



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Ciências

Caracterização dos níveis de metais em amostras de pó doméstico e a sua relevância para a saúde humana

Sara Raquel Mateiro Neves

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Bioquímica
(2º ciclo de estudos)

Orientador: Doutora Ana Catarina Almeida Sousa
Co-orientador: Prof. Doutor Manuel Ramiro Dias Pastorinho

Covilhã, Outubro de 2015

O conteúdo desta dissertação é da exclusiva responsabilidade da autora

(Sara Raquel Mateiro Neves)

Agradecimentos

Agradeço a todos os voluntários que participaram no estudo e que cederam as amostras de pó do qual não seria possível a concretização desta dissertação.

Agradeço à minha orientadora Professora Doutora Ana C. Sousa por todos os ensinamentos práticos e teóricos transmitidos, e disponibilidade sempre demonstrada. Um muito obrigado.

Ao meu Co-orientador Professor Doutor Manuel Ramiro Dias Pastorinho igualmente por todos os ensinamentos práticos e teóricos transmitidos.

Este trabalho foi financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Fatores de Competitividade - COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia no âmbito do projeto PEst-OE/SAU/UI0709/2014.

Agradeço ainda à Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo financiamento através da Bolsa de Pós-Doutoramento (SFRH/BPD/65884/2009) atribuída no âmbito do QREN - POPH - Tipologia 4.1 - Formação Avançada, participado pelo Fundo Social Europeu e por fundos nacionais da em nome da minha orientadora Doutora Ana C. Sousa.

Tenho ainda que destacar a minha família, que durante toda a minha vida me apoiou, e acompanhou neste meu percurso académico.

E finalmente, e mais importante, os meus pais, por todo o esforço que fizeram para eu chegar até aqui, pela compreensão e paciência, muito obrigado por sempre terem acreditado em mim e pela educação e amor que me deram.

Resumo

A avaliação da qualidade do ambiente interior, particularmente do ambiente doméstico, por ser aquele em que o ser humano passa a maior parte do seu tempo, reveste-se de particular importância. Esta qualidade é modulada por um conjunto de fatores entre os quais se encontram os contaminantes ambientais com potencial tóxico, que têm por essa razão vindo a ser quantificados de forma consistente no pó doméstico, uma matriz com grande capacidade integradora. Esta matriz complexa comporta-se como um concentrador e repositório de muitas substâncias químicas persistentes e tóxicas como, por exemplo, os metais cujos efeitos deletérios na saúde humana se encontram bem descritos. Apesar de existirem vários estudos sobre os níveis de metais em pó doméstico, não há dados relativos a estes contaminantes para amostras de pó obtidas em casas portuguesas, em particular para a região da Beira interior. Assim, este trabalho pretende avaliar os níveis de quatro metais tóxicos (arsénio, cádmio, chumbo e mercúrio) presentes no pó doméstico de habitações particulares do concelho da Covilhã e estimar o risco que a sua ingestão apresenta para a saúde humana. Com a exceção do chumbo, os metais em estudo foram detetados em todas as amostras. O arsénio, foi o metal para o qual foram registadas as concentrações mais elevadas com um valor máximo de 322,7 ppm. No extremo oposto, o cádmio foi o metal que registou em termos médios as concentrações mais baixas. O chumbo foi detetado em 76% das habitações estudadas com valores entre 0,03 ppm e 26,4 ppm. Os valores de mercúrio variaram entre 0,08 ppm e 7,71 ppm. Apesar de não existirem recomendações para os limites máximos admissíveis para metais em pó doméstico, os valores obtidos foram comparados com os valores máximos permissíveis para dragados a depositar livremente noutros locais, estabelecidos pela Portaria Nº 1450/2007. Os níveis de arsénio detetados excederam o valor máximo permissível (20 ppm) em todas as habitações. No caso do cádmio o limite máximo (1 ppm) só foi excedido em duas habitações. Para o chumbo o limite máximo admissível (50 ppm) não foi excedido em nenhuma habitação. Para o mercúrio o limite máximo (0,5 ppm) foi excedido em quatro habitações. No entanto, estes valores máximos admissíveis têm de ser encarados como meramente indicativos, não permitindo avaliar corretamente o risco associado à ingestão de pó doméstico. Considerando as concentrações de cada um dos metais em apreço e as taxas de ingestão de pó normais para adultos e crianças, foram estimadas as doses diárias de metais ingeridas pelos habitantes de cada uma das habitações investigadas no estudo. Para o arsénio, cádmio e chumbo a ingestão diária de pó é bastante inferior à dose tolerável estabelecida pelas autoridades competentes. No caso do chumbo e de acordo com as últimas recomendações, existe risco para a saúde dos habitantes decorrentes da ingestão de pó contaminado com chumbo em pelo menos 76% das habitações estudadas. Os resultados obtidos na presente tese servirão de base de comparação para futuros trabalhos na área da contaminação por metais em ambiente doméstico, sendo simultaneamente um

