                      | 38,3                   | 6,0                   | 16,8                   | 94                     | 7,4                   | 10,2                  | 2,5                     | 135                     |
| P50                         | 10,7                   | 3,3                   | 2,8                    | 9,8                    | 4,1                   | 2,1                   | 0,87                    | 32,9                    |
| P95                         | 35,6                   | 5,7                   | 13,5                   | 85                     | 7,4                   | 8,6                   | 2,2                     | 110,4                   |
| <b>Entre Rios (n=13)</b>    |                        |                       |                        |                        |                       |                       |                         |                         |
| MG                          | 23,8                   | 0,15                  | 3,3                    | 9,6                    | 1,2                   | 1,2                   | 0,58                    | 22,2                    |
| Mínimo                      | 8,7                    | <LQ                   | 0,63                   | 3,3                    | 0,09                  | 0,09                  | <LQ                     | 4,4                     |
| Máximo                      | 167                    | 1,4                   | 55                     | 106                    | 7,2                   | 5,3                   | 8,6                     | 66                      |
| P50                         | 24,4                   | 0,14                  | 2,8                    | 7,5                    | 0,94                  | 1,1                   | 0,35                    | 30,7                    |
| P95                         | 97                     | 1,1                   | 27,3                   | 75                     | 7,0                   | 4,7                   | 7,4                     | 60                      |
| <b>Povoação (n=49)</b>      |                        |                       |                        |                        |                       |                       |                         |                         |
| MG                          | 15,4                   | 0,34                  | 7,1                    | 5,6                    | 0,48                  | 1,4                   | 3,6                     | 35,2                    |
| Mínimo                      | <LQ                    | <LQ                   | 0,48                   | <LQ                    | <LQ                   | 0,08                  | <LQ                     | 3,7                     |
| Máximo                      | 136                    | 1,7                   | 34,0                   | 263                    | 7,9                   | 73                    | 138                     | 869                     |
| P50                         | 32,2                   | 0,39                  | 8,8                    | 5,8                    | 0,22                  | 1,5                   | 4,6                     | 34,3                    |
| P95                         | 119                    | 1,1                   | 25,9                   | 27,3                   | 7,3                   | 19,8                  | 29,6                    | 223                     |
| <b>Campo Grande (n= 48)</b> |                        |                       |                        |                        |                       |                       |                         |                         |
| MG                          | 17,3                   | 0,28                  | 4,7                    | 99                     | 0,13                  | 0,53                  | 4,0                     | 9,3                     |
| Mínimo                      | 2,6                    | 0,07                  | 0,44                   | 4,5                    | <LQ                   | 0,09                  | <LQ                     | 4,2                     |
| Máximo                      | 128                    | 1,7                   | 56                     | 836                    | 3,3                   | 15,4                  | 44,8                    | 301                     |
| P50                         | 16,2                   | 0,32                  | 5,6                    | 124                    | 0,13                  | 0,39                  | 6,0                     | 5,7                     |
| P95                         | 85                     | 0,64                  | 29,5                   | 643                    | 1,3                   | 4,3                   | 12,9                    | 215                     |
| <b>VMP</b>                  | <b>200<sup>1</sup></b> | <b>50<sup>1</sup></b> | <b>100<sup>1</sup></b> | <b>300<sup>1</sup></b> | <b>50<sup>2</sup></b> | <b>70<sup>1</sup></b> | <b>2000<sup>1</sup></b> | <b>5000<sup>1</sup></b> |

<LD: menor que o limite de detecção. Valor máximo permitido (VMP) de elementos químicos estabelecida pela <sup>1</sup> portaria n. 2914 do Ministério da Saúde (2011) e <sup>2</sup> CONAMA n.357

**Tabela 18.** Concentração total de elementos químicos em  $\mu\text{g L}^{-1}$  em águas do grupo 2 em Regência (incluindo Areal e Entre Rios, povoados de Regência), Povoação, Campo Grande.

|                             | Al                     | Cr                    | Mn                     | Fe                     | Co                    | Ni                    | Cu                      | Zn                      |
|-----------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>Regência (n= 142)</b>    |                        |                       |                        |                        |                       |                       |                         |                         |
| MG                          | 6,3                    | 0,31                  | 10,6                   | 17,0                   | 0,22                  | 0,59                  | 3,1                     | 32,8                    |
| Mínimo                      | <LQ                    | <LQ                   | <LQ                    | 1,1                    | <LQ                   | <LQ                   | <LQ                     | 1,6                     |
| Máximo                      | 83                     | 28,1                  | 4924                   | 4052                   | 11,9                  | 124                   | 264                     | 8375                    |
| P50                         | 7,0                    | 0,33                  | 6,5                    | 10,5                   | 0,17                  | 0,56                  | 2,7                     | 26,2                    |
| P95                         | 30,3                   | 3,0                   | 513                    | 1202                   | 3,7                   | 12,2                  | 80                      | 292                     |
| <b>Areal (n=11)</b>         |                        |                       |                        |                        |                       |                       |                         |                         |
| MG                          | 32,8                   | 0,85                  | 10,5                   | 108,5                  | 0,58                  | 0,48                  | 0,52                    | 18,9                    |
| Mínimo                      | 5,0                    | <LQ                   | 0,93                   | 9,0                    | 0,23                  | <LQ                   | <LQ                     | 6,7                     |
| Máximo                      | 233                    | 3,7                   | 38,7                   | 3853                   | 0,95                  | 2,6                   | 14,8                    | 58                      |
| P50                         | 24,8                   | 0,89                  | 17,93                  | 76,2                   | 0,67                  | 0,81                  | 0,60                    | 18,9                    |
| P95                         | 171                    | 3,0                   | 37,7                   | 2208                   | 0,94                  | 2,2                   | 8,7                     | 52                      |
| <b>Entre Rios (n=10)</b>    |                        |                       |                        |                        |                       |                       |                         |                         |
| MG                          | 18,5                   | 1,3                   | 3,3                    | 12,6                   | 0,28                  | 0,3                   | 0,52                    | 21,8                    |
| Mínimo                      | 5,8                    | 1,1                   | 0,17                   | 1,3                    | <LQ                   | 0,06                  | <LQ                     | 12,4                    |
| Máximo                      | 242                    | 1,5                   | 31,3                   | 746                    | 1,0                   | 0,96                  | 9,0                     | 36,1                    |
| P50                         | 15,2                   | 1,3                   | 4,6                    | 8,6                    | 0,36                  | 0,45                  | 0,44                    | 22,4                    |
| P95                         | 158                    | 1,5                   | 28,9                   | 522                    | 1,0                   | 0,94                  | 7,3                     | 34,9                    |
| <b>Povoação (n=49)</b>      |                        |                       |                        |                        |                       |                       |                         |                         |
| MG                          | 30,8                   | 0,45                  | 10,9                   | 5,7                    | 0,18                  | 1,1                   | 6,9                     | 34,4                    |
| Mínimo                      | 0,45                   | <LQ                   | 3,12                   | <LQ                    | <LQ                   | <LQ                   | 0,40                    | <LQ                     |
| Máximo                      | 293                    | 4,7                   | 81                     | 86                     | 1,0                   | 425                   | 379                     | 803                     |
| P50                         | 56                     | 0,56                  | 10,5                   | 6,5                    | 0,22                  | 0,9                   | 4,8                     | 29,9                    |
| P95                         | 178                    | 2,8                   | 36,7                   | 24,3                   | 0,93                  | 20,3                  | 58                      | 411                     |
| <b>Campo Grande (n= 48)</b> |                        |                       |                        |                        |                       |                       |                         |                         |
| MG                          | 19,1                   | 0,44                  | 9,4                    | 213                    | 0,19                  | 0,57                  | 3,4                     | 7,5                     |
| Mínimo                      | 0,53                   | 0,08                  | 0,07                   | 1,8                    | <LQ                   | <LQ                   | <LQ                     | <LQ                     |
| Máximo                      | 480                    | 14,5                  | 139                    | 3489                   | 12,4                  | 126                   | 88                      | 351                     |
| P50                         | 19,6                   | 0,37                  | 11,9                   | 317                    | 0,14                  | 0,38                  | 6,0                     | 5,8                     |
| P95                         | 134                    | 2,5                   | 39,6                   | 1523                   | 2,5                   | 5,1                   | 47,2                    | 285                     |
| <b>VMP</b>                  | <b>200<sup>1</sup></b> | <b>50<sup>1</sup></b> | <b>100<sup>1</sup></b> | <b>300<sup>1</sup></b> | <b>50<sup>2</sup></b> | <b>70<sup>1</sup></b> | <b>2000<sup>1</sup></b> | <b>5000<sup>1</sup></b> |

<LD: menor que o limite de detecção. Valor máximo permitido (VMP) de elementos químicos estabelecida pela <sup>1</sup> portaria n. 2914 do Ministério da Saúde (2011) e <sup>2</sup> CONAMA n.357.

Em geral, nas três regiões estudadas a média geométrica de alumínio, crômio, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, arsênio, selênio, cádmio e chumbo determinados em águas do grupo 1 e 2 (Tabelas 16 e 17) estiveram dentro do padrão de potabilidade (ou valor máximo permitido – VMP). No entanto, Al (Al total= 480  $\mu\text{g L}^{-1}$  e Al dissolvido = 289  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Mn (4924  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Fe (Fe total 4052  $\mu\text{g L}^{-1}$  e Fe dissolvido média = 2573  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Ni (425  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Zn (8374  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Se (14,12  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Pb (53  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) apresentaram concentrações máximas acima das permitidas em algumas amostras (Tabelas 16, 17, 18 e 19).

**Tabela 19.** Concentração total de Al, Cu e Fe ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em água de em águas do grupo 1 em Regência (incluindo Areal e Entre Rios, povoados de Regência), Povoação e Campo Grande.

|            | <b>Al</b>  | <b>Cu</b>   | <b>Fe</b>  |
|------------|------------|-------------|------------|
| MG         | 16,08      | 2,70        | 4,79       |
| Mínimo     | 0,52       | 0,23        | 0,00       |
| Máximo     | 278        | 51          | 617        |
| P50        | 17,24      | 2,47        | 5,22       |
| P95        | 64         | 19,8        | 178        |
| <b>VMP</b> | <b>200</b> | <b>2000</b> | <b>300</b> |

Valor máximo permitido (VMP) de elementos químicos estabelecida pela portaria n. 2914 do Ministério da Saúde (2011).

**Tabela 20.** Concentração total de Al, Cu e Fe ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em água filtrada em águas do grupo 2 em Regência (incluindo Areal e Entre Rios, povoados de Regência), Povoação e Campo Grande.

|            | <b>Al</b>  | <b>Cu</b>   | <b>Fe</b>  |
|------------|------------|-------------|------------|
| MG         | 18,03      | 3,82        | 4,82       |
| Mínimo     | 0,03       | 0,22        | 0,01       |
| Máximo     | 289        | 91          | 2573       |
| P50        | 19,5       | 3,41        | 2,72       |
| P95        | 78         | 31,4        | 108        |
| <b>VMP</b> | <b>200</b> | <b>2000</b> | <b>300</b> |

Valor máximo permitido (VMP) de elementos químicos estabelecida pela portaria n. 2914 do Ministério da Saúde (2011).

Em Campo Grande observamos concentração máxima de ferro total (836  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) acima das preconizadas para água potável (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011). Na Tabela 19 podemos observar que as concentrações médias dos elementos químicos em água do grupo 2 e o P50 destas águas estiveram abaixo das concentrações preconizadas pelo Ministério da saúde (2011). No entanto, o P50 de ferro em Campo Grande esteve ligeiramente acima do limite preconizado. Além

disso, o ferro esteve em concentrações elevadas em algumas amostras de Regência ( $4052 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Areal ( $3853 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Entre Rios ( $746 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e Campo Grande ( $3489 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Apesar da legislação adotar as concentrações de ferro dissolvido em água ( $300 \mu\text{g L}^{-1}$ ) após a análise das águas filtradas (Tabelas 18 e 19), constatamos que essas concentrações ainda ultrapassavam o limite.

Os rejeitos da barragem “Fundão” e também os sedimentos de regiões de mineração em Minas Gerais são ricos em óxidos de Fe e silício (>90%) (DA PENHA RHODES et al., 2018; SILVA et al., 2016; VALERIANO et al., 2019) e após rompimento da barragem este elevou a concentração de Fe em sedimentos (GOMES et al., 2017; HATJE et al., 2017) e água do Rio Doce (FELIPPE et al., 2016; GIAIA, 2016; QUADRA et al., 2019), provavelmente devido a alta capacidade de transporte de Fe dissolvido na foz do Rio Doce (HATJE et al., 2017). Altas concentrações de Fe também foram encontradas em água de beber e água utilizada para irrigação em regiões de Minas Gerais também atingidas pela lama (Belo Oriente, Governador Valadares e Colatina) (CARVALHO et al., 2018). Ademais, Mn, Cr, Zn, Cu, Ni, Pb e Co possuem elevada correlação com o Fe (QUEIROZ et al., 2018) e devido as condições anóxicas transitórias comuns em solos estuarinos, os oxihidróxidos de ferro (frações menos biodisponíveis) da lama, podem ser solubilizados liberando os elementos químicos associados, aumentando a concentração biodisponível desses elementos químicos (QUEIROZ et al., 2018). Além disso, as altas concentrações de Fe e outros elementos químicos (As, Ba, Pb, Mn e Ni) na água potencializa a infectividade de vírus entéricos em seres humanos e animais (DOS REIS et al., 2019; FONGARO et al., 2019).

Alumínio esteve acima do preconizado em algumas amostras do Grupo 2, (exceto em Regência) com valores máximos de 233 (Areal), 242 (Entre Rios), 293 (Povoação) e  $480 \mu\text{g L}^{-1}$  (Campo Grande). Apesar da legislação brasileira adotar os valores para alumínio dissolvido em água, na análise das águas filtradas observamos concentrações ainda elevadas de alumínio ( $278$  e  $289 \mu\text{g L}^{-1}$  em águas do grupo 1 e 2, respectivamente). Estudos semelhantes também observaram concentrações elevadas de Al em água do Rio Doce em Mariana (Al total =  $9432 \pm 90 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Governador Valadares (Al dissolvido  $500 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Linhares (Al total =  $3500 \pm 1080 \mu\text{g L}^{-1}$  e Al dissolvido =  $51 \pm 10 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Regência (Al total =  $4160 \pm 290 \mu\text{g L}^{-1}$  e Al dissolvido  $< 20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e água poço em Entre Rios (Al total =  $660 \pm 30 \mu\text{g L}^{-1}$  e Al dissolvido  $< 20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e Areal (Al total =  $180 \pm 10 \mu\text{g L}^{-1}$  e Al dissolvido  $150 \pm 10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) após o rompimento da barragem (CARVALHO et al., 2017; GIAIA, 2016; QUADRA et al., 2019). Além disso, na fase particulada a concentração de

Al chegou  $37.6 \text{ mg kg}^{-1}$  (QUADRA et al., 2019). Por outro lado, outros estudos encontraram concentrações de Al em torno de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  no rio Gualaxo do Norte (no estado de Minas Gerais) e no Rio Doce (de Minas Gerais até a foz do Rio Doce no estado do Espírito Santo)(HATJE et al., 2017; SEGURA et al., 2016). Apesar disso, a ingestão de alimentos contendo alta quantidade de alumínio devido ao uso de aditivos alimentares, representa a principal via de exposição ao alumínio para o público em geral. A contribuição da água potável para a exposição oral total ao alumínio é geralmente inferior a 5% da ingestão total (WHO, 2017).

