

CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO EM LEITE E QUEIJO PRODUZIDOS NA REGIÃO DE MARABÁ-PA

Bruno Veloso de Barros¹, Rafaella Galvão Miranda², Simone de Fátima Pinheiro Pereira³,
Dulcidéia da Conceição Palheta⁴, Cleber Silva e Silva⁵

Abstract - In the city of Maraba, in Para state, farmers, seek to establish a production system that guarantees an acceptable quality of life. Much of this production is milk and cheese. These products have wide acceptance in domestic and foreign markets; however there is no effective control of the quality of food. The objective of this study was to evaluate the concentration levels of mercury in milk and cheese sold in the markets of Maraba, employing the technique of direct analysis using the DMA-80 equipment. Mercury in cheese ranged from 0.002 mg.kg-1 to 0.015 mg.kg-1, this variation in milk was 0.008 mg L-1 to 0.040 mg L-1. Mercury can get milk and cheese from various sources, such as environmental pollution and soil contaminating pastures and water sources, the use of veterinary drugs in milk and contact with metal surfaces not tinned.

Index Terms - Food, toxicology, heavy metal

INTRODUÇÃO

A Amazônia corresponde a uma das maiores regiões da Terra, com potencialidade para a descoberta de bens minerais. Apesar das limitações ainda existentes ao conhecimento do seu subsolo, as últimas décadas revelaram uma considerável variedade de ambientes geológicos, com potencialidade para depósitos minerais (Becker e Machado, 1982). A implantação e a operação de uma mineração de ferro a céu aberto acarretam modificações no meio ambiente, afetando, substancialmente, as estruturas relacionadas ao meio físico e biótico.

A avaliação dos níveis de metais pesados em alimentos consumidos localmente é o primeiro passo para a avaliação de riscos à população humana devido à contaminação ambiental por esses metais (Niencheski et al., 2001). Tanto elementos essenciais quanto não essenciais são tóxicos aos organismos vivos, quando presentes em altas concentrações. A presença de metais pesados em alimentos está associada a riscos em relação à saúde pública porque estes contaminantes pode se acumular nos homens se estes forem consumidos (Jones et al., 2000).

A manifestação dos efeitos tóxicos dos elementos está associada à dose e pode distribuir-se por todo o organismo, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos das organelas e membranas celulares (Salgado, 1996).

O mercúrio, mesmo em baixas concentrações, é um contaminante perigoso, pois sofre bioacumulação. A bioacumulação é o processo no qual os organismos (inclusive humanos) podem adquirir contaminantes mais rapidamente do que seus corpos podem eliminá-los (Schio, 2003). O mercúrio pode ser encontrado em diversas formas físicas e químicas. Existe em estado elementar (Hg^0) e em estados iônicos (Hg^+ e Hg^{++}). Com efeitos energéticos a longo prazo decorrente da exposição ao mercúrio, os estudos podem provar que compostos de mercúrio provocam rompimento dos cromossomos e agem como inibidores do mecanismo mitótico (Schio, 2003).

Segundo Clarkson (1997) e Manaham (1984), o principal problema de exposição humana às espécies de mercúrio inorgânico é a exposição ao mercúrio gasoso devido alcançar os alvéolos dos pulmões onde o mercúrio é oxidado, podendo atingir o cérebro via corrente sanguínea, onde pode causar sérios danos ao sistema nervoso central.

O mercúrio pode entrar na cadeia trófica animal através da água contendo traços do metal e através do alimento contaminado por emissões atmosféricas e por escoamento superficial. Os níveis de mercúrio no leite humano são tipicamente menores do que os encontrados para o chumbo e cádmio. Níveis de background médios são <0,001 mg/L (ppm). Os níveis mais elevados do metal foram detectados no leite de mulheres que consumiam peixe com regularidade, e cerca de 20 % do teor total de mercúrio estava na forma do metil mercúrio, mais tóxico (Sonawane, 1995).