ponto de partida para investigações mais abrangentes nos quais outras matrizes ambientais (p.ex., solos e ar) e humanas (cabelo, sangue, unhas e urina) serão estudadas.

Palavras-chave: Ambiente interior; Metais; Arsénio; Cádmio; Chumbo; Mercúrio; Pó doméstico.

Abstract

The evaluation of indoor environmental quality, particularly that of households, is of paramount importance since modern humans spend most of their time indoors. Environmental contaminants with toxic potential play a central role in the modulation of indoor quality and recent trends have pointed towards their quantification in dust, which is a highly integrative matrix. This matrix behaves as a concentrator and repository of many persistent and toxic chemicals as, for example, metals whose deleterious effects on human health are well described. Despite many studies on metal levels in house dust, there is a scarcity of data in what concerns Portuguese house dust samples, particularly from the Beira Interior region. Hence, this work aims to assess the levels of four toxic metals (arsenic, cadmium, lead and mercury) in house dust from private households of Covilhã municipally and to estimate the risk to human health. With the exception of lead, the metals under study were detected in all samples. Arsenic was the metal for which the highest concentrations were registered (with values up to 322.7 ppm). Conversely, cadmium was the metal with the lowest average concentration. Lead was detected in 76% of households with values ranging between 0.03 ppm and 26.4 ppm. Mercury registered values between 0.08 ppm and 7.71 ppm. Although there are no recommendations for the maximum permissible levels for metals in house dust, compared comparison was performed with the maximum permissible values for dredged materials set by Portaria N° 1450/2007. The levels of arsenic exceeded the allowable maximum value (20 ppm) in all households. For cadmium the limit (1 ppm) was only exceeded in two houses. As for lead the maximum permissible value (50 ppm) was not exceeded in any house. For mercury the limit (0.5 ppm) was exceeded in four houses. However, these maximum permissible values are only indicative, not allowing assessing the risk associated with the ingestion of house dust. Taking into account the concentrations of each metal and normal dust intake rates for adults and children the daily doses of ingested metal by the inhabitants in each house were estimated. For arsenic, cadmium and lead the calculated daily intake of dust is well below the tolerable intake set by the competent authorities. In the case of lead, and according to the latest recommendations, there are health risks associated with dust ingestion in at least 76% of the studied households.

The results obtained in this thesis constitute a baseline for future works in the field of metal contamination in the indoor environment and will serve as a starting point for more comprehensive studies in which other environmental matrices (e.g., soil and air) and human samples (hair, blood, nails and urine) can be studied.

Keywords: Indoor environment; Metals; Arsenic; Cadmium; Lead; Mercury; House dust.