Em águas do Grupo 2 observamos valor máximo de manganês em Regência ( $4924 \mu\text{g L}^{-1}$ ) 50x acima do preconizado. Valor elevado de manganês ( $139 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foi encontrado também em água do grupo 2 na região de Campo Grande. Estudos conduzidos por um grupo independente de cientistas (GIAIA, 2016) observaram em amostras do Rio Doce na região de Regência (Linhares, ES) que a concentração de manganês na região de Regência ( $120 \pm 492 \mu\text{g L}^{-1}$ ) era acima das preconizadas com valor máximo de  $4924 \mu\text{g L}^{-1}$ . Da mesma forma, Hatje e colaboradores (2017) encontraram no rio Gualaxo do Norte e no Rio Doce em Minas Gerais concentrações de Mn acima de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , 75 dias após o desastre (HATJE et al., 2017).

Além de estarem em concentrações elevadas observadas neste e em outros estudos, Fe, Mn e Al possuem alto potencial de mobilização da lama de rejeitos para água (BRAGA et al., 2017; SEGURA et al., 2016) e bioensaios toxicológicos em amostras de lama e solo indicaram riscos potenciais de citotoxicidade e danos ao DNA (SEGURA et al., 2016). Além disso, Hatje e colaboradores (HATJE et al., 2017) observaram que Fe ( $58,8 \mu\text{g s}^{-1}$ ) e Al ( $25,0 \mu\text{g s}^{-1}$ ) possuem velocidade de transporte mais rápido na foz do Rio Doce quando comparados com o rio do Carmo, Piranga e Gualaxo do Norte, sugerindo que esses elementos químicos podem ser facilmente transportados em direção ao curso de água da foz do Rio Doce para o Oceano Atlântico.

Além dos elementos químicos citados acima (Fe, Mn e Al), outro metal que merece especial atenção é o níquel. Apesar da média de níquel estar abaixo do limite preconizado, níquel teve valor máximo acima do preconizado em águas do grupo 1 em Povoação ( $73 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e em águas do grupo 2 em Regência ( $124 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Povoação ( $425 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e Campo Grande ( $126 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Outros elementos químicos que tiveram valor máximo acima das preconizadas foram zinco em Regência ( $8375 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e Povoação ( $803 \mu\text{g L}^{-1}$ ) em águas do grupo 2 e selênio ( $14,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e chumbo ( $53 \mu\text{g L}^{-1}$ ) em águas do grupo 1.

#### *4.2.4. Determinação de elementos químicos em alimentos*

Os alimentos são outra potente fonte de entrada de elementos químicos no nosso organismo. Dessa forma, este estudo avaliou alimentos produzidos na região atingida pela lama de rejeitos da Samarco, em busca de respostas sobre a segurança no consumo desses alimentos, já que as comunidades são conhecidas como pescadoras e consomem grande quantidade de alimentos marinhos. Além disso, a água do Rio Doce é utilizada para regar alimentos e na dessedentação de animais.

Os parâmetros analíticos (linearidade, limite de detecção e quantificação e coeficiente de variação) e os isótopos para determinação de Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Pb em alimentos estão representados na Tabela 20.

**Tabela 21.** Figuras de mérito analíticas para determinação quantitativa de elementos químicos em alimentos.

| Elemento                                | LD    | LQ    | CV   | Linearidade |
|---|-------|-------|------|-------------|
| <sup>75</sup> As (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,019 | 0,065 | 13,9 | 0,9998      |
| <sup>138</sup> Ba (µg L <sup>-1</sup> ) | 0,025 | 0,082 | 11,2 | 0,9993      |
| <sup>111</sup> Cd (µg L <sup>-1</sup> ) | 0,018 | 0,060 | 9,8  | 0,9998      |
| <sup>59</sup> Co (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,021 | 0,069 | 9,1  | 0,9993      |
| <sup>55</sup> Mn (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,048 | 0,162 | 10,4 | 0,9995      |
| <sup>208</sup> Pb (µg L <sup>-1</sup> ) | 0,024 | 0,081 | 14,0 | 0,9998      |
| <sup>78</sup> Se (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,649 | 2,163 | 1,0  | 0,9991      |
| <sup>60</sup> Ni (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,780 | 2,599 | 13,9 | 0,9997      |
| <sup>52</sup> Cr (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,367 | 1,222 | 7,6  | 0,9991      |
| <sup>27</sup> Al (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,718 | 2,392 | 14,1 | 0,9994      |
| <sup>66</sup> Zn (µg L <sup>-1</sup> )  | 8,650 | 2,167 | 9,5  | 0,9989      |
| <sup>63</sup> Cu (µg L <sup>-1</sup> )  | 0,114 | 0,379 | 4,9  | 0,9996      |
| <sup>57</sup> Fe (µg L <sup>-1</sup> )  | 2,958 | 6,526 | 14,3 | 0,9996      |
| <sup>24</sup> Mg (µg L <sup>-1</sup> )  | 2,710 | 9,035 | 7,4  | 0,9994      |
| <sup>202</sup> Hg (µg L <sup>-1</sup> ) | 0,002 | 0,008 | 7,6  | 0,9989      |

Os resultados da determinação de elementos químicos totais em alimentos estão representados na Tabela 21 e 22 como média geométrica, mínimo, máximo e percentil 95 dos elementos químicos essenciais (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Se e Zn) e tóxicos (Al, Ag, As, Cd, Ni, Pb e U) em folhas para chá, folhas para dieta, frutos, raízes, leite e ovos, peixes, crustáceos e moluscos encontrados nas amostras de Regência, Povoação e Campo Grande.



**Tabela 22.** Concentração total de elementos químicos essenciais em mg kg<sup>-1</sup> em folhas chá (n=11), folhas para dieta (n=6), frutos (n=9), raízes (n=9), leite e ovos (n=4), peixes (n=16), crustáceos (n=4) e moluscos (n=2).

| Classes de alimentos |        | Co    | Cr  | Cu   | Fe   | Mn   | Se   | Zn   | Mg   |
|----------------------|--------|-------|-----|------|------|------|------|------|------|
| Folhas para chá      | MG     | 0,07  | 2,3 | 10,0 | 160  | 37,0 | 3,6  | 39,5 | 1048 |
|                      | Mínimo | 0,007 | 1,5 | 4,3  | 66   | 10,2 | 2,1  | 21,4 | 440  |
|                      | Máximo | 0,44  | 4,8 | 20,2 | 444  | 121  | 10,7 | 89   | 2312 |
|                      | P95    | 0,39  | 4,4 | 19,5 | 430  | 114  | 7,5  | 77   | 2297 |
| Folhas para dieta    | MG     | 0,05  | 1,9 | 6,1  | 163  | 42,4 | 0,71 | 63,1 | 2302 |
|                      | Mínimo | 0,01  | 1,2 | 1,6  | 95   | 22,5 | 0,05 | 18,1 | 1207 |
|                      | Máximo | 0,14  | 2,9 | 21,8 | 303  | 133  | 3,2  | 208  | 5184 |
|                      | P95    | 0,13  | 2,8 | 19,2 | 277  | 120  | 3,0  | 178  | 4705 |
| Frutos               | MG     | 0,11  | 1,6 | 5,4  | 38,0 | 21,5 | 3,5  | 21,2 | 500  |
|                      | Mínimo | <LQ   | 0,9 | 1,5  | 14,0 | 1,8  | 2,0  | 2,8  | 172  |
|                      | Máximo | 0,64  | 4,1 | 22,4 | 138  | 86   | 7,5  | 169  | 2002 |
|                      | P95    | 0,59  | 2,7 | 19,9 | 110  | 62   | 5,3  | 81   | 1520 |
| Raízes               | MG     | 0,06  | 1,2 | 3,7  | 48,0 | 22,8 | 2,8  | 15,5 | 216  |
|                      | Mínimo | 0,01  | 0,5 | 0,90 | 9,0  | 8,2  | 2,0  | 5,6  | 110  |
|                      | Máximo | 0,46  | 5,0 | 16,4 | 2198 | 66   | 4,0  | 42,7 | 471  |
|                      | P95    | 0,39  | 4,3 | 12,4 | 1356 | 58   | 3,7  | 38,2 | 397  |
| Leite e ovos         | MG     | 0,007 | 2,3 | 0,70 | 61   | 1,8  | 3,2  | 36,7 | 204  |
|                      | Mínimo | <LQ   | 2,1 | 0,20 | 29,0 | 0,50 | 2,7  | 28,3 | 138  |
|                      | Máximo | 0,09  | 2,7 | 2,3  | 85   | 4,1  | 4,2  | 50,4 | 253  |
|                      | P95    | 0,08  | 2,6 | 2,3  | 84   | 3,9  | 4,1  | 49,3 | 250  |
| Peixes               | MG     | 0,02  | 2,8 | 1,1  | 44,0 | 1,3  | 2,5  | 18,3 | 352  |
|                      | Mínimo | <LQ   | 0,6 | 0,30 | 5,0  | 0,10 | 0,08 | 3,6  | 48   |
|                      | Máximo | 0,31  | 7,3 | 3,3  | 114  | 7,3  | 13,7 | 114  | 970  |
|                      | P95    | 0,30  | 6,9 | 2,7  | 111  | 5,1  | 7,9  | 62   | 631  |
| Crustáceos           | MG     | 0,02  | 2,7 | 17,0 | 56   | 1,0  | 3,5  | 205  | 1043 |
|                      | Mínimo | 0,004 | 1,9 | 1,8  | 39,0 | 0,50 | 2,3  | 40,3 | 721  |
|                      | Máximo | 0,06  | 5,4 | 65   | 81   | 1,8  | 6,2  | 407  | 1772 |
|                      | P95    | 0,06  | 5,0 | 61   | 78   | 1,7  | 5,8  | 397  | 1663 |
| Moluscos             | MG     | 0,17  | 2,4 | 11,6 | 131  | 8,7  | 2,8  | 219  | 796  |
|                      | Mínimo | 0,02  | 2,3 | 6,8  | 34,0 | 2,7  | 2,1  | 96   | 355  |
|                      | Máximo | 1,8   | 2,6 | 19,7 | 515  | 27,6 | 3,7  | 501  | 1785 |
|                      | P95    | 1,7   | 2,6 | 19,0 | 491  | 26,3 | 3,6  | 480  | 1714 |

**Tabela 23.** Concentração total de elementos químicos tóxicos em mg kg<sup>-1</sup> em folhas para chá (n=11), folhas para dieta (n=6), frutos (n=9), raízes (n=9), leite e ovos (n=4), peixes (n=16), crustáceos (n=4) e moluscos (n=2).

| Classes de alimentos |           | As          | Pb  | Cd          | Hg          | Ba   | Ni   | Al   |
|----------------------|-----------|-------------|---|-------------|-------------|------|------|------|
| Folhas para chá      | MG        | 0,13        | 0,20  | 0,01        | <LQ         | 25,4 | 1,8  | 56   |
|                      | Mínimo    | 0,05        | 0,03  | <LQ         | <LQ         | 4,3  | <LQ  | 22,8 |
|                      | Máximo    | 0,40        | 0,68  | 0,28        | <LQ         | 181  | 20,3 | 155  |
|                      | P95       | 0,35        | 0,66  | 0,26        | <LQ         | 156  | 19,7 | 140  |
|                      | <b>VR</b> | <b>0,60</b> | <b>0,60</b>                                 | <b>0,40</b> | -           | -    | -    | -    |
| Folhas para dieta    | MG        | 0,15        | 0,15  | 0,04        | <LQ         | 24,1 | 0,45 | 70   |
|                      | Mínimo    | 0,04        | 0,06  | 0,02        | <LQ         | 11,2 | <LQ  | 54   |
|                      | Máximo    | 0,55        | 1,0   | 0,07        | <LQ         | 43,5 | 0,91 | 99   |
|                      | P95       | 0,47        | 0,84  | 0,07        | <LQ         | 41,9 | 0,85 | 93   |
|                      | <b>VR</b> | <b>0,30</b> | <b>0,30</b>                                 | <b>0,20</b> | -           | -    | -    | -    |
| Frutos               | MG        | 0,04        | 0,01  | 0,03        | <LQ         | 10,9 | 2,2  | 4,5  |
|                      | Mínimo    | 0,01        | <LQ   | <LQ         | <LQ         | 0,92 | <LQ  | 0,68 |
|                      | Máximo    | 0,09        | 0,12  | 0,42        | <LQ         | 87   | 10,6 | 56   |
|                      | P95       | 0,08        | 0,07  | 0,30        | <LQ         | 63   | 9,4  | 30,4 |
|                      | <b>VR</b> | <b>0,10</b> | <b>0,20</b>                                 | <b>0,05</b> | -           | -    | -    | -    |
| Raízes               | MG        | 0,03        | 0,25  | 0,05        | <LQ         | 11,4 | 2,6  | 11,0 |
|                      | Mínimo    | 0,01        | <LQ   | <LQ         | <LQ         | 0,79 | <LQ  | 1,8  |
|                      | Máximo    | 0,20        | 4,2   | 0,41        | <LQ         | 51   | 5,2  | 46,6 |
|                      | P95       | 0,18        | 3,0   | 0,33        | <LQ         | 48,7 | 5,0  | 40,6 |
|                      | <b>VR</b> | <b>0,20</b> | <b>0,10</b>                                 | <b>0,10</b> | -           | -    | -    | -    |
| Leite e ovos         | MG        | 0,04        | 0,01  | 0,003       | <LQ         | 7,7  | <LQ  | 2,4  |
|                      | Mínimo    | 0,03        | <LQ   | <LQ         | <LQ         | 3,2  | <LQ  | <LQ  |
|                      | Máximo    | 0,09        | 0,03  | 0,01        | <LQ         | 37,8 | <LQ  | 2,7  |
|                      | P95       | 0,08        | 0,03  | 0,01        | <LQ         | 33,1 | <LQ  | 2,7  |
|                      | <b>VR</b> | <b>0,05</b> | <b>0,002<sup>L</sup>/ 0,100<sup>O</sup></b> | <b>0,05</b> | -           | -    | -    | -    |
| Peixes               | MG        | 2,4         | 0,04  | 0,002       | 0,12        | 0,30 | 1,3  | 6,6  |
|                      | Mínimo    | 0,02        | <LQ   | <LQ         | <LQ         | 0,01 | <LQ  | 0,45 |
|                      | Máximo    | 50          | 0,32  | 0,21        | 0,97        | 4,0  | 11,5 | 40,6 |
|                      | P95       | 34,5        | 0,30  | 0,10        | 0,95        | 2,1  | 10,0 | 38,6 |
|                      | <b>VR</b> | <b>1,0</b>  | <b>0,30</b>                                 | <b>0,10</b> | <b>1,0</b>  | -    | -    | -    |
| Crustáceos           | MG        | 4,0         | 0,07  | 0,003       | <LQ         | 0,80 | 0,23 | 19,0 |
|                      | Mínimo    | 1,3         | <LQ   | <LQ         | <LQ         | 0,28 | <LQ  | 10,4 |
|                      | Máximo    | 104         | 0,15  | 0,02        | 0,17        | 4,2  | 0,89 | 38,1 |
|                      | P95       | 89          | 0,15  | 0,02        | <LQ         | 3,7  | 0,85 | 35,4 |
|                      | <b>VR</b> | <b>1,0</b>  | <b>0,50</b>                                 | <b>0,50</b> | <b>0,50</b> | -    | -    | -    |
| Moluscos             | MG        | 3,9         | <LQ   | <LQ         | <LQ         | 0,50 | <LQ  | 25,4 |
|                      | Mínimo    | 2,6         | <LQ   | <LQ         | <LQ         | 0,30 | <LQ  | 8,8  |
|                      | Máximo    | 5,8         | 0,25  | 0,07        | 0,01        | 0,86 | 3,0  | 73   |
|                      | P95       | 5,7         | <LQ   | <LQ         | <LQ         | 0,84 | <LQ  | 70   |
|                      | <b>VR</b> | <b>1,0</b>  | <b>1,5</b>                                  | <b>2,0</b>  | <b>0,50</b> | -    | -    | -    |

VR = valor de referência retirado da Resolução RDC N° 42, DE 29 DE AGOSTO DE 2013 da ANVISA (BRASIL, 2013).