Durante os episódios no Japão, com o surto da doença de Minamata, foram encontrados níveis de mercúrio de cerca de 0,05 mg/L em leite humano. No caso do envenenamento por mercúrio no Iraque em 1972, devido a ingestão de pão caseiro preparado a partir de trigo tratado com um fungicida a base de metilmercúrio, a rota predominante de ingestão de mercúrio em crianças foi

¹ Laboratório de Análise de Minerais-ISPA-UFRA; Av. Presidente Tancredo Neves, nº 2501 Bairro: Montese, Cep: 66.077-901 Cidade: Belém-Pará-Brasil.

² Laboratório de Química Analítica e Ambiental – Faculdade de Química - Cidade Universitária José da Silveira Neto - Rua Augusto Corrêa S/N - Bairro do Guamá - Belém-Pará - CEP 66075-110.

³ Laboratório de Química Analítica e Ambiental – Faculdade de Química - Cidade Universitária José da Silveira Neto - Rua Augusto Corrêa S/N - Bairro do Guamá - Belém-Pará - CEP 66075-110. simonefp@ufpa.br

⁴ Laboratório de Análise de Minerais-ISPA-UFRA; Av. Presidente Tancredo Neves, nº 2501 Bairro: Montese, Cep: 66.077-901 Cidade: Belém-Pará-Brasil. e-mail: deiapalheta@hotmail.com

⁵ Laboratório de Análise de Minerais-ISPA-UFRA; Av. Presidente Tancredo Neves, nº 2501 Bairro: Montese, Cep: 66.077-901 Cidade: Belém-Pará-Brasil.

através do leite materno. O teor de mercúrio no leite humano foi de cerca de 0,20 mg/L e cerca de 60 % do mercúrio encontrado estava na forma de metil-mercúrio (Sonawane, 1995).

A mineração adiciona ao ambiente, elementos tóxicos que normalmente, estão imobilizados no minério e que por intemperismo, processos químicos e biológicos, se tornam disponíveis levando à contaminação de ecossistemas, favorecendo o acúmulo destes elementos na biota aquática podendo chegar ao homem (Baird, 1999). A principal via de intoxicação de seres humanos por poluentes inorgânicos está associada ao consumo de água e alimentos contaminados (Mackay e Clark, 1991).

A cidade de Marabá sofre a influência antrópica da micro região de Carajás onde a Companhia Vale, que é considerada uma das maiores mineradoras do mundo, explora, na Serra dos Carajás, minérios de ferro, manganês e outros (Carrino et al., 2008). A Serra dos Carajás está situada a 130 km a oeste de Marabá sendo banhada pelas bacias dos rios Itacaiunas e Parauapebas. Os elementos químicos danosos a saúde humana, proveniente principalmente das descargas ácidas de minas, se distribuem pelos ecossistemas da região adicionando metais pesados como o mercúrio que causa uma série de danos a saúde dos seres humanos.

O rebanho bovino da região de Marabá é usado para consumo interno e para exportação e boa parte do leite produzido pelo gado leiteiro é usada na produção de queijo consumido na cidade de Marabá e arredores. O leite e o queijo produzido em zonas sujeitas a atividades minerárias podem sofrer contaminação por metais pesados e requerem controle de qualidade constante. O leite é um alimento de alto valor nutritivo que apresenta pH próximo ao neutro e alta atividade de água, sendo um meio de cultura natural. A contaminação do leite ocorre, usualmente, na fazenda durante ou após a ordenha devido à deficiência de higiene do ambiente e dos utensílios, ao armazenamento incorreto do leite, aos hábitos antihigiênicos dos ordenhadores e à falta de controle da saúde dos animais.

O objetivo deste trabalho foi investigar as condições de contaminação por mercúrio em leite e queijo produzidos na micro-região de Marabá e que sofre influência antrópica da exploração de minérios na Serra dos Carajás.