Índice

I.	Introdução geral	1
1.	Introdução	1
1.1	O ambiente doméstico como recetor e fonte de contaminantes.	1
1.2.	Classes de contaminantes.....	3
1.3.	Caracterização física do pó doméstico	3
1.4.	Métodos de recolha de pó doméstico	4
1.4.1.	Métodos passivos.....	5
1.4.2.	Métodos ativos	5
1.4.2.1.	Aspiradores e sacos de aspirador.....	5
1.4.2.2.	Toalhetes	6
1.5.	Vias de exposição ao pó doméstico.....	7
1.5.1.	Inalação	7
1.5.2.	Ingestão	8
1.6.	Bioacessibilidade e Biodisponibilidade.....	8
2.	Os metais no pó doméstico	11
3.	Arsénio.....	11
3.1.	Caracterização geral	11
3.2.	Fontes	12
3.3.	Exposição.....	12
3.4.	Efeitos na saúde	13
4.	Cádmio	14
4.1.	Caracterização geral	14
4.2.	Fontes	14
4.3.	Exposição.....	15
4.4.	Efeitos na saúde	15
5.	Chumbo.....	16
5.1.	Caracterização geral	16
5.2.	Fontes	18
5.3.	Exposição.....	18
5.3.1.	Ingestão	18
5.3.2.	Inalação	19
5.3.3.	Contacto Dérmico	20
5.4.	Efeitos na saúde	20
6.	Mercúrio.....	21
6.1.	Caracterização geral	21
6.2.	Fontes	22
6.3.	Exposição.....	23

6.4.	Efeitos na saúde	23
II.	Objetivo	25
III.	Metodologia.....	26
1.	Amostragem	26
1.1.	Seleção dos participantes.....	26
1.2.	Amostragem	26
1.3.	Tratamento das amostras	27
2.	Quantificação de metais	28
2.1.	Quantificação de arsénio, cádmio e chumbo	28
2.1.1.	Digestão das amostras	28
2.1.2.	Quantificação por AAS.....	28
2.1.3.	Controlo de qualidade	29
2.2.	Quantificação de mercúrio	29
3.	Tratamento estatístico	31
IV.	Resultados	32
1.	Características das habitações analisadas	32
2.	Arsénio	33
3.	Cádmio	35
4.	Chumbo.....	37
5.	Mercúrio.....	39
6.	Correlação entre variáveis.....	41
V.	Discussão.....	43
VI.	Conclusões e perspectivas futuras.....	45
VII.	Referências Bibliográficas.....	47

Lista de Figuras

Figura 1 - Relação entre bioacessibilidade e disponibilidade.....	10
Figura 2 - Esquema ilustrativo da passagem do chumbo pelos diferentes compartimentos ambientais através dos quais as plantas, animais e humanos estão expostos.....	17
Figura 3 - Órgãos afetados pelo chumbo.....	20
Figura 4 - Ilustração das principais vias no ciclo global do mercúrio.....	22
Figura 5 - Amostras de pó doméstico. Na imagem da esquerda encontra-se uma amostra de pó retirada diretamente do saco, a imagem da direita apresenta o pó depois de submetido ao processo de dupla crivagem (5 mm e 500 µm)	26
Figura 6 - Equipamento utilizado para a quantificação do mercúrio total: NIC-MA-3000 (Nippon Instruments Corporation, Japan)	29
Figura 7 - Boxplot com das concentrações de arsénio (ppm) das amostras de pó doméstico analisadas. São apresentados o valor mínimo, primeiro Quartil (Q1), a mediana (segundo Quartil), o terceiro Quartil (Q3) e o valor máximo	32
Figura 8 - Gráfico das concentrações médias de arsénio total (n=3, ppm) e desvios padrão das amostras de pó doméstico obtidas no estudo. A linha horizontal a preto corresponde à concentração máxima de referência estipulada (20 ppm) na Portaria N° 1450/2007, de 12 de Novembro para solos e dragados.....	33
Figura 9 - Boxplot das concentrações de cádmio em amostras de pó doméstico recolhidas no estudo (ppm). São apresentados o valor mínimo, primeiro Quartil (Q1), a mediana (segundo Quartil), o terceiro Quartil (Q3) e o valor máximo. Os asteriscos representam os valores extremos (<i>outliers</i>).....	34
Figura 10 - Gráfico das concentrações médias de cádmio total (n=3, ppm) e desvios padrão das amostras de pó doméstico obtidas no estudo. A linha horizontal a preto corresponde à concentração máxima de referência estipulada (1 ppm) na Portaria N° 1450/2007, de 12 de Novembro para solos e dragados.....	35
Figura 11 - Boxplot das concentrações de chumbo em pó doméstico (ppm). São apresentados o valor mínimo, primeiro Quartil (Q1), a mediana (segundo Quartil), o terceiro Quartil (Q3) e o valor máximo.....	36
Figura 12 - Gráfico das concentrações médias de chumbo total (n=3, ppm) e desvios padrão das amostras de pó doméstico obtidas no estudo.....	36
Figura 13 - Distribuição por décadas dos resultados da análise das concentrações de chumbo no pó doméstico das habitações (1 a 21).	38
Figura 14 - Grafico Boxplot das concentrações de mercúrio (ppm). São apresentados o valor mínimo, primeiro Quartil (Q1), a mediana (segundo Quartil), o terceiro Quartil (Q3) e o valor máximo. Os asteriscos representam os valores extremos (<i>outliers</i>). De notar a sobreposição de	