#### 4.2.4.1. Elementos químicos em alimentos marinhos

Os peixes e frutos de mar são alimentos importantes para nossa saúde. O Brasil está entre os 30 maiores produtores mundiais de pescado e a pesca artesanal marinha é a principal fonte de produção de pescado nacional, sendo responsável por 42,4% do total de pescado, seguida, pela pesca artesanal continental (19,7%) e aquicultura marinha (6,7%) (MINISTÉRIO DA PESCA E AQUICULTURA, 2010). Estes alimentos possuem quantidades consideráveis de ácidos graxos ômega-3 (SIMOPOULOS A.P, 1991), vitamina E, ácidos graxos polinsaturados e selênio, substâncias químicas essenciais para funções biológicas e que protegem nosso organismo contra dislipidemias, doenças do coração, diabetes, câncer e efeitos tóxicos de elementos químicos como o mercúrio (DOREA, 2003; GROTTTO et al., 2012; SERINI et al., 2010; SIMOPOULOS A.P, 1991; VIEIRA ROCHA et al., 2014). Em um cenário de serviços de saúde insuficientes encontrados nas comunidades avaliadas nesse estudo, os hábitos alimentares baseados no consumo de peixe são parte de uma estratégia de sobrevivência devido a abundância e fácil acesso a esse alimento, e um perfil semelhante é encontrado em ribeirinhos da Amazônia (DOREA, 2003).

Neste estudo as populações de Regência, Entre Rios, Areal, Povoação e Campo Grande vivem direta e indiretamente da pesca e catação de caranguejos e sendo assim, muitos pescadores artesanais e catadores de caranguejos nestas regiões obtinham sua principal fonte de renda a partir destes alimentos. A mudança na qualidade da água após o desastre, alterou a qualidade de peixes e crustáceos, diminuindo o valor desses alimentos pelo preconceito do comprador a respeito da qualidade e contaminação do peixe e impossibilidade de sustento das famílias através dos peixes e crustáceos (BRASIL, 2015b). Como meio de minimizar os danos, A Fundação Renova (constituída para reparar os danos causados pelo rompimento da barragem de “Fundão”) fornece auxílio financeiro (um salário mínimo com acréscimo de 20% por integrante da família) para pescadores que comprovam o exercício da atividade da pesca (BRASIL, 2015b).

Apesar de serem importantes para a saúde, os alimentos marinhos podem apresentar concentrações elevadas de contaminantes, como compostos orgânicos (produtos farmacêuticos e hormônios) e contaminantes inorgânicos como elementos químicos tóxicos (GROTTTO et al., 2012). Quando expostos a altas concentrações de elementos químicos no ambiente aquático, os peixes podem absorver contaminantes através das guelras e da pele ou ingeri-los através de água e alimentos (COPPO et al., 2018). A presença dessas substâncias químicas pode contrariar os efeitos benéficos do consumo desses alimentos marinhos.

A ordem decrescente de concentração dos elementos químicos em peixes foi  $Mg > Fe > Zn > Al > Cr > Se > As > Mn > Ni > Cu > Hg > Pb > Co > Cd$ , em crustáceos foi  $Mg > Zn > Fe > Al > Cu > As > Se > Mn > Ba > Ni > Pb > Co > Cd$  e moluscos  $Mg > Zn > Fe > Al > Cu > Mn > As > Se > Ba > Co$ .

Em relação a concentração de elementos químicos tóxicos podemos observar a maior média de arsênio em peixes ( $2,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ), crustáceos ( $4,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e moluscos ( $3,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Além disso, as concentrações máximas observadas foram de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  em peixes,  $104 \text{ mg kg}^{-1}$  em crustáceos e  $5,82 \text{ mg kg}^{-1}$  em moluscos. Estes valores estão acima do limite máximo preconizado para arsênio pela Resolução n. 42 da ANVISA (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2013) de  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  para peixes e crustáceos. Estudos observaram altas concentrações de As e outros elementos químicos em zooplâncton, alimentos marinhos (crustáceos e peixes) e água potável na região da foz do Rio Doce e sugerem que essas concentrações que antes eram menores, podem estar associadas ao rompimento da barragem “Fundão” (BIANCHINI, 2016; GIAIA, 2016).

Os peixes com maior concentração de arsênio foram Caçari (*Genidens genidens*) ( $29,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Mivale (*Plasgioscion* sp.) ( $14,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Pescada (*Cynoscion* sp.) ( $50 \text{ mg kg}^{-1}$ ). O crustáceo e o molusco com maiores concentrações de arsênio foram o Siri (*Callinectes sapidus*) ( $104 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e a ostra (*Ostrea edulis*) ( $5,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Cádmio apresentou valores acima do permitido no peixe escamadinho ( $0,21 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Nos sedimentos os elementos químicos estão presentes nas seguintes frações: solúvel, permutável (troca cationica e ionica), ligado a matéria organica, óxidos/ hidróxidos de Fe, Al e Mn, carbonatos, fosfatos, sulfatos e silicatos (SILVA et al., 2018). Devido as condições anóxicas transitórias comuns em solos estuarinos, os oxihidróxidos de ferro da lama, podem ser solubilizados liberando os elementos químicos (As, Cd, Co Cr, Cu, Ni, Pb, e Zn) associados e possivelmente levando à contaminação crônica dos corpos de água atingidos (QUEIROZ et al., 2018; SILVA et al., 2018) e podendo causar danos ecotoxicológicos e dano potencial para a saúde (COPPO et al., 2018; GOMES et al., 2019; SILVA et al., 2018).

No presente estudo o Hg ( $0,96 \text{ mg kg}^{-1}$ ) esteve próximo dos valores preconizados no peixe Pescada. Na foz do Rio Doce o mercúrio não é um elemento encontrado em concentrações elevadas, no entanto Rhodes et al. observou que o Mn presente em altas concentrações em sedimento do Rio Gualaxo do Norte (Minas Gerais) pode ser responsável por transportar o Hg a

longas distancias (DA PENHA RHODES et al., 2018; HATJE et al., 2017). No sedimento, pela ação de bactérias e / ou agentes abióticos, Hg é transformado em suas espécies catiônicas ( $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) e em espécies metiladas ( $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  e  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , dimetil e metilmercúrio) (FITZGERALD; LAMBORG, 2005). Na água, o  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  entra na cadeia alimentar sendo absorvida pela biota (FITZGERALD; LAMBORG, 2005). Em áreas de mineração no rio Gualaxo do Norte a presença de espécies metiladas (MeHg) foi elevada em águas com velocidade baixa (DA PENHA RHODES et al., 2018) que pode ser incorporado facilmente na biota e entrar na cadeia alimentar.

A determinação de elementos essenciais em alimentos marinhos mostrou que crustáceos possuem médias elevadas de Fe ( $56 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Mg ( $1043 \text{ mg kg}^{-1}$ ) com concentração máxima de Fe em siri ( $81 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Mg em caranguejo ( $1772 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Crustáceos e moluscos foram as principais fontes de zinco, com média geométrica de 205 e  $219 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Caranguejo ( $407 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e ostra ( $501 \text{ mg kg}^{-1}$ ) apresentaram as maiores concentrações de zinco. Crômio teve as maiores médias em peixes ( $2,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e crustáceos ( $2,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ) com máximo de Cr em siri ( $5,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e peixe escamadinho ( $7,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Cobalto teve maior média geométrica em moluscos ( $0,173 \text{ mg kg}^{-1}$ ), com valores máximos de Co observados em ostra ( $1,792 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Crustáceos e peixes apresentaram maior média para selênio com valores máximos em escamadinho ( $13,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e siri ( $6,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Cobre também apresentou a maior média geométrica em crustáceos ( $56 \text{ mg kg}^{-1}$ ) principalmente em caranguejo ( $65 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Os crustáceos amostrados neste estudo foram coletados em mangues da região de Campo Grande (distrito de São Mateus, Espírito Santo) aonde grande parte da população utiliza esse alimento como fonte de renda e para sua própria alimentação. O bioma do mangue é um tipo de floresta distinta na interface entre os ecossistemas terrestre, estuarino e marinhos próximos da costa (DARU et al., 2013). Os organismos aquáticos invertebrados que vivem em contato íntimo com sedimentos estão potencialmente expostos a altas concentrações de elementos químicos, como os Siris (*Callinectes danae*) (HARRIS; SANTOS, 2000). A absorção dos elementos químicos para dentro dos tecidos destes animais depende das espécies dissolvidas e presentes nos alimentos e a acumulação depende principalmente da espécie do animal (HARRIS; SANTOS, 2000). Além de serem importantes fontes de elementos químicos essenciais e tóxicos como observamos nas Tabelas 22 e 23, os elementos químicos absorvidos pelos crustáceos podem causar problemas de fecundidade e crescimento nesses animais (HARRIS; SANTOS, 2000).

#### 4.2.4.2. Folhas para chá e dieta

Considerando que para cultivar os vegetais é necessário utilizar água de fácil acesso, na região da foz do Rio Doce suspeitava-se que os moradores utilizavam água do Rio Doce, atingido pela lama da barragem “Fundão”. Dessa forma nesse estudo também foram coletadas folhas utilizadas para fazer chá e na dieta. Todas as folhas analisadas no presente estudo foram doadas pelos próprios participantes do estudo, coletadas de suas próprias residências para consumo próprio.

Neste estudo, a ordem decrescente de concentrações dos elementos químicos em folhas foi  $Mg > Fe > Al > Zn > Mn > Ba > Cu > Se > Cr > Pb > As > Co > Cd$  e apesar das elevadas concentrações de  $Mg > Fe > Al > Zn > Mn$ , deve-se levar em conta a bioacessibilidade desses elementos químicos. A bioacessibilidade em chá varia de 69 a 100% para Mg, 70 a 82% para Mn e 88 a 105% para Fe (ERDEMIR, 2018). Além disso, o suco de limão aumenta a bioacessibilidade do Mn em até 3,4 vezes (ERDEMIR, 2018). Os valores encontrados no presente estudo estão dentro dos limites preconizados para chumbo em chá e hortaliças (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2013).

Folhas para chá e dieta foram importantes fontes de ferro e magnésio com média geométrica de 160 e 162  $mg\ kg^{-1}$  para ferro e 1047 e 2302  $mg\ kg^{-1}$  para magnésio, respectivamente. As concentrações máximas de ferro foram observadas em folha de poejo (444  $mg\ kg^{-1}$ ) e de magnésio em folha de cebolinha (5184  $mg\ kg^{-1}$ ). Em relação aos outros alimentos analisados, manganês também se apresentou com maiores médias em folhas para chá (37,0  $mg\ kg^{-1}$ ) e dieta (42,4  $mg\ kg^{-1}$ ) com valor máximo em folha de embaúba (121  $mg\ kg^{-1}$ ) e folha de cebolinha (133  $mg\ kg^{-1}$ ). Valores máximos de elementos químicos tóxicos em folha para chá e dieta foram 155 e 140  $mg\ kg^{-1}$  para Al, 181 e 43,4  $mg\ kg^{-1}$  para Ba e 0,68 e 1,03  $mg\ kg^{-1}$  para Pb, respectivamente.

Outros estudos também observaram alto potencial de bioacumulação de elementos químicos em folhas (CHANG et al., 2014; NACANO; DE FREITAS; BARBOSA, 2014; YEMANE; CHANDRAVANSI; WONDIMU, 2008; ZHUANG et al., 2009). Além disso, Pérez e colaboradores observaram que crianças (6 a 11 anos) de escolas públicas da Espanha que ingeriram mais hortaliças tiveram os maiores valores de cádmio, cobre e zinco em urina, enquanto aqueles que comiam mais peixe alcançaram valores mais altos de mercúrio (PÉREZ et al., 2018).

Os fatores que mais contribuem para o acúmulo de elementos químicos em folhas são irrigação, fertilização, proximidade a áreas de fumo, e entram na planta principalmente através das raízes e folhas (CHANG et al., 2014; DA SILVEIRA FLECK et al., 2016; PAULELLI et al., 2019). Como consequência dessa captação, as folhas utilizadas para chá e dieta são importantes fontes de elementos essenciais e tóxicos para nosso organismo.

#### 4.2.4.3. Outros alimentos

Os leites e os ovos neste estudo foram coletados em Entre Rios, área rural de Regência. A ordem decrescente de concentração média dos elementos químicos em leite e ovos foi de: Mg (138-253 mg kg<sup>-1</sup>) > Fe (29-85 mg kg<sup>-1</sup>) > Zn (28,3-50 mg kg<sup>-1</sup>) > Ba (3,2-37,8 mg kg<sup>-1</sup>) > Se (2,7-4,2 mg kg<sup>-1</sup>) > Cr (0,6-7,3 mg kg<sup>-1</sup>) > Al (<LQ - 2,7 mg kg<sup>-1</sup>) > Mn (0,1-7,3 mg kg<sup>-1</sup>) > Cu (0,3-3,3 mg kg<sup>-1</sup>) > As (0,025-0,093 mg kg<sup>-1</sup>) > Co (<LQ-0,093 mg kg<sup>-1</sup>) > Pb (<LQ - 0,027 mg kg<sup>-1</sup>) > Cd (<LQ - 0,007 mg kg<sup>-1</sup>).

A média dos elementos químicos em frutos foi em ordem decrescente para: Mg (500 mg kg<sup>-1</sup>) > Fe (38 mg kg<sup>-1</sup>) > Mn (21,5 mg kg<sup>-1</sup>) > Zn (21,4 mg kg<sup>-1</sup>) > Ba (10,9 mg kg<sup>-1</sup>) > Cu (54 mg kg<sup>-1</sup>) > Al (4,5 mg kg<sup>-1</sup>) > Se (3,49 mg kg<sup>-1</sup>) > Ni (2,15 mg kg<sup>-1</sup>) > Cr (1,6 mg kg<sup>-1</sup>) > Co (0,106 mg kg<sup>-1</sup>) > As (0,044 mg kg<sup>-1</sup>) > Cd (0,029 mg kg<sup>-1</sup>) > Pb (0,012 mg kg<sup>-1</sup>). Cobalto teve maior média geométrica em frutos (0,11 mg kg<sup>-1</sup>) com valor máximo de 0,64 mg kg<sup>-1</sup> em abobrinha

A ordem decrescente em raízes foi: Mg (216 mg kg<sup>-1</sup>) > Fe (48 mg kg<sup>-1</sup>) > Mn (22,8 mg kg<sup>-1</sup>) > Zn (15,5 mg kg<sup>-1</sup>) > Ba (11,4 mg kg<sup>-1</sup>) > Al (11,0 mg kg<sup>-1</sup>) > Cu (3,7 mg kg<sup>-1</sup>) > Se (2,8 mg kg<sup>-1</sup>) > Ni (2,6 mg kg<sup>-1</sup>) > Cr (1,2 mg kg<sup>-1</sup>) > Pb (0,25 mg kg<sup>-1</sup>) > Co (0,065 mg kg<sup>-1</sup>) > Cd (0,049 mg kg<sup>-1</sup>) > As (0,035 mg kg<sup>-1</sup>). O cádmio apresentou valores acima do permitido em frutos (0,42 mg kg<sup>-1</sup>) como o cacau e em raízes (0,41 mg kg<sup>-1</sup>) como a mandioca. Em raízes observamos concentração média de chumbo (0,25 mg kg<sup>-1</sup>) acima da preconizada, com valor máximo 40x acima em farinha de mandioca.

Os elementos químicos bário, níquel, e alumínio não possuem limites preconizados em alimentos pela legislação brasileira. No entanto, as maiores médias desses elementos foram observadas em folhas para chá e para dieta (Al = 56 e 70 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente e bário = 25,4 e 24,1 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente). As maiores médias para Ni foram observadas em frutos e raízes (2,1 e 2,6 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente) com concentração máxima em cacau (10,6 mg kg<sup>-1</sup>), mandioca (5,2 mg kg<sup>-1</sup>) e no peixe cambupiri (*Stellifer rastrifer*) (11,5 mg kg<sup>-1</sup>).