METODOLOGIA

Área de estudo

A cidade de Marabá situa-se no sul do estado do Pará na interferência dos rios Araguaia-Tocantins e Xingu, ocupando uma área de 15.092,268 km² (Figura 1). A sede municipal apresenta as seguintes coordenadas geográficas: 05° 21' 54" latitude Sul e 049° 07' 24" longitude WGr. Atualmente o município é o quarto mais populoso do Pará, contando com aproximadamente 233.462 mil habitantes segundo o IBGE (2010).

As elevações variam de 600 a 800 m. Segundo a classificação de Köppen, o clima da região é do tipo Aw, que corresponde ao clima tropical úmido. A precipitação média anual é inferior a 2000 mm e a temperatura média anual é de 26°C. Destacam-se duas estações: chuvosa - de

7 meses, que vai de novembro a maio, e seca - de 5 meses, de junho a outubro (Reynal et al., 1995).

Coleta de amostras

O trabalho foi desenvolvido por pesquisadores do Laboratório de Química Analítica e Ambiental (LAQUANAM) da UFPA dentro de um período de 6 meses.

As coletas foram realizadas na cidade de Marabá em pontos de vendas georeferenciados através de um sistema de posicionamento global, o GPS (Global Positioning System) e em bairros diferentes.

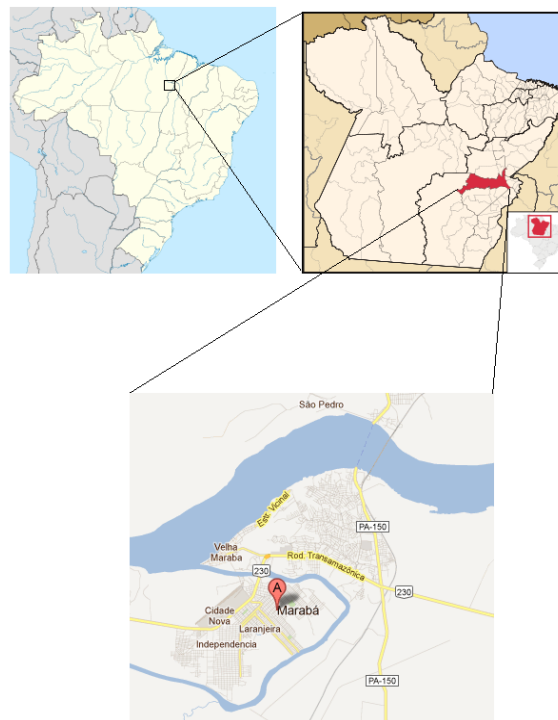


FIGURA 1

MAPA DE LOCALIZAÇÃO DA CIDADE DE MARABÁ

FONTE: IBGE, 2012; GOOGLE MAPAS, 2012.

As amostras de leite foram coletadas de acordo com o referenciado por Brito (2012). As amostras de leite foram coletadas em frascos plásticos, com tampas rosqueáveis que vedam o frasco de maneira segura, evitando tanto o vazamento do líquido quanto a contaminação do leite com água, poeira ou qualquer outro produto. Foram usados frascos de 250 mL, sendo coletadas 3 amostras de cada ponto de coleta. Após a coleta do leite as amostras foram enviadas ao laboratório sob refrigeração. Os procedimentos de coleta e transporte de amostras foram padronizados, de acordo com normas aceitas internacionalmente, de modo que os resultados obtidos por diferentes laboratórios possam ser comparados entre si.

O queijo foi coletado de acordo com o descrito por Loguercio e Aleixo (2001). De cada ponto de coleta foram adquiridos três queijos inteiros de aproximadamente 200 g. As amostras foram transportadas para o laboratório em caixa de material isotérmico (isopor) contendo cubos de gelo e mantidas sob refrigeração até o momento das análises. Em nenhum caso, o tempo decorrido entre a

coleta das amostras e o início da análise microbiológica ultrapassou a duas horas.