dois outliers com valores muito próximos, 1,082 e 1,075, correspondentes às casas 7 e 21, respectivamente. 39

Figura 15 - Concentrações de mercúrio total (ppm) no pó recolhido a partir do saco de aspirador das habitações em estudo. A linha horizontal a preto corresponde à concentração máxima de referência estipulada (0,5 ppm) na Portaria N° 1450/2007, de 12 de Novembro para solos e dragados 39

Lista de Tabelas

Tabela 1- Resumo dos efeitos na saúde humana da exposição ao arsénio.....	13
Tabela 2 - Resumo dos efeitos na saúde humana da exposição ao cádmio.....	16
Tabela 3- Caracterização das habitações em estudo com indicação do ano de construção, tipologia habitacional e concentrações dos metais em estudo.....	31
Tabela 4 - Resultados da Correlação de Spearman aplicada às variáveis em estudo.....	40
Tabela 5 - Resultados da Correlação de Spearman aplicada às variáveis avaliadas em amostras obtidas em apartamentos.....	41
Tabela 6 - Resultados da Correlação de Spearman aplicada às variáveis avaliadas em amostras obtidas em moradias.....	41

Lista de Acrónimos

AAS	Espectroscopia de absorção atômica
ALAD	D- ácido aminolevulínico desidratase
ALD	Abaixo do limite de deteção
As	Arsénio
BLLs	Níveis de chumbo no sangue
Cd	Cádmio
COSVs	Compostos orgânicos semi-voláteis
COVs	Compostos orgânicos voláteis
DIN	Método <i>Deutsches Institut- für Normung e.V.</i>
DPOC	Doença Pulmonar Obstrutiva Crónica
EXAFS	<i>Extended X-ray absorption fine structure</i>
HEPA	High Efficiency Particulate Arrestance
Hg	Mercúrio
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
IVG	<i>In vitro</i> gastrointestinal method
MeHg	Metilmercúrio
na	Não analisado
nd	Informação não disponível
NO ₂	Dióxido de azoto
O ₃	Ozono
OMS	Organização mundial de saúde
PAH	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
Pb	Chumbo
PBDEs	Éteres difenil-polibromados
PBET	Physiologically based extraction test
PCBs	Bifenilos policlorados
PFCs	Compostos perfluorados
PM	Matéria particulada
QI	Quociente de inteligência
SBRC	Solubility Bioaccessibility Research Consortium method
SO ₂	Dióxido de enxofre