#### 4.2.3. Ingestão diária de elementos essenciais e avaliação de risco de elementos potencialmente tóxicos

A estimativa de ingestão diária (EDI) dos elementos essenciais através de água e alimentos foi realizada com base no consumo humano requerido de 2 litros de água por dia (WHO, 2017) e na Aquisição Alimentar Domiciliar per Capita Anual em cada grupo de alimentos (IBGE, 2011):

- i. Chá: folhas para chá, (0,012 kg dia<sup>-1</sup>)
- ii. Salada crua: folhas para dieta, (0,017 kg dia<sup>-1</sup>)
- iii. Banana + mamão + outras frutas: frutos, (0,032 kg dia<sup>-1</sup>)
- iv. Batata-inglesa + mandioca + outros tubérculos: raízes, (0,028 kg dia<sup>-1</sup>)
- v. Leite + ovos: leite e ovos, (0,046 kg dia<sup>-1</sup>)
- vi. Peixes frescos e preparações + peixes em conserva + peixes salgados + outros pescados: peixes e crustáceos. (0,015 kg dia<sup>-1</sup>)
- vii. Outros pescados: moluscos (0,001 kg dia<sup>-1</sup>)

A EDI foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$EDI = C \times IR \quad (1)$$

Aonde EDI é a ingestão diária em mg dia<sup>-1</sup>, C é a concentração do elemento essencial na água (mg L<sup>-1</sup>) ou no alimento (mg kg<sup>-1</sup>) medida como média geométrica e IR é a razão da ingestão medida em L dia<sup>-1</sup> ou Kg dia<sup>-1</sup> (Tabela 24).

A Tabela 24 traz os valores de EDI para água e alimentos analisados no presente estudo. Entre os elementos químicos analisados em alimentos, Mg, Fe e Zn são elementos que precisam ser ingeridos em maiores quantidades para suprir as necessidades do organismo. Como podemos observar na Tabela 24, os alimentos são importantes fontes dos elementos químicos essenciais.



**Tabela 24.** Estimativa de ingestão diária (EDI) de elementos químicos essenciais ( $\text{mg dia}^{-1}$ ) de amostras de água e alimentos de Linhares e São Mateus (ES)

| Amostra          | Co          | Cr                | Cu         | Fe             | Mn            | Se         | Zn         | Mg            |
|------------------|-------------|-------------------|------------|----------------|---------------|------------|------------|---------------|
| Água grupo1      | 0,0007      | 0,0005            | 0,004      | 0,02           | 0,02          | 0,002      | 0,05       | -             |
| Água grupo 2     | 0,0004      | 0,0008            | 0,006      | 0,05           | 0,02          | 0,002      | 0,05       | -             |
| Folhas (chá)     | 0,001       | 0,03              | 0,12       | 1,9            | 0,4           | 0,04       | 0,5        | 12,2          |
| Folhas (dieta)   | 0,001       | 0,03              | 0,10       | 2,7            | 0,7           | 0,01       | 1,1        | 38,7          |
| Frutos           | 0,003       | 0,05              | 0,17       | 1,2            | 0,7           | 0,1        | 0,7        | 16,0          |
| Raízes           | 0,002       | 0,03              | 0,10       | 1,3            | 0,6           | 0,08       | 0,4        | 6,0           |
| Leite e ovos     | 0,0003      | 0,11              | 0,03       | 2,8            | 0,08          | 0,15       | 1,7        | 9,3           |
| Peixes           | 0,0003      | 0,04              | 0,02       | 0,7            | 0,02          | 0,04       | 0,3        | 5,3           |
| Crustáceos       | 0,0003      | 0,04              | 0,25       | 0,8            | 0,01          | 0,05       | 3,1        | 15,5          |
| Moluscos         | 0,0001      | 0,001             | 0,01       | 0,07           | 0,004         | 0,001      | 0,1        | 0,4           |
| <b>EDI total</b> | <b>0,01</b> | <b>0,3</b>        | <b>0,8</b> | <b>11,6</b>    | <b>2,6</b>    | <b>0,5</b> | <b>7,8</b> | <b>103</b>    |
| IDR (IOM)        | 0,0024      | 0,025M-<br>0,035H | 0,9        | 8,0H-<br>18,0M | 1,8M-<br>2,3H | 0,055      | 8M-11H     | 320M-<br>420H |
| IDR (ANVISA)     | -           | 0,035             | 0,9        | 14,0           | 2,3           | 0,034      | 7          | 260           |
| LM (IOM)         | -           | -                 | 10,0       | 45,0           | 11,0          | 0,4        | 40         | -             |

IDR: Ingestão diária recomendável ( $\text{mg dia}^{-1}$ ) estabelecidos pelo Instituto de Medicina (IOM, 1997, 1998, 2000, 2001) e ANVISA (BRASIL, 2004), LM: limite máximo ( $\text{mg dia}^{-1}$ ) estabelecidos pelo Instituto de Medicina (IOM, 1998, 2000, 2001), M: mulheres; H: homens.

A maior ingestão diária estimada pelas amostras de alimentos foi observada para magnésio, com EDI total de  $103 \text{ mg dia}^{-1}$  e com maior ingestão diária estimada a partir de folhas para dieta ( $38,7 \text{ mg dia}^{-1}$ ), frutos ( $16,0 \text{ mg dia}^{-1}$ ) e crustáceos ( $15,5 \text{ mg dia}^{-1}$ ). Ferro foi o segundo elemento essencial com maior ingestão diária estimada ( $11,6 \text{ mg dia}^{-1}$ ) principalmente a partir das amostras de leite e ovos ( $2,8 \text{ mg dia}^{-1}$ ), folhas para dieta ( $2,7 \text{ mg dia}^{-1}$ ), raízes ( $1,3 \text{ mg dia}^{-1}$ ) e frutos ( $1,2 \text{ mg dia}^{-1}$ ). O valor total de EDI para Zn foi  $7,8 \text{ mg dia}^{-1}$  e a ordem decrescente foi observada em: crustáceos ( $3,1 \text{ mg dia}^{-1}$ ), leite e ovos ( $1,7 \text{ mg dia}^{-1}$ ) e folhas para dieta ( $1,1 \text{ mg dia}^{-1}$ ).

O valor total de EDI para Mg, Fe e Zn está próximo da ingestão diária recomendável (IDR) pela ANVISA e pelo Instituto de Medicina (IOM). Desta forma, os alimentos analisados são importantes para manter uma dieta equilibrada e suprir as necessidades do nosso organismo (PEREIRA; TEIXEIRA, 2014). Além disso, existem outros alimentos que não foram analisados e

são importantes fontes de Fe e Zn, como por exemplo carne vermelha, castanha de caju, lentilhas e ervilhas (CZERWONKA; SZTERK, 2015; SULIBURSKA; KREJPCIO, 2014).

A mudança em hábitos alimentares e diminuição de consumo de alimentos ricos em nutrientes como peixes e crustáceos em Regência, Povoação e Campo Grande observado neste e em outro estudo (LEONARDO et al., 2017) pode acarretar em deficiência dos elementos essenciais analisados. Além disso, essa deficiência pode ser acentuada devido a competição entre zinco e ferro inorgânico (não-heme) presente em altas quantidades na água de beber (CARVALHO et al., 2018; GIAIA, 2016) devido à similaridade química desses íons e via de absorção comum compartilhada (SOLOMONS, 1986).

O selênio, também um elemento essencial ao organismo, apresentou EDI total (0,5 mg dia<sup>-1</sup>) levemente acima do limite máximo (0,4 mg dia<sup>-1</sup>) preconizado pelo Instituto de Medicina. Além disso, considerando outros alimentos que são importantes fontes de selênio e muito consumidos na região de estudo, a estimativa da ingestão diária poder ser mais elevada (COMINETTI et al., 2012).

A ingestão diária total estimada para cobalto, cromo, cobre e manganês foram 0,01; 0,3; 0,8 e 2,6 mg dia<sup>-1</sup> e estiveram próximas da ingestão diária recomendada. Nenhum dos elementos citados ultrapassaram o limite máximo de ingestão diária.

Além do EDI, foram determinados a taxa de ingestão diária para elementos potencialmente tóxicos (arsênio, cádmio, selênio, níquel, manganês, bário, cromo, chumbo e alumínio) usando a Equação (2) modificada da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1992), Santos et al. (SANTOS et al., 2018b) e Giri e Singh (GIRI; SINGH, 2015):

$$MDD = (C \times IR \times F \times D) / (P \times MT) \quad (2)$$

Aonde MDD é a média da dose diária do elemento (mg kg<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>), C é a concentração do elemento na água ou alimento (mg L<sup>-1</sup> ou mg kg<sup>-1</sup>), IR é a razão da ingestão medida em L dia<sup>-1</sup> ou Kg dia<sup>-1</sup>, F é a frequência medida em dias por ano (350 dias ano<sup>-1</sup>), D é a duração medida em anos (30 anos para um adulto), P é o peso corporal em kg (70 kg) e MT é média do tempo em dias (D x 365 dias para risco não carcinógeno) (Tabela 25).

O IR foi calculado baseado no consumo humano requerido de 2 litros de água por dia e com base na Aquisição Alimentar Domiciliar per Capita Anual e na média dos elementos químicos em cada grupo de alimentos (IBGE, 2011; WHO, 2017).

Além da MDD, calculamos o Quociente do Perigo (HQ) (Tabela 25) não carcinógeno, estimado comparando a ingestão média do elemento (MDD) com o a dose de referência correspondente (RfD) pela equação (3). Se o HQ for maior que 1, deve haver uma preocupação sobre possíveis danos na saúde, mas não especificamente efeitos carcinogênicos. O valor de dose de referência (RfD) para arsênio inorgânico (USEPA, 1988), cádmio (USEPA, 1987a), selênio (USEPA, 1991), sais solúveis de níquel (USEPA, 1987b), manganês (USEPA, 1995a), bário (USEPA, 1998a), sais insolúveis de cromo III (USEPA, 1998b) foram 0,0003; 0,001; 0,005; 0,02; 0,14; 0,2 e 1,5 mg kg<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>. Para Pb e Al não tinha um valor de RfD.

$$HQ = MDD/RfD \quad (3)$$

A Tabela 25 traz os valores de ingestão diária (MDD) e o quociente do perigo (HQ). Além disso na tabela também observamos a dose de referência e ingestão diária tolerável para os elementos em ordem crescente As > Cd > Se > Ni > Mn > Ba > Pb > Cr > Al.

No estudo, os HQs dos elementos, exceto para arsênio e selênio, foram inferiores a 1, sugerindo que esses elementos apresentavam pouco risco para adultos. O HQ de arsênio em peixes e crustáceos foi maior que 1 e o MDD total para arsênio foi maior do que a RfD, provavelmente devido as altas concentrações de arsênio orgânico em alimentos marinhos (MOLIN et al., 2014). Análises de especiação química de arsênio precisam ser feitas nesse tipo de alimento para conhecer a concentração de arsênio inorgânico e assim obter um novo valor para HQ. Além do arsênio, observamos MDD acima do RfD para selênio (COMINETTI et al., 2012).

**Tabela 25.** Avaliação de risco em saúde de amostras de água e alimentos de Linhares e São Mateus (ES)

| Fontes de exposição                       |     | As                        | Cd                       | Se                       | Ni                      | Mn                      | Ba                     | Cr                     | Pb                      | Al                     |
|---|-----|---------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| Água grupo 1                              | MDD | 0,00001                   | 0,0000003                | 0,00003                  | 0,00002                 | 0,0003                  | -                      | 0,00001                | 0,00002                 | 0,0004                 |
|   | HQ  | 0,02                      | 0,0003                   | 0,006                    | 0,001                   | 0,002                   | -                      | 0,00000                | -                       | -                      |
| Água grupo 2                              | MDD | 0,00001                   | 0,0000002                | 0,00003                  | 0,00002                 | 0,0003                  | -                      | 0,00001                | 0,00001                 | 0,0004                 |
|   | HQ  | 0,03                      | 0,0002                   | 0,006                    | 0,0009                  | 0,002                   | -                      | 0,00001                | -                       | -                      |
| Folhas para chá                           | MDD | 0,00002                   | 0,00000                  | 0,00057                  | 0,0003                  | 0,006                   | 0,004                  | 0,0004                 | 0,00003                 | 0,009                  |
|   | HQ  | 0,07                      | 0,002                    | 0,1                      | 0,01                    | 0,04                    | 0,02                   | 0,0002                 | -                       | -                      |
| Folhas para dieta                         | MDD | 0,00004                   | 0,00001                  | 0,00016                  | 0,0001                  | 0,010                   | 0,006                  | 0,0004                 | 0,00004                 | 0,02                   |
|   | HQ  | 0,1                       | 0,009                    | 0,03                     | 0,005                   | 0,07                    | 0,03                   | 0,0003                 | -                       | -                      |
| Frutos                                    | MDD | 0,00002                   | 0,00001                  | 0,002                    | 0,0009                  | 0,009                   | 0,005                  | 0,0007                 | 0,00001                 | 0,002                  |
|   | HQ  | 0,06                      | 0,01                     | 0,3                      | 0,05                    | 0,07                    | 0,02                   | 0,0005                 | -                       | -                      |
| Raízes                                    | MDD | 0,00001                   | 0,00002                  | 0,001                    | 0,0010                  | 0,009                   | 0,004                  | 0,0005                 | 0,00010                 | 0,004                  |
|   | HQ  | 0,04                      | 0,02                     | 0,2                      | 0,05                    | 0,06                    | 0,02                   | 0,0003                 | -                       | -                      |
| Leite e ovos                              | MDD | 0,00002                   | 0,000002                 | 0,002                    | -                       | 0,001                   | 0,005                  | 0,001                  | 0,000004                | 0,001                  |
|   | HQ  | 0,08                      | 0,002                    | 0,4                      | -                       | 0,008                   | 0,02                   | 0,001                  | -                       | -                      |
| Peixes                                    | MDD | 0,0005                    | 0,0000004                | 0,0005                   | 0,0003                  | 0,0003                  | 0,00006                | 0,0006                 | 0,00001                 | 0,001                  |
|   | HQ  | 1,6                       | 0,0004                   | 0,1                      | 0,01                    | 0,002                   | 0,0003                 | 0,0004                 | -                       | -                      |
| Crustáceos                                | MDD | 0,0008                    | 0,0000006                | 0,0007                   | 0,00005                 | 0,0002                  | 0,0002                 | 0,0006                 | 0,00001                 | 0,004                  |
|   | HQ  | 2,7                       | 0,0006                   | 0,1                      | 0,002                   | 0,001                   | 0,0008                 | 0,0004                 | -                       | -                      |
| Moluscos                                  | MDD | 0,00003                   | -                        | 0,00002                  | -                       | 0,00006                 | 0,000003               | 0,00002                | -                       | 0,0002                 |
|   | HQ  | 0,09                      | -                        | 0,004                    | -                       | 0,0004                  | 0,00002                | 0,00001                | -                       | -                      |
| <b>MDD total</b>                          |     | <b>0,001</b>              | <b>0,00005</b>           | <b>0,007</b>             | <b>0,003</b>            | <b>0,04</b>             | <b>0,02</b>            | <b>0,005</b>           | <b>0,0002</b>           | <b>0,04</b>            |
| <b>RfD<sup>1</sup> / PTDI<sup>2</sup></b> |     | <b>0,0003<sup>1</sup></b> | <b>0,001<sup>1</sup></b> | <b>0,005<sup>1</sup></b> | <b>0,02<sup>1</sup></b> | <b>0,14<sup>1</sup></b> | <b>0,2<sup>1</sup></b> | <b>1,5<sup>1</sup></b> | <b>0,43<sup>2</sup></b> | <b>286<sup>2</sup></b> |

MDD = ingestão diária (mg kg<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>), HQ = quociente do perigo não carcinogênico, RfD<sup>1</sup> = dose de referência para arsênio, cádmio, selênio, níquel, manganês, bário e cromo (USEPA, 1987b, 1987a, 1988, 1991, 1995a, 1998a, 1998b), PTDI<sup>2</sup> = ingestão diária tolerável derivado da ingestão semanal tolerável (PTWI) para chumbo e alumínio (JECFA, 2011, 2012).