Técnica utilizada

A determinação de HgT (mercúrio total) foi realizada através do uso do Analisador Direto de Mercúrio DMA-80. As especificações técnicas do aparelho são mostradas na Tabela 1. A calibração do DMA e os procedimentos analíticos foram conduzidos de acordo com a EPA 7473 (EPA, 2010). Foram pesados 7~8 mg de amostra de queijo e um volume apropriado de leite e efetuou-se a análise sem qualquer pré-tratamento.

Tratamento estatístico

Os métodos utilizados de análise estatística de dados foram: Estatística descritiva; Matriz de correlação; Histograma, Anova simples fator e Box Plot.

O coeficiente de correlação representa a relação entre duas ou mais variáveis. Se existe relação direta, é positivo. Se a relação é inversa, é negativo. Existem várias fórmulas para o cálculo do coeficiente de correlação, o modo mais simples de obtê-lo é pela raiz quadrada do coeficiente de determinação (R^2).

Os softwares utilizados no tratamento estatístico foram os Microsoft Excel e o software Statistica, na análise exploratória Box Plot, e em conjunto na análise do histograma, correlação e anova fator simples.

TABELA 1
ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO ANALISADOR DIRETO DE MERCÚRIO

Especificação	Características
Instrumento Óptico	Células espectrofotômetro de feixe único, com fluxo sequencial através da medição
Fonte de Luz	Lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio
Comprimento de onda	253.65 nm
Detector	Fotodetector UV Silicon
Limite de detecção	0,005 ng Hg
Reprodutibilidade	<1,5%
Transporte de gás	Oxigênio
Pressão de entrada	4 bar (60 psig)
Vazão	~ 165 mL / min

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Estatística Descritiva

Os resultados da estatística descritiva obtidos para o mercúrio em leite e queijo estão representados na Tabela 2 e Tabela 3.

As concentrações encontradas para Hg em leite foram maiores que as observadas nos queijos, nenhum dos valores obtidos ultrapassaram o máximo permitido pela ANVISA que estabelece VMP como 0,5 mg.kg⁻¹. Estudos

realizados por Cuadrado, et al apud Azevedo (2003), mostraram valores de mercúrio em produtos lácteos nas cidades de Madri, Galícia, Valência e Andaluzia nas concentrações de <0,0020 mg.kg⁻¹; 0,0028 mg.kg⁻¹; 0,0017 mg.kg⁻¹ e <0,0020 mg.kg⁻¹, respectivamente.

TABELA 2
CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE MERCÚRIO EM QUEIJOS MARABÁ

Amostra	Hg (mg.kg ⁻¹)	Desvio (mg.kg ⁻¹)	C.V. (%)
QM1	0,004	0,001	33,760
QM2	0,006	0,003	53,985
QM3	0,002	0,002	74,188
QM4	0,004	0,002	36,278
QM5	0,005	0,003	48,416
QM6	0,003	0,002	75,005
QM7	0,015	0,003	18,297
QM8	0,006	0,002	31,808
QM9	0,003	0,000	5,311
QM10	0,003	0,001	45,364
QM11	0,004	0,001	32,101

Q=QUEIJO

Em trabalho realizado por Simsek apud Azevedo (2003), as concentrações de Hg encontradas em leite na região de Bursa na Turquia, seguiram padrões normalmente encontrados em estudos do tipo, com maiores teores na zona industrializada seguidos pela zona de alto tráfego e a zona rural.