TDI	Dose Tolerável diária
THg	Mercúrio Total
TWI	Dose Tolerável Semanal
UBM	Método BARGE unificado
UL	Tolerable Uptake Intake Leve
XANES	X-ray absorption near-edge structure

I. Introdução geral

1. Introdução

1.1 O ambiente doméstico como recetor e fonte de contaminantes.

Atualmente as pessoas passam cerca de 85 a 90% do seu tempo no interior de edifícios, (EEA, 2013) sendo grande parte passada no interior das habitações. Em média um adulto passa cerca de 65 % (equivalente a 15,7h/dia) do seu tempo dentro de casa (Brasche et al, 2005). Considerando o elevado nº de horas despendidas no ambiente doméstico e considerando que no interior das habitações existem vários tipos de contaminantes é importante compreender e descrever este ambiente. Este estudo é tanto mais necessário quando consideramos que para muitas classes de contaminantes a concentração no ambiente interior é superior à concentração no exterior (ver (Maertens et al, 2004) e referências nele contidas).

Os contaminantes domésticos podem ter várias origens dentro da própria casa. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2008) descreve algumas das fontes dos contaminantes domésticos, das quais destacamos: os combustíveis usados em sistemas de aquecimento (gasóleo, óleo, gás, carvão, madeira); os produtos derivados da queima de tabaco; os materiais de construção e decoração (móveis, cortinados, carpetes, papel de parede, etc.); os produtos de limpeza e manutenção das habitações; produtos de higiene pessoal; os produtos libertados durante atividades específicas (como por ex. olaria, pintura, jardinagem, soldagem...), ao que vem acrescer os contaminantes/produtos gerados por fontes exteriores.

Tanto os seres humanos como os animais estão expostos a uma mistura complexa de muitos poluentes atmosféricos emitidos a partir de várias fontes, e sujeitos a processos atmosféricos que podem criar novos poluentes e apresentam vários impactos na nossa saúde (EEA, 2013). Na avaliação da qualidade do ambiente interior são vários os parâmetros a considerar, os poluentes mais comuns no ar são o ozono (O_3), dióxido de enxofre (SO_2), dióxido de azoto (NO_2) e matéria particulada (PM) (WHO, 2006b).

A matéria particulada (PM) é um termo usado para designar uma mistura heterogénea de particulados com tamanhos diferentes e diferentes composições químicas (EEA, 2013). As PM podem ter origem em vários compostos de diferentes fontes, como partículas de cinza resultantes de combustões incompletas, compostos orgânicos, sais inorgânicos (sulfatos, nitratos), pó ressuspenso por vento, sais marítimos, etc (EEA, 2013). A Agência Ambiental Europeia (EEA) descreve as diferentes classes de tamanhos de PM como: PM10 (partículas com

diâmetro aerodinâmico nominal inferior ou igual a 10 μm); PM_{2.5} (partículas com diâmetro aerodinâmico nominal inferior ou igual a 2.5 μm); PM_{1.0} (partículas com diâmetro aerodinâmico nominal inferior ou igual a 1.0 μm) e partículas ultrafinas (diâmetro aerodinâmico nominal inferior ou igual a 0.1 μm) (EEA, 2013). De acordo com a Agência Ambiental Europeia (EEA), as partículas com mais efeitos deletérios na nossa saúde são as PM_{2.5} e inferiores pois após inalação têm a capacidade de chegar aos pulmões, e deste modo provocar interações químicas e físicas e assim induzir irritação e dano. De salientar que quanto mais pequenas as partículas maior poder de penetração nos pulmões (EEA, 2013) pelo que têm sido realizados estudos de modo a avaliar os efeitos das partículas mais pequenas.

Tradicionalmente a avaliação da qualidade do ambiente interior é realizada recorrendo à avaliação do ar interior. No entanto, face à elevada variabilidade espacial e temporal dos contaminantes no ar, esta matriz não permite avaliar de uma forma integrada e numa escala temporal longa a qualidade do ambiente doméstico (Whitehead et al, 2011). Considerando as limitações da utilização do ar interior, foi proposta a utilização do pó doméstico como matriz para avaliação da qualidade do ambiente interior (Whitehead et al., 2011).