#### 4.5. TOXICOLOGIA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS

Os elementos potencialmente tóxicos estudados no presente estudo (arsênio, cádmio, selênio, níquel, mercúrio, manganês, bário, crômio, chumbo e alumínio) são amplamente distribuídos no ar, solos e água e conseqüentemente também estão presentes nos alimentos. Em se tratando de populações, a principal via de entrada no organismo é através da água e alimentos. Desta forma, existem valores preconizados de ingestão desses elementos que garantem a saúde da maior parte da população (JECFA, 2011, 2012; USEPA, 1987b, 1987a, 1988, 1991, 1995a, 1995b, 1998a, 1998b).

Uma vez no organismo, a toxicidade e carcinogenicidade desses elementos estão relacionadas ao aumento da formação de espécies reativas de oxigênio e nitrogênio que ocasionam modificações nas bases de DNA, peroxidação lipídica (que podem reagir ainda mais com elementos redox, produzindo finalmente malondialdeído mutagênico e carcinogênico e outros adutos de DNA exocíclicos) e homeostase alterada de cálcio e sulfidrila (VALKO; MORRIS; CRONIN, 2005). Além disso, esses elementos ativam vias de sinalização, como fatores de transcrição principalmente sensíveis ao redox, envolvendo NF-kappaB, AP-1 e p53 explicando seus efeitos carcinogênicos (VALKO; MORRIS; CRONIN, 2005).

Os elementos potencialmente tóxicos e que não desempenham funções fisiológicas no nosso organismo são arsênio, cádmio, níquel, mercúrio, bário, chumbo e alumínio. Dentre esses elementos, existem aqueles prioritários classificados pela Agencia de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças (ATSDR), considerando tanto sua toxicidade, frequência e potencial de exposição humana. Dentre as 275 substâncias, no topo da lista se encontram arsênio, chumbo e mercúrio de acordo com a última classificação (2017) da ATSDR (ATSDR, 2019). Além disso, o arsênio inorgânico, cádmio e compostos contendo níquel são classificados no grupo 1 da Agência Internacional de Pesquisa sobre o câncer (IARC), os quais são considerados cancerígenos de acordo com evidências de carcinogenicidade em humanos (IARC, 2012). As espécies de arsênio predominantes em alimentos marinhos, ácido dimetilarsinico e monometilarsônico (DMA e MMA), são possivelmente cancerígenas para os seres humanos (Grupo 2B) e arsenobetaína e outros compostos de arsênio não metabolizados em humanos, não são classificáveis quanto à sua carcinogenicidade para seres humanos (Grupo 3) (IARC, 2012).

O arsênio existe nas suas formas inorgânica, mais tóxica, e orgânica, menos tóxica. Existem dados epidemiológicos suficientes de toxicidade do arsênio inorgânico derivados de estudos em populações do Taiwan e Bangladesh, expostas por longos períodos (maior do que 10 anos) a elevadas concentrações de arsênio (0,01 a 1,8 mg L<sup>-1</sup>) em água de poços artesianos (TSENG, 1977). Os efeitos crônicos da exposição ao arsênio causam câncer de pele, doença vascular periférica (doença do pé-preto), hiperqueratose, alterações na pigmentação da pele, efeitos adversos na gravidez e mortalidade infantil (QUANSAH et al., 2015; TSENG, 1977; TSENG et al., 1968). Outros tipos de câncer (bexiga, rim, próstata, pulmão e fígado) também foram observados (CHEN; KUO; WU, 1986).

O mercúrio na sua forma orgânica (metilmercúrio), ao contrário do arsênio, é a espécie mais tóxica, e sua toxicidade está relacionada principalmente ao sistema neuropsicológico em desenvolvimento de crianças, que compromete principalmente linguagem, atenção, memória e, em menor grau, nas funções visuoespaciais e motoras (GRANDJEAN et al., 1997). Além disso, sua toxicidade também pode estar relacionada ao risco de infarto do miocárdio, doença coronariana e doença cardiovascular (SALONEN et al., 1995).

Assim como o mercúrio, o chumbo é neurotóxico, afetando inteligência, memória, velocidade de processamento, compreensão, leitura, habilidades visuoespaciais, habilidades motoras e executivas (MASON; HARP; HAN, 2014). Ansiedade, depressão, fobia e comportamento antissocial também são observados associados à exposição precoce ao chumbo (MASON; HARP; HAN, 2014). O chumbo pode se acumular nos ossos e dentes, causando toxicidade na medula óssea com menor sobrevivência dos eritrócitos e desenvolvimento de anemia hipocromática microcítica, função renal diminuída e problemas gastrointestinais (KNOLLMANN-RITSCHER; MARKOWITZ, 2017).

O rim é o principal órgão afetado pelo cádmio, aonde se acumula ligado a metalotioneína (Cd-MT) (JOHRI; JACQUILLET; UNWIN, 2010). O Cd-MT internalizado no túbulo proximal renal é degradado nos endossomos e lisossomos, liberando Cd livre no citosol, onde pode gerar espécies reativas de oxigênio (ERO) e ativar as vias de morte celular. A exposição contínua ao Cd pode progredir para a síndrome clínica de Fanconi e insuficiência renal (JOHRI; JACQUILLET; UNWIN, 2010). Da mesma forma que o cádmio, o bário também causa seus principais efeitos nos rins, sendo nefrotóxico (NTP, 1994).

Os efeitos do níquel são relacionados a redução do crescimento, principalmente no desenvolvimento intra-uterino (KUMAR; TRIVEDI, 2016), alergias, câncer de pulmão, nariz, seios, garganta e estômago (DUDA-CHODAK; BŁASZCZYK, 2008).

O alumínio é o elemento mais abundante na crosta terrestre e a exposição humana ao alumínio é inevitável e, talvez, inestimável (D.HEWITT; SAVORY; R.WILLS, 1990; EXLEY, 2016). Os efeitos tóxicos do alumínio estão relacionados a doenças neurodegenerativas como doença de Alzheimer, autismo, esclerose lateral amiotrófica de Guamiam e câncer de mama (D.HEWITT; SAVORY; R.WILLS, 1990; EXLEY, 2012, 2016). O acúmulo de alumínio em alguns pacientes com insuficiência renal crônica, está associado a encefalopatia de diálise, osteodistrofia osteomalácica de diálise e anemia (D.HEWITT; SAVORY; R.WILLS, 1990). O acúmulo de alumínio também ocorre em pacientes que não fazem diálise, predominantemente lactentes e crianças com função renal imatura ou comprometida (D.HEWITT; SAVORY; R.WILLS, 1990).

Entre os elementos potencialmente tóxicos, existem aqueles que são essenciais para o bom funcionamento do nosso organismo e precisam ser adquiridos através da alimentação, como é o caso do ferro, zinco, magnésio, selênio, manganês e o crômio. No caso do ferro, zinco e magnésio, uma dieta deficiente pode levar a efeitos de deficiência no organismo muito mais pronunciados do que sua toxicidade se ingeridos em quantidades excessivamente elevadas. No entanto, selênio, manganês e crômio possuem um curto intervalo de ingestão diária que vai da deficiência a sua toxicidade (PEREIRA; TEIXEIRA, 2014).

O ferro é crucial para as funções biológicas, incluindo respiração, produção de energia, síntese de DNA e proliferação celular. A deficiência de ferro no Brasil e no mundo, é um problema de saúde pública observado principalmente em crianças e mulheres na pré-menopausa (CAMASCHELLA, 2015; ZIMMERMANN; HURRELL, 2007). A deficiência de ferro pode levar ao desenvolvimento de anemia, problemas na gravidez, desempenho escolar prejudicado e diminuição da produtividade. No entanto, a suplementação com ferro, a fortificação de alimentos ou ambos, podem controlar a deficiência de ferro nas populações (ZIMMERMANN; HURRELL, 2007). No entanto o excesso de ingestão de ferro inorgânico (não-heme) pode reduzir a absorção de outros elementos essenciais (SOLOMONS, 1986) e se ingerido em quantidades excessivas intencional ou acidentalmente, pode causar lesão na mucosa gastrointestinal, resultando em náusea, vômito, dor abdominal e diarreia (BARANWAL; SINGHI, 2003).

O zinco é importante para nosso organismo em funções catalíticas, estruturais e reguladoras e sua deficiência observada em casos de desnutrição, dieta com alimentos com baixa disponibilidade, envelhecimento, certas doenças ou homeostase desregulada é um risco muito mais comum à saúde humana do que a intoxicação (PLUM; RINK; HAJO, 2010; ROOHANI et al., 2013). A deficiência de zinco tem um impacto prejudicial no crescimento podendo levar ao nanismo, desenvolvimento neuronal e imunidade e, em casos graves, suas consequências são letais (PLUM; RINK; HAJO, 2010). Quatro principais estratégias de intervenção para combater a deficiência de zinco incluem modificação, diversificação alimentar, suplementação, fortificação e biofortificação (ROOHANI et al., 2013). A toxicidade do zinco está ligada a alteração nos níveis do cobre e a efeitos neurológicos (PLUM; RINK; HAJO, 2010).

Baixos níveis de magnésio no sangue (hipomagnesemia) podem ser devido ao baixo teor na dieta, absorção defeituosa no intestino ou aumento da excreção pelos rins e são frequentemente observadas em dieta insuficiente, pacientes hospitalizados, no infarto agudo do miocárdio (nas primeiras 48 horas após um ataque cardíaco), ingestão de drogas, medicamentos e problemas gastrointestinais e renais (SIGEL; SIGEL; SIGEL, 2013). A hipomagnesemia pode ocasionar sintomas indesejáveis como fraqueza muscular, câibras musculares, arritmia cardíaca, aumento da irritabilidade do sistema nervoso, com tremores, movimentos involuntários anormais, espasmos, nistagmos e reflexo plantar extensor, confusão, desorientação, alucinação, depressão, ataques epiléticos, hipertensão, taquicardia e tetania (SIGEL; SIGEL; SIGEL, 2013). Os efeitos tóxicos do magnésio são raros pois o rim é eficiente em eliminá-lo, no entanto em casos raros pode ter complicações cardiovasculares, respiratórias, intestinais, nervosas e hipocalcemia (FASSLER et al., 1985).

O selênio é um elemento essencial ao organismo, importante para o funcionamento de enzimas e foi visto que ele pode desempenhar efeito protetor em indivíduos obesos suplementados com castanha do brasil, reduzindo o risco de doenças cardiovasculares (COMINETTI et al., 2012; TINGGI, 2003). No entanto, ingestão de alimentos com quantidades elevadas de selênio pode levar a selenose, perda de cabelo e unhas (YANG et al., 1983).

O manganês é um nutriente essencial para o desenvolvimento, digestão, reprodução, defesa antioxidante, produção de energia, resposta imune e regulação das atividades neuronais (CHEN; BORNHORST; ASCHNER, 2018). É um importante cofator de várias enzimas intracelulares (arginase, glutamina sintetase, piruvato carboxilase e Mn superóxido dismutase). Sua deficiência é



rara e em quantidades excessivas (manganismo) ele tende acumular no fígado, pâncreas, ossos, rim e cérebro, sendo este último o principal alvo de intoxicação (CHEN; BORNHORST; ASCHNER, 2018). Trabalhadores expostos a poeira e fumo contendo manganês apresentam manganismo, alterações neurológicas devido a perturbação na homeostase do cálcio nas mitocôndrias (ASCHNER; ASCHNER, 1991). Cirrose hepática, policitemia, hipermanganesemia, distonia e sintomas semelhantes ao parkinsonismo também foram relatados em pacientes com manganismo (CHEN; BORNHORST; ASCHNER, 2018).

O cromo (III) é um nutriente essencial necessário para o metabolismo normal de açúcar e gordura e sua ingestão insuficiente está associada a diabetes e doenças cardiovasculares (ANDERSON, 1989). Em altas quantidades ingeridas o cromo pode ser genotóxico (LEVINA; LAY, 2008).

#### **4.6. LIMITAÇÕES DO ESTUDO**

É difícil prever que o aparecimento de uma doença está relacionado a um único evento na vida de uma pessoa. Dessa forma, este primeiro monitoramento ambiental e humano pós rompimento da barragem de rejeitos de minério de ferro “Fundão” é um ponto de partida para futuros estudos. Além disso, o cálculo amostral não foi aleatório, pois não tivemos acesso a lista de todos os indivíduos que vivem nas regiões estudadas. Os participantes aderiram de forma espontânea e voluntária ao estudo.

Por fim, outra limitação do estudo é o número pequeno de amostras de alimentos, e que não englobou alimentos importantes da dieta como o arroz, que é uma importante fonte de arsênio inorgânico.

## 5. CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho mostram que houve a presença de elementos químicos tóxicos em altas concentrações na água e nos alimentos consumidos nas comunidades de Regência, Povoação e Campo Grande nos municípios de Linhares e São Mateus. A avaliação de risco mostrou que deve haver preocupação sobre possíveis danos na saúde relacionados a presença de selênio e arsênio em alimentos, mas não especificamente carcinogênicos. Sugere-se análise dessas amostras periodicamente para avaliar a possível continuidade da exposição dos moradores aos elementos químicos (arsênio, cádmio, manganês, ferro, alumínio e níquel). Além disso, estudos de remediação para redução da concentração dos elementos químicos, devem ser estimulados na área.

Os achados relacionados à presença mais elevada de elementos químicos tóxicos, como arsênio e níquel no sangue e urina, denotam a exposição mais acentuada dos participantes, provavelmente pelo consumo de água e alimentos contaminados e que foram aqui estudados na ocasião da coleta. Sugere-se que se promova confirmação atual do diagnóstico e a assistência em saúde dos participantes para investigação clínica e eventual necessidade de tratamento.

Os resultados das amostras analisadas de cabelo mostram que houve aumento na concentração dos elementos químicos arsênio, manganês, níquel, mercúrio, alumínio, chumbo e cromo no segmento do cabelo referente a novembro e dezembro de 2015 (momento do rompimento da barragem “Fundão”). Os valores estão acima daqueles encontrados para os segmentos correspondentes aos períodos anterior e posterior ao rompimento da barragem. Esse perfil observado retrata uma maior contaminação no momento do desastre. Ressalta-se novamente que na região em estudo o consumo de água e alimentos marinhos devem ter influência na carga corporal de elementos químicos tóxicos.

Sugerimos que os participantes do estudo possam ser assistidos em relação a sua saúde, realizando novos exames para confirmar a possibilidade de contaminação atual e a necessidade de tratamento. Os resultados do presente estudo referem-se ao período das coletas em 2017. Isso quer dizer que atualmente os participantes do estudo podem ter maiores ou menores concentrações de elementos químicos no organismo. Estudos epidemiológicos poderão elucidar possíveis efeitos tóxicos decorrentes da exposição aos elementos químicos tóxicos e devem ser estimulados.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA – RDC Nº 42, DE 29 DE AGOSTO DE 2013. **Ministério da Saúde**, p. 6–8, 2013.

AGURTO-DETZEL, H. et al. The tailings dam failure of 5 November 2015 in SE Brazil and its preceding seismic sequence. **Geophysical Research Letters**, v. 43, n. 10, p. 4929–4936, 2016.

AHRENS, W.; PIGEOT, I. **Handbook of Epidemiology**. Bremen: Springer Berlin Heidelberg New York, 2005.

ALMEIDA, C. A. et al. Characterization and evaluation of sorption potential of the iron mine waste after Samarco dam disaster in Doce River basin – Brazil. **Chemosphere**, v. 209, p. 411–420, 2018.

ANA. Análise Preliminar Sobre a Qualidade d'Água e Seus Reflexos Sobre os Usos da Água. Próton doc nº 139/2016. 2016.