TABELA 3
CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE MERCÚRIO EM LEITE MARABÁ

Amostra	Hg (mg.L ⁻¹)	Desvio (mg.L ⁻¹)	C.V. (%)
LM1	0,031	0,018	56,841
LM2	0,009	0,001	8,031
LM3	0,009	0,000	5,457
LM4	0,009	0,000	5,481
LM5	0,010	0,001	8,339
LM6	0,008	0,000	5,772
LM7	0,009	0,006	61,629
LM8	0,040	0,038	95,830

L=LEITE; LM1 (Novo Horizonte); LM2 (Cidade Nova); LM3 (São Felix II); LM4 (Nova Marabá); LM5 (Morada Nova); LM6 (Laranjeira); LM7 (São Felix I); LM8 (Velha Marabá)

As concentrações médias encontradas no leite podem ter sido maiores por estes apresentarem-se in natura, sem necessidade de tratamento. As baixas concentrações no queijo podem ter ocorrido pela volatilização do elemento, ocasionadas pelo processo utilizado durante a fabricação, como a pasteurização que eleva a temperatura a 63°C por 30 minutos, o que metabolizaria o metilmercúrio, provavelmente presente no derivado lácteo.

As amostras de leite apresentaram maior variação nos seus resultados em comparação com os de queijo, obteve o valor máximo encontrado durante o estudo, a média de resultados foi de 0,0156 mg.L⁻¹ para leite e 0,005 mg.kg⁻¹ para o queijo. A variação encontrada para o queijo pode

ser menor devido à volatilização do Hg durante o seu processo de fabricação.

De acordo com dados de HSDB (2000); USEPA (1999); WHO (1976) apud Azevedo (2003) os valores médios encontrados de mercúrio em produtos lácteos da Alemanha e do Reino Unido variaram de 0 a 0,04 mg.kg⁻¹, com valor médio de 0,006 mg.kg⁻¹. Logo, os valores observados neste estudo para queijo encontram-se coerentes com dados médios obtidos em outros estudos. Já o mercúrio no leite se encontra em valores 2,6 vezes acima da média encontrada para outros trabalhos que estudaram o mercúrio em produtos lácteos.

Histograma

Pelos gráficos do histograma (Figuras 2 e 3) é demonstrado que a maior parte dos resultados são lognormais com exceção dos valores para queijo acima de 0,014 mg.kg⁻¹. Para queijo o mercúrio da maior parte das amostras ficou entre 0,002 mg.kg⁻¹ e 0,004 mg.kg⁻¹ que são teores considerados normais de acordo com outros autores. Para o leite o intervalo ficou entre 0,005 mg.L⁻¹ e 0,010 mg.L⁻¹, acima dos valores médios considerados normais para produtos lácteos.

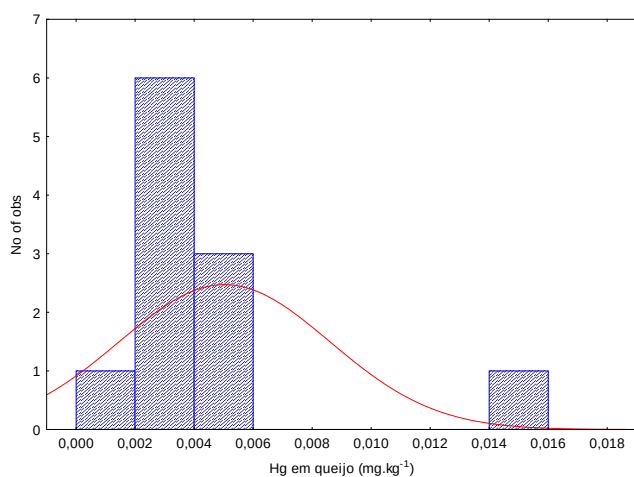


FIGURA 2

HISTOGRAMA DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA O Hg EM QUEIJO (mg.L⁻¹)

Estatística multivariada

A fraca correlação negativa encontrada entre os produtos analisados e o mercúrio pode estar sendo ocasionado pelo discutido anteriormente, pela utilização de processos que elevam a temperatura acima de 50°C. O pH encontrado no leite não favorece a transformação de Hg inorgânico para Hg orgânico, facilitando sua liberação para o meio.