O pó doméstico reflete e integra os contaminantes existentes no ar, que ao adsorverem à matéria particulada acabam por se depositar (Maertens et al., 2004). Consequentemente, esta matriz atua como um reservatório em que os químicos se encontram protegidos dos processos de degradação que ocorrem naturalmente no ambiente exterior (particularmente quando no interior de um saco de aspirador- por isso a forma mais frequente de amostragem), pois encontra-se protegida da luz solar, de flutuações de temperatura, e da ação de microrganismos (Bernalte et al, 2012; Maertens et al., 2004; Oomen et al, 2008).

O pó doméstico é descrito por Oomen et al.(2008) como uma mistura heterogénea de substâncias de várias fontes, incluindo partículas de solo ressuspensas e transportadas para o interior pela roupa e calçado, deposição de partículas atmosféricas, cabelo, fibras (naturais e artificiais), fungos, pólenes, alergénios, bactérias, vírus, pelos de animais, restos de pele, fumo (de atividades relacionadas com a preparação de alimentos e com o aquecimento), componentes dos edifícios e mobiliário, entre outros. Resumidamente, o pó doméstico pode ter origem tanto em fontes exteriores como fontes interiores à própria casa (Ibanez et al, 2010). A composição e as características físico-químicas do pó doméstico irão determinar o tipo de contaminantes que a ele estão associados, assim como a adsorção dos contaminantes irá depender do tipo, do tamanho, da textura da superfície, polaridade e lipofilicidade das partículas (Maertens et al., 2004).

1.2. Classes de contaminantes

O ambiente doméstico pode incluir vários contaminantes como os metais, compostos orgânicos voláteis (COVs), compostos orgânicos semi-voláteis (COSVs), contaminantes biológicos e agentes físicos (Le Cann et al., 2011).

Os metais podem ser contaminantes do pó doméstico, sendo que estes se encontram presentes no solo e no pó muitas vezes em concentração superior aquela em que ocorrem noutros meios ambientais (Ibanez et al., 2010). Em geral, os metais (pelo menos nas suas formas inorgânicas) encontram-se na forma de partículas (Le Cann et al., 2011). Um dos metais mais conhecidos como contaminante do ambiente doméstico é o chumbo, no entanto existem vários metais no pó doméstico que podem ter impacto na nossa saúde (Le Cann et al., 2011). O pó doméstico é considerado uma fonte importante de exposição a metais nas pessoas, especialmente nas crianças (Pat E Rasmussen et al., 2013). Uma descrição mais pormenorizada sobre os metais em ambiente doméstico será fornecida no ponto 2 da presente introdução.

Os Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) encontram-se, normalmente, na forma gasosa; são químicos com a capacidade de volatilizar à temperatura ambiente e são comumente encontrados no ar interior (Le Cann et al., 2011).

Os Compostos Orgânicos Semi-Voláteis (COSVs) estão presentes na forma gasosa e em partículas inaláveis que se depositam no pó doméstico, logo esta classe de contaminantes é das mais estudadas nesta matriz (Le Cann et al., 2011). Exemplos dos SVOCs mais estudados são os pesticidas e biocidas; seguidos por difeniléteres polibromados (PBDEs) e ftalatos; hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), polibifenilos clorados (PCBs); compostos perfluorados (PFCs) e outros compostos (organofosfatos, compostos organoestânicos, almíscares...) (Le Cann et al., 2011).

Os principais contaminantes biológicos do ambiente doméstico são os fungos, as endotoxinas e alergénios (Le Cann et al., 2011).

Os agentes físicos ambientais dizem respeito à nossa exposição ao ruído, a campos eletromagnéticos e de rádio frequência (Le Cann et al., 2011).