ANA. Agência Nacional de Águas. Relatório de segurança de barragens. Brasília, DF. **Agência Nacional de Águas**, p. 81, 2018.

ANDERSON, R. A. Essentiality of chromium in humans. **Science of the Total Environment, The**, v. 86, n. 1–2, p. 75–81, 1989.

ANGERER, J.; EWERS, U.; WILHELM, M. Human biomonitoring: State of the art. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 210, n. 3–4, p. 201–228, 2007.

ARCEGA-CABRERA, F.; FARGHER, L. F. Education, fish consumption, well water, chicken coops, and cooking fires: Using biogeochemistry and ethnography to study exposure of children from Yucatan, Mexico to metals and arsenic. **Science of the Total Environment**, v. 568, p. 75–82, 2016.

ARYA, R.; ANTONISAMY, B.; KUMAR, S. Sample size estimation in prevalence studies. **Indian Journal of Pediatrics**, v. 79, n. 11, p. 1482–1488, 2012.

ASCHNER, M.; ASCHNER, J. L. Manganese neurotoxicity: Cellular effects and blood-brain barrier transport. **Neuroscience and Biobehavioral Reviews**, v. 15, n. 3, p. 333–340, 1991.

ATSDR. **Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Substance Priority List**. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/SPL/>>. Acesso em: 14 set. 2019.

BARANWAL, A.; SINGHI, S. Acute Iron Poisoning: Management Guidelines. **Indian Pediatrics**, v. 40, p. 534–540, 2003.

BARBOSA, F. et al. A critical review of biomarkers used for monitoring human exposure to lead: Advantages, limitations, and future needs. **Environmental Health Perspectives**, v. 113, n. 12, p. 1669–1674, 2005.

BARR, D. B. et al. Urinary creatinine concentrations in the U.S. population: Implications for

urinary biologic monitoring measurements. **Environmental Health Perspectives**, v. 113, n. 2, p. 192–200, 2005.

BATISTA, B. L. et al. Exploiting dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry (DRC-ICP-MS) for sequential determination of trace elements in blood using a dilute-and-shoot procedure. **Analytica Chimica Acta**, v. 639, n. 1–2, p. 13–18, 2009a.

BATISTA, B. L. et al. Reference Concentrations for Trace Elements in Urine for the Brazilian Population based on q-ICP-MS with a Simple Dilute-and-Shoot Procedure. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 8, p. 1406–1413, 2009b.

BATISTA, B. L. et al. Speciation of arsenic in rice and estimation of daily intake of different arsenic species by Brazilians through rice consumption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 191, n. 1–3, p. 342–348, 2011.

BIANCHINI, A. Avaliação do impacto da lama/pluma Samarco sobre os ambientes costeiros e marinhos (ES e BA) com ênfase nas Unidades de Conservação: 1a Expedição do Navio de Pesquisa Soloncy Moura do CEPsul/ICMBio BRASÍLIA. p. 1–62, 2016.

BOHRER, D. et al. Distribution of aluminum in hair of Brazilian infants and correlation to aluminum-adjuvanted vaccine exposure. **Clinica Chimica Acta**, v. 428, p. 9–13, 2014.

BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; MATSCHULLAT, J. Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil. **Environmental Geology**, v. 1, n. 1, p. 1–1, 2003.

BRAGA, M. et al. Post-catastrophe Analysis of the Fundão Tailings Dam Failure in the Doce River System, Southeast Brazil: Potentially Toxic Elements in Affected Soils. 2017.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Consulta Pública n° 80, de 13 de dezembro de 2004. D. O. U de 17/12/2004. p. 4, 2004.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução - RDC No- 42, DE 29 DE AGOSTO DE 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. p. 1–3, 2013.

BRASIL. **Ministério público federal. Procuradoria da república nos estados de Minas Gerais e Espírito Santo - força tarefa Rio Doce.** Brasil.IPL n.º 1843/2015 SRPF/MG; Autos n.º 38.65.2016.4.01.3822; Autos n.º 3078-89.2015.4.01.3822; IPL Polícia Civil - MG 1271-34-2016.4.01.3822; IPL Polícia Civil - MG 1250-24.2016.4.01.3822; Procedimento Investigatório Criminal (PIC) - MPF n.º 1.22.000.003490, 2015a. Disponível em: <<http://www.mpf.mp.br/mg/sala-de-imprensa/docs/denuncia-samarco>>

BRASIL. **Ministério público federal. Procuradoria da república nos estados de Minas Gerais e Espírito Santo - força tarefa Rio Doce.** Belo Horizonte, Brasil. Ação civil pública, Autos n.º 60017-58.2015.4.01.3800 e 69758.61-2015.4.01.3400, 2015b. Disponível em: <<http://www.mpf.mp.br/mg/sala-de-imprensa/docs/acp-samarco>>

- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Recomendação CNZU n. 8 de 12 de janeiro de 2017. Impactos ambientais da barragem de Fundao (Mariana-MG)**, 2017. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/images/arquivo/80049/Biodiversidade Aquatica/CNZU/Recomendacao CNZU n 8 impactos ambientais da barragem de Fundao - Mariana-MG.pdf](http://www.mma.gov.br/images/arquivo/80049/Biodiversidade_Aquatica/CNZU/Recomendacao_CNZU_n_8_impactos_ambientais_da_barragem_de_Fundao_-_Mariana-MG.pdf)>
- CAMASCHELLA, C. Iron-Deficiency Anemia. **The New England Journal of Medicine**, v. 372, p. 1832–43, 2015.
- CARNEIRO, M. T. W. D. et al. Intervalos de referência para elementos menores e traço em cabelo humano para a população da Cidade do Rio de Janeiro - Brasil. **Quimica Nova**, v. 25, n. 1, p. 37–45, 2002.
- CARVALHO, G. O. DE et al. Metals and Arsenic in Water Supply for Riverine Communities Affected by the Largest Environmental Disaster in Brazil: The Dam Collapse on Doce River. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 10, n. 4, 2018.
- CARVALHO, M. S. DE et al. Concentração de metais no rio Doce em Mariana, Minas Gerais , Brasil Concentration of metals in the Doce river in Mariana , Minas Gerais , Brazil. **Acta Brasiliensis**, v. 1, n. 3, p. 37–41, 2017.
- CASTILHOS, Z. et al. Human exposure and risk assessment associated with mercury contamination in artisanal gold mining areas in the Brazilian Amazon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 15, p. 11255–11264, 2015.
- CDC. **About the National Health and Nutrition Examination Survey**. Disponível em: <<https://www.cdc.gov/nchs/nhanes>>. Acesso em: 27 maio. 2019.
- CHANG, C. Y. et al. Accumulation of heavy metals in leaf vegetables from agricultural soils and associated potential health risks in the Pearl River Delta, South China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 3, p. 1547–1560, 2014.
- CHEN, C.; KUO, T.; WU, M. Arsenic and cancers. **The Lancet**, p. 414–415, 1986.
- CHEN, P.; BORNHORST, J.; ASCHNER, M. Manganese metabolism in humans. **Frontiers in Bioscience - Landmark**, v. 23, n. 9, p. 1655–1679, 2018.
- COMINETTI, C. et al. Brazilian nut consumption improves selenium status and glutathione peroxidase activity and reduces atherogenic risk in obese women. **Nutrition Research**, v. 32, n. 6, p. 403–407, 2012.
- CONAMA. RESOLUÇÃO N. 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005. **CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE**, 2005.
- COPPO, G. C. et al. Genotoxic, biochemical and bioconcentration effects of manganese on *Oreochromis niloticus* (Cichlidae). **Ecotoxicology**, v. 27, n. 8, p. 1150–1160, 2018.
- CORDEIRO, M. C. et al. Science of the Total Environment Insights on the freshwater microbiomes metabolic changes associated with the world' s largest mining disaster. **Science of the Total**

**Environment**, v. 654, p. 1209–1217, 2019.

CPRM. Monitoramento Especial Da Bacia Do Rio Doce. p. 37, 2015.

CZERWONKA, M.; SZTERK, A. The effect of meat cuts and thermal processing on selected mineral concentration in beef from Holstein-Friesian bulls. **Meat Science**, v. 105, p. 75–80, 2015.

D.HEWITT, C.; SAVORY, J.; R.WILLS, M. Aspects of aluminum Toxicity. **Clinics in Laboratory Medicine**, v. 10, p. 403–422, 1990.

DA PENHA RHODES, V. et al. Speciation and quantification of Hg in sediments contaminated by artisanal gold mining in the Gualaxo do Norte River, Minas Gerais, SE, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 1, 2018.

DA SILVEIRA FLECK, A. et al. Monitoring an outdoor smoking area by means of PM2.5 measurement and vegetal biomonitoring. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 21, p. 21187–21194, 2016.

DANI, S. U. Osteoresorptive arsenic intoxication. **Bone**, v. 53, n. 2, p. 541–545, 2013.

DARU, B. H. et al. A Global Trend towards the Loss of Evolutionarily Unique Species in Mangrove Ecosystems. **PLoS ONE**, v. 8, n. 6, 2013.

DO CARMO, F. F. et al. Fundão tailings dam failures : the environment tragedy of the largest technological disaster of Brazilian mining in global context. **Perspectives in Ecology and Conservation**, v. 15, n. 3, p. 145–151, 2017.

DO NASCIMENTO, S. N. et al. Evaluation of toxic metals and essential elements in children with learning disabilities from a rural area of southern Brazil. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 11, n. 10, p. 10806–10823, 2014.

DOREA, J. G. Fish are central in the diet of Amazonian riparians: Should we worry about their mercury concentrations? **Environmental Research**, v. 92, n. 3, p. 232–244, 2003.

DOS REIS, D. A. et al. Influence of environmental and anthropogenic factors at the bottom sediments in a Doce River tributary in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 8, p. 7456–7467, 2017.

DOS REIS, D. A. et al. The Relationship Between Human Adenovirus and Metals and Semimetals in the Waters of the Rio Doce, Brazil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 77, n. 1, p. 144–153, 2019.

DUDA-CHODAK, A.; BŁASZCZYK, U. The impact of nickel on human health. **Journal of Elementology**, v. 13, n. 4, p. 685–696, 2008.

EASTMAN, R. R. et al. Hair as a biomarker of environmental manganese exposure. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 3, p. 1629–1637, 2013.

ERDEMIR, U. S. Contribution of tea (*Camellia sinensis* L.) to recommended daily intake of Mg,

- Mn, and Fe: An in vitro bioaccessibility assessment. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 69, n. March 2017, p. 71–77, 2018.
- EWERS, U. et al. Reference values and human biological monitoring values for environmental toxins. Report on the work and recommendations of the Commission on Human Biological Monitoring of the German Federal Environmental Agency. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, v. 72, n. 4, p. 255–260, 1999.
- EXLEY, C. The coordination chemistry of aluminium in neurodegenerative disease. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, n. 19–20, p. 2142–2146, 2012.
- EXLEY, C. The toxicity of aluminium in humans. **Morphologie**, v. 100, n. 329, p. 51–55, 2016.
- FANG, F. et al. Distribution characteristics and influencing factors of heavy metals in scalp hair of Huainan urban residents. 2019.
- FASSLER, C. A. et al. Magnesium Toxicity as a Cause of Hypotension and Hypoventilation: Occurrence in Patients With Normal Renal Function. **Archives of Internal Medicine**, v. 145, n. 9, p. 1604–1606, 1985.
- FEAM. Inventário Estadual de Barragens do Estado de Minas Gerais - 2014. **Fundação Estadual do Meio Ambiente**, p. 44, 2014.
- FEAM. Inventário Estadual de Barragens do Estado de Minas Gerais - 2017. **Fundação Estadual do Meio Ambiente**, p. 40, 2017.
- FELIPPE, M. et al. Acabou-se o que era Doce Notas geográficas sobre a construção de um desastre. **Desastre no Vale do Rio Doce: antecedentes, impactos e ações sobre a destruição**, n. June 2017, 2016.
- FITZGERALD, W. F.; LAMBORG, C. H. Geochemistry of Mercury in the Environment. **Sherwood-Lollar, B. (Ed.), Holland, H. D. & Turekian. K. K. (Executive Eds.), Treatise on Geochemistry**, v. 9, p. 107–148, 2005.
- FONGARO, G. et al. Mineral Waste Containing High Levels of Iron from an Environmental Disaster (Bento Rodrigues, Mariana, Brazil) is Associated with Higher Titers of Enteric Viruses. **Food and Environmental Virology**, v. 11, n. 2, p. 178–183, 2019.
- FREIRE, C. et al. Reference values of lead in blood and related factors among blood donors in the Western Amazon, Brazil. **Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues**, v. 77, n. 8, p. 426–440, 2014.
- FREIRE, C. et al. Reference values of cadmium, arsenic and manganese in blood and factors associated with exposure levels among adult population of Rio Branco, Acre, Brazil. **Chemosphere**, v. 128, p. 70–78, 2015.
- GELLEIN, K. et al. Trace element profiles in single strands of human hair determined by HR-ICP-MS. **Biological Trace Element Research**, v. 123, n. 1–3, p. 250–260, 2008.



GIAIA. Relatório-Técnico Determinação De Metais Na Bacia Do Rio Doce (Período: Dezembro-2015 a Abril-2016). p. 1–71, 2016.

GIRI, S.; SINGH, A. K. Human health risk assessment via drinking water pathway due to metal contamination in the groundwater of Subarnarekha River Basin, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 3, 2015.

GODEBO, T. R. et al. Biomonitoring of metals and trace elements in urine of central Ethiopian populations. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 222, n. 3, p. 410–418, 2019.

GOMES, L. C. et al. Genotoxicity effects on *Geophagus brasiliensis* fish exposed to Doce River water after the environmental disaster in the city of Mariana, MG, Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 79, n. 4, p. 659–664, 2019.

GOMES, L. E. DE O. et al. The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, Eastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 120, n. 1–2, p. 28–36, 2017.

GRANDJEAN, P. et al. Cognitive Deficit in 7-Year-Old Children with Prenatal Exposure to Methylmercury Environmental pollution Food contamination Methylmercury compounds Neuropsychological tests Prenatal exposure delayed effects Preschool child. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 19, n. 6, p. 417–428, 1997.

GROTTO, D. et al. Evaluation by ICP-MS of Essential, Nonessential and Toxic Elements in Brazilian Fish and Seafood Samples. **Food and Nutrition Sciences**, v. 03, n. 09, p. 1252–1260, 2012.

GUYTON, A. C.; HALL, J. E. **Textbook of Medical Physiology**. Philadelphia, Pennsylvania: Elsevier Health Sciences, 2005.

HARRIS, R. R.; SANTOS, M. C. F. Heavy metal contamination and physiological variability in the Brazilian mangrove crabs *Ucides cordatus* and *Callinectes danae* (Crustacea: Decapoda). **Marine Biology**, v. 137, n. 4, p. 691–703, 2000.

HATJE, V. et al. The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–13, 2017.

IARC, I. A. FOR R. ON C. **A review of human carcinogens. Part C: Arsenic, metals, fibres, and dusts**. Lyon, France: v. 100c, 2012.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Laudo Técnico Preliminar. Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais. p. 38, 2015.

IBGE. **Pesquisa de Orçamentos Familiares (POF) : análise do consumo alimentar pessoal no Brasil**, 2011.

IBGE. Missão yanomami compreendendo culturas, aperfeiçoando pesquisas. **Revista Retratos**.

**Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**, v. n. 14, p. 28, 2018.

IGAM. Qualidade das águas superficiais. **Instituto Mineiro de Gestão das Águas**, p. 69, 2013.

IGAM. Acompanhamento da qualidade das águas do Rio Doce após o rompimento da barragem da Samarco no distrito de Bento Rodrigues - Mariana/MG. **RELATÓRIO TÉCNICO Acompanhamento da Qualidade das Águas do Rio Doce Após o Rompimento da Barragem da Samarco no distrit.** p. 66, 2015.

IOM. **Dietary Reference Intakes for Calcium, Phosphorus, Magnesium, Vitamin D, and Fluoride**, 1997.