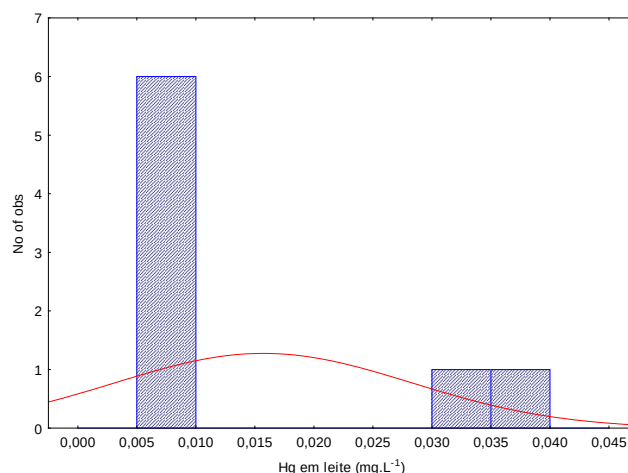


FIGURA 3

HISTOGRAMA DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA O Hg EM LEITE (mg.L⁻¹)

Os estudos das diferenças entre médias (Anova fator simples – Tabela 4) mostraram que os resultados para mercúrio no leite e queijo são diferentes ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ $p = 0,015266$), significando que além da variação do mercúrio no leite também está ocorrendo variações do teor de mercúrio no queijo possivelmente com variações que ocorrem no processo de produção do queijo.

TABELA 4

ANOVA FATOR SIMPLES ENTRE OS RESULTADOS DE LEITE E QUEIJO COLETADOS EM MARABÁ

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Hg em Queijo	11	0,055	0,005	1,26E-05
Hg em Leite	8	0,125	0,015625	0,000157
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	
Entre grupos	0,000523	1	0,000523	
Dentro dos grupos	0,001222	17	7,19E-05	
Total	0,001745	18		
Fcalculado	valor-P	F crítico		
7,2746	0,015266	4,451322		

O Box plot gerado para o leite e o queijo (Figura 4) apresentaram ambos outliers por apresentarem valores acima das médias obtidas. A maior variabilidade dos resultados de mercúrio foi encontrada no leite (maior tamanho de caixa). O processo de produção do queijo pode estar afetando a concentração do queijo com a diminuição da variabilidade do elemento nesta matriz.

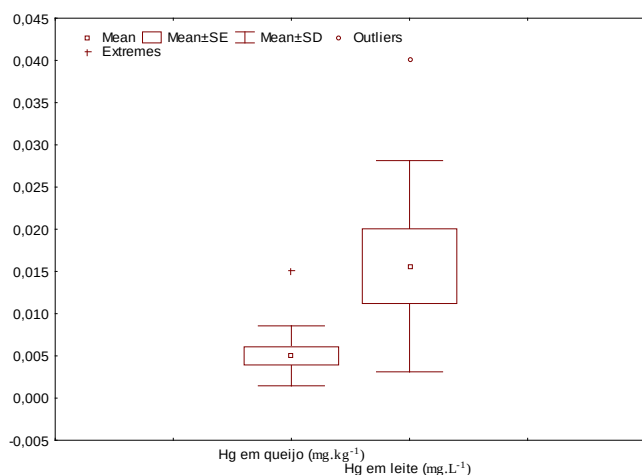


FIGURA 4

BOX PLOT DAS CONCENTRAÇÕES DE Hg EM QUEIJO E LEITE

CONCLUSÃO

Os leites e queijos produzidos na cidade de Marabá apresentaram concentrações de Hg total, no entanto os resultados obtidos encontraram-se abaixo do Máximo estabelecido pela ANVISA. Em comparação com o encontrado em outros estudos as concentrações obtidas estão coerentes com valores de outras regiões. O trabalho de mineração na região continua em processo crescente, e devido a isso o monitoramento de metais em alimentos é muito importante para a população, pois apesar de baixas as concentrações o mercúrio bioacumula no organismo.

ACKNOWLEDGMENT

Os autores agradecem a Secretaria de Saúde do Estado do Pará e a Universidade Federal Rural da Amazônia pelo apoio dado ao projeto.

REFERENCES

- [1] BAIRD, C. **Environmental Chemistry**. 2ª. ed., W. H. Freeman and Company, New York, 557p,1999.
- [2] BECKER, B.; MACHADO, L. **Uma Nova Fronteira para o Século XXI**. Ciência Hoje, v.1, n.3, p.45-46, 1982.
- [3] BRITO, José Renaldi Feitosa. **Coleta de amostras para análises laboratoriais do leite cru: determinação dos teores de gordura, proteína, lactose, sólidos totais e contagem de células somáticas**. EMBRAPA, disponível em www.cnpqgl.embrapa.br.
- [4] CARRINO, Thais Andressa; SOUZA FILHO, Carlos Roberto de; LEITE, Emilson Pereira. **Processamento e integração de imagens multiespectrais, de radar e aerogeofísicas do bloco Serra Leste (Carajás, PA) e discussão do potencial para mineralizações de ferro**. Revista Brasileira de Geofísica (2008) 26(2): 123-140.
- [5] CLARKSON, T. W. **The toxicology of mercury**. Crit. Rev. Clin. Lab. Sci., v.34, n.4, p.369-403, 1997.
- [6] EPA - Environmental Protection Agency Disponível em <<http://www.epa.gov/mercury/>>, Consultado em dezembro de 2011.
- [7] JONES, G. B.; MERCURIO, P.; OLIVIER, F. **Zinc in Fish, Crabs, Oysters, and mangrove flora and fauna from Cleveland bay**. Marine Pollution Bulletin, v. 41, n.7-12, p.345-352, 2000.
- [8] LOGUERCIO, Andrea Pinto; ALEIXO, José Antônio Guimarães. **Microbiologia de queijo tipo minas frescal produzido artesanalmente**. Ciência Rural, Santa Maria, v.31, n.6, p.1063-1067, 2001.
- [9] MACKAY, D; CLARK, K.E. **Predicting the environmental partitioning of organic contaminants and their transfer to**

biota. In: Jones, K.C. Organic Contaminants in the environment. Environmental Management Series, Elsevier Science Pub, New York, 1991, 254p.

- [10] MANAHAM, S. E. **Environmental Chemistry**. Brooks/Cole Publishing Company, Monterey, California, 1984.
- [11] NIENCHESKI, L. F.; WINDOM, H. L.; BARAJ, B.; WELLS, D.; SMITH, R. **Mercury in fish from Patos and Mirim lagoons, Southern Brazil**. Marine Pollution Bulletin, v. 42, p. 1403-1406, 2001.
- [12] REYNAL, V. de et al. **Agriculturas familiares e desenvolvimento em frente pioneira amazônica**. Belém: UFPA – CAT – LASAT/Paria: GRET/Paint – à Pitre: UAG – DAT,1995. 69p.
- [13] SALGADO, P. E. T. **Toxicologia dos metais**. apud OGA, S. Fundamentos de toxicologia. São Paulo, 5(2): 443-460,1996.
- [14] SCHIO, Regiane; **Mercúrio – Um Metal Tóxico que Afeta a Vida Humana**; Fundo Nacional do Meio Ambiente - Ministério do Meio Ambiente Universidade Federal do Mato Grosso do Sul – UFMS, 2003.
- [15] SONAWANE, Babasaheb R. **Chemical Contaminants in Human Milk: An Overview**. U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. Volume 103, Supplement 6, September 197-205, 1995.
- [16] Azevedo, Fausto Antônio de. **Toxicologia do mercúrio**. 1ª ed. Rima e intertox, São Paulo e São Carlos, 292p, 2003