IOM. **Dietary Reference intakes for thiamin, riboflavin, niacin, vitamin B6, folate, vitamin B12, pantothenic acid, biotin and choline: a report of the Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes and its Panel on Folate, Other B.** Washington, DC: Food and Nutrition Board, Institute of Medicine. National Academies Press. Subcommittee on Upper Reference Levels of Nutrients, 1998.

IOM. **Dietary reference intakes for vitamin C, vitamin E, selenium, and carotenoids: a report of the Panel on Dietary Antioxidants and Related Compounds.** Washington, DC: Food and Nutrition Board, Institute of Medicine. National Academies Press. Subcommittees on Upper Reference Levels of Nutrients and Interpretation and Uses of Dietary Reference Intakes, and the Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Re, 2000.

IOM. **Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc: a report of the Panel on Micronutrients.** Washington, DC: Food and Nutrition Board, Institute of Medicine. National Academies Press. Subcommittees on Upper Reference Levels of Nutrients and of Interpretation and Uses of Dietary Reference Intakes, and the Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary, 2001.

JECFA. Safety evaluation of certain food additives and contaminants. Lead. **World Health Organization**, p. 381–497, 2011.

JECFA. Safety evaluation of certain food additives and contaminants. Aluminum. **World Health Organization**, 2012.

JOHRI, N.; JACQUILLET, G.; UNWIN, R. Heavy metal poisoning: The effects of cadmium on the kidney. **BioMetals**, v. 23, n. 5, p. 783–792, 2010.

JURSA, T.; STEIN, C.; SMITH, D. Determinants of Hair Manganese, Lead, Cadmium and Arsenic Levels in Environmentally Exposed Children. **Toxics**, v. 6, n. 2, p. 19, 2018.

KARWOWSKI, M. P. et al. Blood and Hair Aluminum Levels, Vaccine History, and Early Infant Development: A Cross-Sectional Study. **Academic Pediatrics**, v. 18, n. 2, p. 161–165, 2018.

KHLIFI, R. et al. Biomonitoring of cadmium, chromium, nickel and arsenic in general population living near mining and active industrial areas in Southern Tunisia. **Environmental Monitoring**

**and Assessment**, v. 186, n. 2, p. 761–779, 2014.

KIRA, C. S. et al. Associated factors for higher lead and cadmium blood levels, and reference values derived from general population of São Paulo, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 543, p. 628–635, 2016.

KNOLLMANN-RITSCHER, B. E. C.; MARKOWITZ, M. Educational Case: Lead Poisoning. **Academic Pathology**, v. 4, p. 1–3, 2017.

KUMAR, S.; TRIVEDI, A. A Review on Role of Nickel in the Biological System. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 5, n. 3, p. 719–727, 2016.

KUMMROW, F. et al. Biomonitoring method for the simultaneous determination of cadmium and lead in whole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry for assessment of environmental exposure. **Talanta**, v. 75, n. 1, p. 246–252, 2008.

KUNO, R. et al. Reference values for lead, cadmium and mercury in the blood of adults from the metropolitan area of Sao Paulo, Brazil. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 216, n. 3, p. 243–249, 2013.

LARESE, F. et al. In vitro percutaneous absorption of metal compounds. **Toxicology Letters**, v. 170, n. 1, p. 49–56, 2007.

LEBEAU, M. A.; MONTGOMERY, M. A.; BREWER, J. D. The role of variations in growth rate and sample collection on interpreting results of segmental analyses of hair §. **Forensic Science International**, v. 210, n. 1–3, p. 110–116, 2011.

LEONARDO, F. A. M. et al. Rompimento da barragem do Fundão (SAMARCO/VALE/BHP BILLITON) e os efeitos do desastre na foz do Rio Doce, distritos de Regência e Povoação, Linhares (ES). p. 114, 2017.

LEVINA, A.; LAY, P. A. Chemical properties and toxicity of chromium(III) nutritional supplements. **Chemical Research in Toxicology**, v. 21, n. 3, p. 563–571, 2008.

LITOV, R. E. et al. Plasma Aluminum Measurements in Term Infants Fed Human Milk or a Soy-Based Infant Formula. **Pediatrics**, v. 84, p. 1105–1107, 1989.

LOH, M. M. et al. Multimedia exposures to arsenic and lead for children near an inactive mine tailings and smelter site. **Environmental Research**, v. 146, p. 331–339, 2016.

MAGRIS, R. A. et al. A modelling approach to assess the impact of land mining on marine biodiversity: Assessment in coastal catchments experiencing catastrophic events (SW Brazil). **Science of The Total Environment**, v. 659, n. January, 2018.

MANN, C. J. Observational research methods. Research design II: cohort, cross sectional, and case-control studies. **Emergency Medicine Journal**, v. 20, n. 1, p. 54–60, 2003.

MARTA-ALMEIDA, M. et al. Fundão Dam collapse: Oceanic dispersion of River Doce after the

- greatest Brazilian environmental accident. **Marine Pollution Bulletin**, v. 112, n. 1–2, p. 359–364, 2016.
- MASON, L. H.; HARP, J. P.; HAN, D. Y. Pb neurotoxicity: Neuropsychological effects of lead toxicity. **BioMed Research International**, v. 2014, 2014.
- MATSCHULLAT, J. et al. Human and environmental contamination in the Iron. **Applied Geochemistry**, v. 15, p. 181–190, 2000.
- MIEKELEY, N.; DIAS CARNEIRO, M. T. W.; PORTO DA SILVEIRA, C. L. How reliable are human hair reference intervals for trace elements? **Science of the Total Environment**, v. 218, n. 1, p. 9–17, 1998.
- MILANEZ, B.; LOSEKANN, C. Desastre no Vale do Rio Doce: antecedentes, impactos e ações sobre a destruição. **Desastre no Vale do Rio Doce**, p. 222, 2016.
- MINISTÉRIO DA PESCA E AQUICULTURA. Boletim estatístico da pesca e aquicultura. **Formación de la ciudadanía las TICs y los nuevos problemas**, p. 101, 2010.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. PORTARIA Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. v. 2011, 2011.
- MOLIN, M. et al. Urinary excretion of arsenicals following daily intake of various seafoods during a two weeks intervention. **Food and Chemical Toxicology**, v. 66, p. 76–88, 2014.
- MONTENEGRO, M. F. et al. A polymorphism in the delta-aminolevulinic acid dehydratase gene modifies plasma/whole blood lead ratio. **Archives of Toxicology**, v. 80, n. 7, p. 394–398, 2006.
- MORENO, M. E. et al. Biomonitoring of metal in children living in a mine tailings zone in Southern Mexico: A pilot study. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 213, n. 4, p. 252–258, 2010.
- MORGENSTERN, N. R. et al. Fundão Tailings Dam Review Panel. p. 88, 2016.
- NACANO, L. R.; DE FREITAS, R.; BARBOSA, F. Evaluation of seasonal dietary exposure to arsenic, cadmium and lead in schoolchildren through the analysis of meals served by public schools of Ribeirão Preto, Brazil. **Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues**, v. 77, n. 7, p. 367–374, 2014.
- NHANES. Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals Executive Summary. **Centers for Disease Control and Prevention**, n. Janeiro, p. 588, 2017.
- NRC. Arsenic in Drinking Water. **National Research Council**, p. 177–186, 1999.
- NTP. Technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of barium chloride dihydrate (CAS No. 10326-27-9) in F344/N rats and B6C3F1 mice (drinking water studies). **National Toxicological Program**, n. 38, 1994.

NUNES, J. A. et al. A simple method based on ICP-MS for estimation of background levels of arsenic, cadmium, copper, manganese, nickel, lead, and selenium in blood of the Brazilian population. **Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues**, v. 73, n. 13–14, p. 878–887, 2010.

OHMORI, S. Object of investigation Lead-processing workers (A). Workers who are engaged in the manufacture of lead Pretreatment of test sample. v. 84, p. 451–459, 1984.

PAOLIELLO, M. M. B. et al. Valores de referência para plumbemia em uma população urbana do Sul do Brasil. **Revista Panamericana de Salud Pública**, v. 9, n. 5, p. 315–319, 2001.

PARSONS, P. J.; BARBOSA, F. Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p. 992–1003, 2007.

PAULELLI, A. C. C. et al. Evaluation of uptake, translocation, and accumulation of arsenic species by six different Brazilian rice (*Oryza sativa* L.) cultivars. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 169, n. August 2018, p. 376–382, 2019.

PEREIRA, A. A. et al. Effects of iron-ore mining and processing on metal bioavailability in a tropical coastal lagoon. **Journal of Soils and Sediments**, v. 8, n. 4, p. 239–252, 2008.

PEREIRA, M. E. C.; TEIXEIRA, G. H. DE. Atualidades em ciências de alimentos e nutrição para profissionais da saúde. **Varela**, 2014.

PÉREZ, R. et al. Influence of diet in urinary levels of metals in a biomonitoring study of a child population of the Valencian region (Spain). **Science of the Total Environment**, v. 618, p. 1647–1657, 2018.

PIMENTEL, H.; DE LENA, J.; NALINI, H. Studies of water quality in the Ouro Preto region, Minas Gerais, Brazil: the release of arsenic to the hydrological system. **Environmental Geology**, v. 43, n. 6, p. 725–730, 2003.

PIRH DOCE. Plano Integrado de Recursos Hídricos da Bacia do Rio Doce. **Plano Integrado de Recursos Hídricos da Bacia do Rio Doce e dos Planos de Ações de Recursos Hídricos para as Unidades de Planejamento e Gestão de Recursos Hídricos no Âmbito da Bacia do Rio Doce**, v. I, p. 472, 2010.

PLUM, L. M.; RINK, L.; HAJO, H. The essential toxin: Impact of zinc on human health. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 7, n. 4, p. 1342–1365, 2010.

POLÍCIA CIVIL DE MINAS GERAIS. **Polícia civil conclui primeiro inquérito do rompimento de barragem**. Disponível em: <<https://www.policiacivil.mg.gov.br/noticia/exibir?id=186954>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

POVOAÇÃO. **Conheça a nossa vila**. Disponível em: <<http://www.povoacao.fozdoriodoce.com.br/>>. Acesso em: 23 maio. 2019.

- PREFEITURA DE LINHARES. **Hidrografia**. Disponível em: <<https://linhares.es.gov.br>>. Acesso em: 9 jul. 2019.
- QUADRA, G. R. et al. Far-reaching cytogenotoxic effects of mine waste from the Fundão dam disaster in Brazil. **Chemosphere**, v. 215, p. 753–757, 2019.
- QUANSAH, R. et al. Association of Arsenic with Adverse Pregnancy Outcomes / Infant Mortality: **Environmental Health Perspectives**, v. 123, n. 5, p. 412–422, 2015.
- QUEIROZ, H. M. et al. The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination? **Science of the Total Environment**, v. 637–638, p. 498–506, 2018.
- RAAB, A.; FELDMANN, J. Arsenic speciation in hair extracts. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 381, n. 2, p. 332–338, 2005.
- RAPANT, S.; DIETZOVÁ, Z.; CICMANOVÁ, S. Environmental and health risk assessment in abandoned mining area, Zlata Idka, Slovakia. **Environmental Geology**, v. 51, n. 3, p. 387–397, 2006.
- REGÊNCIA. **HISTÓRIA DE REGÊNCIA**. Disponível em: <<http://www.regencia.fozdoriodoce.com.br/avila.asp>>. Acesso em: 23 maio. 2019.
- ROCHA, E. M. et al. The impact of disruption of the barrage in Mariana – MG on the health of the riverside population in the city of Colatina – ES. v. 10, n. 3, p. 31–45, 2016a.
- ROCHA, G. H. O. et al. Trace metal levels in serum and urine of a population in southern Brazil. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 35, p. 61–65, 2016b.
- ROCHE, C.; THYGESEN, K.; BAKER, E. **Mine Tailings Storage: Safety Is No Accident. UNEP Rapid Response Assessment. United Nations Environment Programme**. v. 31, n. 05, p. 2018, 2017.
- RODRIGUES, J. L. et al. A fast method for the determination of 16 elements in hair samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with tetramethylammonium hydroxide solubilization at room temperature. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 23, n. 7, p. 992–996, 2008.
- RODRIGUES, J. L. et al. Trace element levels in whole blood of riparian villagers of the Brazilian Amazon. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 13, p. 4168–4173, 2009.
- ROOHANI, N. et al. Zinc and its importance for human health: An integrative review. **Journal of Research in Medical Sciences**, v. 18, n. 2, p. 144–157, 2013.
- ROSSANDER-HULTEN, L. et al. Competitive inhibition of iron absorption by manganese and zinc in humans. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 54, n. 1, p. 152–156, 1991.
- RUDORFF, N. et al. Remote sensing monitoring of the impact of a major mining wastewater disaster on the turbidity of the Doce River plume off the eastern Brazilian coast. **ISPRS Journal**

of **Photogrammetry and Remote Sensing**, v. 145, p. 349–361, 2018.

SAAE. **SAAE de Baixo Guandu divulga análise da água do rio Doce**. Disponível em: <<http://www.pmbg.es.gov.br/v1/?page=lernoticia&noticia=1356#prettyPhoto.12-11-2015>>.

SAKAMOTO, M. et al. Implications of mercury concentrations in umbilical cord tissue in relation to maternal hair segments as biomarkers for prenatal exposure to methylmercury. **Environmental Research**, v. 149, p. 282–287, 2016.

SALONEN, J. T. et al. Intake of mercury from fish, lipid peroxidation, and the risk of myocardial infarction and coronary, cardiovascular, and any death in eastern Finnish men [3]. **Circulation**, v. 92, n. 8, p. 2355–2356, 1995.

SAMARCO. **O processo de mineração**. Disponível em: <<https://www.samarco.com>>.

SANTOLIN, C. V. A. et al. Distribution and environmental impact evaluation of metals in sediments from the Doce River Basin, Brazil. p. 1235–1248, 2015.

SANTOS, M. DOS et al. Biomonitoring of trace elements in urine samples of children from a coal-mining region. **Chemosphere**, v. 197, p. 622–626, 2018a.

SANTOS, M. S. et al. Risk Assessment of the Drinking Water Samples in the Rural Area from MG, Brazil. **International Journal of Environmental Research**, v. 12, n. 6, p. 965–971, 2018b.

SCHULZ, C. et al. The German Human Biomonitoring Commission. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 210, n. 3–4, p. 373–382, 2007a.

SCHULZ, C. et al. Twenty years of the German Environmental Survey (GerES): Human biomonitoring - Temporal and spatial (West Germany/East Germany) differences in population exposure. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 210, n. 3–4, p. 271–297, 2007b.

SEGURA, F. R. et al. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). **Environmental Pollution**, v. 218, p. 813–825, 2016.

SERINI, S. et al. Fish from an artificial lake: n-3 PUFA content and chemical-physical and ecological features of the lake. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 23, n. 2, p. 133–141, 2010.

SIGEL, A.; SIGEL, H.; SIGEL, R. K. O. **Interrelations between essential metal ions and human diseases**. v. 13, 2013.

SILVA, A. C. et al. Chemical, mineralogical and physical characteristics of a material accumulated on the river margin from mud flowing from the collapse of the iron ore tailings dam in Bento Rodrigues, Minas Gerais, Brazil. **Revista Espinhaço**, v. 5, n. 2, p. 44–53, 2016.

SILVA, D. DE C. et al. Trace elements in river waters and sediments before and after a mining dam breach (Bento Rodrigues, Brazil). **Química Nova**, v. 41, n. 8, p. 857–866, 2018.

- SIMOPOULOS A.P. Omega-3 fatty acids in health and disease and in growth and development. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 54, n. 3, p. 438–463, 1991.
- SKRÖDER, H. et al. Major Limitations in Using Element Concentrations in Hair as Biomarkers of Exposure to Toxic and Essential Trace Elements in Children. **Environmental Health Perspectives**, v. 125, n. 6, p. 67021, 2017.
- SOLOMONS, N. W. Competitive interaction of iron and zinc in the diet: Consequences for human nutrition. **Journal of Nutrition**, v. 116, n. 6, p. 927–935, 1986.
- SOPHOCLEOUS, M. Interactions between groundwater and surface water: the state of the science. **Hydrogeology Journal**, v. 10, p. 52–67, 2002.
- STENEHJEM, A. E. et al. Slow recovery from severe inorganic arsenic poisoning despite treatment with DMSA (2.3-dimercaptosuccinic acid). **Clinical Toxicology**, v. 45, n. 4, p. 424–428, 2007.
- STUART, B.; PANICO, L. Early-childhood BMI trajectories: evidence from a prospective, nationally representative British cohort study. **Nutrition and Diabetes**, v. 6, n. 3, p. e198-7, 2016.
- SULIBURSKA, J.; KREJPCIO, Z. Evaluation of the content and bioaccessibility of iron, zinc , calcium and magnesium from groats , rice , leguminous grains and nuts. v. 51, n. March, p. 589–594, 2014.
- TAKEDA, S. H. K. et al. Trace element levels in blood and associated factors in adults living in the metropolitan area of São Paulo, Brazil. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 44, n. March, p. 307–314, 2017.
- TINGGI, U. Essentiality and toxicity of selenium and its status in Australia: A review. **Toxicology Letters**, v. 137, n. 1–2, p. 103–110, 2003.
- TSENG, W. P. et al. Prevalence of skin cancer in an endemic area of chronic arsenicism in taiwan. **Journal of the National Cancer Institute**, v. 40, n. 3, p. 453–463, 1968.
- TSENG, W. P. Effects and dose response relationships of skin cancer and blackfoot disease with arsenic. **Environmental Health Perspectives**, v. Vol.19, n. August, p. 109–119, 1977.
- U.S. EPA. Determination of Trace Elements in Waters and Wastes By Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, v. 4, p. 57, 1994.
- USEPA. Cadmium; CASRN 7440-43-9. **United States Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS)**, p. 1–11, 1987a.
- USEPA. Nickel, soluble salts ; CASRN Various. **United States Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS)**, p. 1–12, 1987b.
- USEPA. Chemical Assessment Summary: Arsenic (Inorganic). **United States Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS)**, p. 27, 1988.



- USEPA. Selenium and Compounds; CASRN 7782-49-2. **United States Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS)**, p. 1–23, 1991.
- USEPA. Guidelines for Exposure Assessment. **United States Environmental Protection Agency**, v. 57, n. May, p. 22888–22938, 1992.
- USEPA. Manganese (CASRN 7439-96-5). **United States Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS)**, p. 1–46, 1995a.
- USEPA. Methylmercury (CASRN 22967-92-6) | IRIS | US EPA. **United States Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS)**, p. 1–43, 1995b.
- USEPA. Barium and Compounds; CASRN 7440-39-3. **United States Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS)**, p. 1–34, 1998a.
- USEPA. Chromium (III), insoluble salts; CASRN 16065-83-1. **United States Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS)**, n. Iii, p. 1–16, 1998b.
- VALE. **Vale**. Disponível em: <<http://www.vale.com>>. Acesso em: 23 maio. 2019.
- VALENTINI, J. et al. Blood antioxidant nutrients in riparian villagers of the Brazilian Amazon: its associations with wet/dry seasons and modulation by sociodemographic determinants. **Cadernos Saúde Coletiva**, v. 24, n. 1, p. 21–31, 2016.
- VALERIANO, C. DE M. et al. Sm–Nd and Sr isotope fingerprinting of iron mining tailing deposits spilled from the failed SAMARCO Fundão dam 2015 accident at Mariana, SE-Brazil. **Applied Geochemistry**, v. 106, n. February, p. 34–44, 2019.
- VALKO, M.; MORRIS, H.; CRONIN, M. Metals, Toxicity and Oxidative Stress. **Current Medicinal Chemistry**, v. 12, n. 10, p. 1161–1208, 2005.
- VAREJÃO, E. V. V. et al. Arsenic and trace metals in river water and sediments from the southeast portion of the Iron Quadrangle, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 172, n. 1–4, p. 631–642, 2011.
- VARRICA, D. et al. Metals and metalloids in hair samples of children living near the abandoned mine sites of Sulcis-Inglesiente (Sardinia, Italy). **Environmental Research**, v. 134, p. 366–374, 2014.
- VIEIRA ROCHA, A. et al. Selenium status and hair mercury levels in riverine children from Rondônia, Amazonia. **Nutrition**, v. 30, n. 11–12, p. 1318–1323, 2014.
- VILHENA, M. S. P.; COSTA, M. L.; BERREDO, J. F. Accumulation and transfer of Hg, As, Se, and other metals in the sediment-vegetation-crab-human food chain in the coastal zone of the northern Brazilian state of Pará (Amazonia). **Environmental Geochemistry and Health**, v. 35, n. 4, p. 477–494, 2013.
- VLADIMÍR, B. Use of human hair as a biomarker in the assessment of exposure to pollutants in

- occupational and environmental settings. **Toxicology**, v. 101, n. 1–2, p. 29–39, 1995.
- VORMITTAG, E. Resultados de exames toxicológicos - Município de Barra Longa - MG. **Instituto Saúde e Sustentabilidade**, p. 1–13, 2018.
- VORMITTAG, E. DA M. P. A. DE A.; OLIVEIRA, M. A. DE; GLERIANO, J. S. Avaliação de Saúde da População de Barra Longa afetada. v. 21, 2018.
- WEI, B. et al. Trace Metals in the Urine and Hair of a Population in an Endemic Arsenism Area. **Biological Trace Element Research**, v. 182, n. 2, p. 209–216, 2018.
- WERNER, A. D.; SIMMONS, C. T. Impact of Sea-Level Rise on Sea Water Intrusion in Coastal Aquifers. v. 47, p. 197–204, 2009.
- WHO. **Biological Monitoring of Chemical Exposure in the Workplace: Guidelines**. Geneva: World Health Organization, 1996. v. 1
- WHO. Human biomonitoring (HBM). **World Health Organization**, p. 104, 2015.
- WHO. **Guidelines for Drinking-water Quality**. 4a. ed. World Health Organization, 2017.
- WYATT, L. et al. Spatial, temporal, and dietary variables associated with elevated mercury exposure in peruvian riverine communities upstream and downstream of artisanal and small-scale gold mining. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 12, 2017.
- YÁÑEZ, L. et al. DNA damage in blood cells from children exposed to arsenic and lead in a mining area. **Environmental Research**, v. 93, n. 3, p. 231–240, 2003.
- YANG, L. et al. Endemic selenium intoxication of humans in China. **Journal of trace elements and electrolytes in health and disease**, n. May, p. 872–881, 1983.
- YEMANE, M.; CHANDRAVANSI, B. S.; WONDIMU, T. Levels of essential and non-essential metals in leaves of the tea plant (*Camellia sinensis* L.) and soil of Wushwush farms, Ethiopia. **Food Chemistry**, v. 107, n. 3, p. 1236–1243, 2008.
- ZHUANG, P. et al. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 5, p. 1551–1561, 2009.
- ZIMMERMANN, M. B.; HURRELL, R. F. Nutritional iron deficiency. **The Lancet**, v. 370, n. 9586, p. 511–520, 2007.

## ANEXOS

## Anexo A: Aprovação do Comitê de Ética em Pesquisa FCFRP/USP



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto  
Comitê de Ética em Pesquisa

Of. CEP/FCFRP nº. 003/2017  
kms

Ribeirão Preto, 07 de fevereiro de 2017.

A Pós-graduanda  
Ana Carolina Cavalheiro Paulelli  
Orientador: Prof. Dr. Fernando Barbosa Junior  
FCFRP/USP

Prezada Pesquisadora,

Informamos que o projeto de pesquisa intitulado "AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO A METAIS EM MORADORES RESIDENTES EM ÁREAS ATINGIDAS PELO ROMPIMENTO DA BARRAGEM DE REJETOS DE MINÉRIO DE FERRO EM MARIANA (MG)", apresentado por Vossa Senhoria a este Comitê, Protocolo CEP/FCFRP nº. 407 - CAAE nº 55493916.7.0000.5403, foi aprovado *ad referendum* do Comitê de Ética em Pesquisa da FCFRP/USP 07/02/2017.

Lembramos que, de acordo com a Resolução 466/2012, item IV.5, letra d, o TCLE deverá "ser elaborado em duas vias, rubricadas em todas as suas páginas e assinadas, ao seu término, pelo convidado a participar da pesquisa, ou por seu representante legal, assim como pelo pesquisador responsável, ou pela(s) pessoa(s) por ele delegada(s), devendo as páginas de assinaturas estar na mesma folha. Em ambas as vias deverão constar o endereço e contato telefônico ou outro, dos responsáveis pela pesquisa e do CEP local".

Informamos que deverá ser encaminhado ao CEP o relatório final da pesquisa em formulário próprio deste Comitê, bem como comunicada qualquer alteração, intercorrência ou interrupção do mesmo, tais como eventos adversos e eventuais modificações no protocolo ou nos membros da equipe, através da interposição de emenda na Plataforma Brasil.

Atenciosamente,

PROFª. DRª. CLENI MARA MARZOCCHI MACHADO  
Coordenadora do CEP/FCFRP

## **Anexo B: Termo de Consentimento Livre e Esclarecido**

### *“Avaliação da exposição a elementos químicos em moradores residentes em áreas atingidas pelo rompimento da barragem de rejeitos de minério de ferro em Mariana (MG)”*

Prezado (a),

O senhor (a) está sendo convidado (a) para participar de uma pesquisa sobre avaliação da exposição a elementos químicos em moradores residentes em áreas atingidas pela lama de rejeitos de minério de ferro da mineradora Samarco, já que o Sr, (a) reside em domicílios abastecidos com água da Bacia do Rio Doce podendo desta maneira estar exposto (a) a elementos químicos que podem ser tóxicos, ou seja, que são prejudiciais ao organismo/corpo humano,

Os valores dos elementos químicos no corpo podem variar de pessoa a pessoa, devido ao sexo, idade, dieta, uso de medicamentos, histórico médico, tabagismo, etc, Assim, pessoas que estão expostas aos elementos químicos, podem apresentar valores diferentes (em sangue e cabelo) e estes dados são muito importantes para avaliar os efeitos tóxicos que os elementos químicos possam causar, Para isso, será necessário a coleta de sangue, urina e cabelo do Sr, (a), para a realização de testes laboratoriais,

Esperamos que cerca de 150 pessoas que vivem em domicílios abastecidos pela água da Bacia do Rio Doce aceitem participar desta pesquisa através de uma coleta de sangue e cabelo, Além disso, será coletada água de beber e da torneira e alimentos em busca de possíveis fontes de exposição,

Este documento foi elaborado para lhe fornecer informações importantes e necessárias a respeito desta pesquisa, Antes de o Sr, (a) decidir se quer participar ou não deste estudo, é extremamente importante que Sr, (Sra,) saiba a razão pela qual a pesquisa está sendo desenvolvida e o que ela irá envolver,

#### **Por que esta pesquisa será feita (objetivo da pesquisa)?**

Esta pesquisa é importante para avaliar a exposição a elementos químicos da população do Espírito Santo devido ao rompimento da barragem fundão da mineradora Samarco e os resultados poderão auxiliar ministérios locais, nacionais e mundiais, na proteção da população exposta,

#### **Quais serão os procedimentos que serão realizados?**

Se o Sr, (a) concordar em participar deste estudo, iremos realizar as seguintes etapas:

1. O Sr, (a) será convidado a responder o questionário, que segue com este papel relacionados com hábitos do seu dia-a-dia, Isso não levará mais do que 5 minutos para ser feito (anexo 1),
2. Coletaremos uma amostra de sangue (5 mL, aproximadamente 2 colheres de sopa) e uma amostra de urina (20 mL aproximadamente), Para o estudo da exposição antiga aos elementos químicos também serão coletados de 1 a 15 cm de cabelo da área de trás da cabeça, perto do couro cabeludo,

Caso concorde em participar, o Sr, (a) também terá a liberdade de desistir a qualquer momento sem nenhum prejuízo,

#### **Quais os riscos e desconfortos ao participar desta pesquisa?**

O procedimento de coleta de sangue pode provocar uma pequena dor ou desconforto, ou um pequeno hematoma (mancha roxa), A probabilidade de isso ocorrer é mínima, já que a coleta será feita por um profissional experiente, Já em relação à coleta de urina e cabelo não existe nenhum risco ou desconforto que possa ser causado ao Sr, (a),

#### **Quais os benefícios de participar deste estudo?**

O conhecimento obtido pela pesquisa ajudará a avaliar se o Sr, (a) está exposto (a) a elementos químicos em concentrações que prejudicam a saúde e se a água ou alimentos estão sendo fonte de entrada desses elementos químicos no organismo, Com essas informações, ainda é possível auxiliar em medidas que possam minimizar a exposição dos moradores da região aos elementos químicos,

Todos os resultados individuais dos exames serão encaminhados ao Sr, (a) pessoalmente após a análise dos resultados pelo Dr, Fernando Hajenius Aché de Freitas, médico responsável pelo estudo, Os pesquisadores se propõem a apresentar os resultados em forma de palestras ou reuniões de grupo, em dias pré-estabelecidos a todos os participantes do estudo,

#### **Custos**

É importante lembrar que o Sr, (a) não terá gastos financeiros com a pesquisa, Também, como a sua participação será voluntária, o Sr, (a) não receberá nenhum valor,

#### **Privacidade / Confidencialidade**

Os resultados que serão divulgados nunca terão a sua identidade divulgada e serão usados somente para fins de pesquisa, O Sr,(a) poderá desistir de participar a qualquer momento, mesmo depois de ter doado sangue e cabelo; para isto, o Sr, (a) deverá informar os pesquisadores nos telefones abaixo e seu questionário e as suas amostras serão jogadas fora,

#### **Contatos**

Você poderá solicitar quaisquer informações adicionais, a qualquer momento, entrando em contato com os pesquisadores: Prof, Dr, Fernando Barbosa Junior e Ana Carolina Cavalheiro Paulelli pelos telefones, inclusive ligações a cobrar, (16)3315-4701 (de segunda a sexta das 08:00 as 17:00) ou (16) 99191-8770 (Ana Carolina) a qualquer momento, Você ainda poderá entrar em contato com o Comitê de Ética em Pesquisa da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, pelo telefone (16) 3315-4213 (de segunda a sexta das 08:00 as 17:00),

#### **Armazenamento das amostras**

Ao final da pesquisa, os pesquisadores gostariam de armazenar as amostras de sangue (sangue, soro e plasma), urina e cabelo que sobraram; então, gostariam de saber se o Sr, (a) autoriza que seu material seja guardado na Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, sob a responsabilidade do Prof, Dr, Fernando Barbosa Júnior, por no máximo 10 anos e será jogado fora ao final da pesquisa, Para isso, o Sr, (a) deverá ler e assinar um outro documento, que também segue junto com este papel (anexo 2),

Informamos que qualquer nova pesquisa que for feita com este material terá que ter o seu consentimento e o Sr,(a) será procurado para receber esclarecimentos sobre a nova pesquisa e, é claro, terá a total liberdade de querer participar ou não,

“Ao fornecer meu consentimento assinando este documento, eu concordo que fui informado (a) dos objetivos da pesquisa de maneira clara e detalhada, Esclareci todas as minhas dúvidas lendo este documento, Sei que em qualquer momento poderei solicitar novas informações e modificar minha decisão de participar desta pesquisa,”

Data: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_,

---

Participante:

Documento:

---

Prof, Dr, Fernando Barbosa Júnior  
Pesquisador Responsável  
CPF: 670,028,461-91

---

Ana Carolina Cavalheiro Paulelli  
Pesquisadora Responsável  
CPF: 369,416,058-20

---

Dr, Fernando Hajenius Aché de Freitas  
Médico Responsável  
CRM-ES 8792