1.3. Caracterização física do pó doméstico

As partículas de pó podem variar em forma e tamanho. O tamanho das partículas de pó influencia a concentração de contaminantes nele contido. Al-Rajhi et al. (1996) analisou vários metais depositados no pó, incluindo o chumbo, e observou fortes correlações entre as concentrações dos metais e o tamanho das partículas, tendo verificado que as concentrações dos metais aumentavam com a diminuição do tamanho de partícula. Assim foi sugerido que a

melhor forma de exprimir os resultados da concentração de um metal seria em função da média de proporções das partículas do pó (Al-Rajhi et al., 1996). Segundo Cao et al. (2012) os resultados da avaliação do risco de exposição de diferentes tipos de tamanho de partículas de pó poderão apresentar uma diferença de até 10 vezes. Desta forma torna-se necessária uma normalização do tamanho das partículas analisadas se se pretender comparar estudos. No entanto, a maioria dos estudos publicados não segue esta recomendação, o que torna a comparação dos resultados obtidos difícil (Cao et al., 2012).

A maior concentração de contaminantes na fração mais pequena das partículas deve-se essencialmente ao facto das partículas mais pequenas terem uma concentração maior de matéria orgânica e uma maior superfície de área por massa (ou volume) (Beamer et al, 2012; Cao et al., 2012; Mercier et al, 2011). Por outro lado, as partículas de solo de moda mais pequena têm uma maior percentagem de argilas, que oferecem, pelas suas superfícies continuamente carregadas negativamente, mais locais de ligação para os contaminantes, em particular os catiões metálicos (Beamer et al., 2012).

1.4. Métodos de recolha de pó doméstico

A escolha do método ideal para recolha do pó doméstico é uma função dos objetivos do estudo, que condicionam por exemplo a fração do pó que se pretende estudar e as divisões das casas a amostrar. Normalmente, antes de escolher o melhor método identificam-se as divisões da casa em que as pessoas passam a maioria do seu tempo, e quais as atividades que as expõem a contaminantes (Lioy et al, 2002).

A evolução dos métodos de recolha do pó e os pontos fortes e fracos de cada tipo de método encontram-se descritos em vários estudos (Lioy et al., 2002; Mercier, Glorennec, Thomas, & Bot, 2011; Sterling et al., 1999). As técnicas de amostragem, a preparação da amostra e a distribuição do tamanho das partículas podem influenciar os resultados analíticos (Cao et al., 2012; Lioy et al., 2002).

Várias agências ambientais, incluindo, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA), têm trabalhado no sentido de garantir uma uniformização dos métodos de recolha e análise de pó interior. No caso particular do chumbo existem recomendações da USEPA que datam de há 20 anos (USEPA, 1995a). No entanto, grande parte dos estudos científicos publicados não segue as recomendações propostas, o que inviabiliza uma correta comparação de resultados entre os diferentes estudos.

1.4.1. Métodos passivos

Os métodos passivos de recolha de pó envolvem a recolha do pó depositado em caixas estacionárias, placas não electrostáticas, em papel de filtro seco ou em placas de Petri abertas colocados por um determinado período de tempo (Mercier et al., 2011). Estes métodos são raramente usados para análise de contaminantes orgânicos, devido ao tempo necessário para obter uma quantidade significativa de amostra. No entanto, para outros contaminantes em que a quantidade de amostra não necessita de ser elevada, são bastante usados (Mercier et al., 2011). De acordo com Orecchio et al. (2013) uma das principais vantagens dos amostradores passivos é que permite obter os valores médios da concentração dos contaminantes ao longo duma escala temporal e espacial assim como obter informações integradas.

1.4.2. Métodos ativos

Os métodos ativos como aspirar, varrer ou usar toalhetes são os mais utilizados (Mercier et al., 2011). Dos principais métodos ativos destacamos os seguintes:

1.4.2.1. Aspiradores e sacos de aspirador

Os investigadores geralmente recolhem amostras do pó das casas através dos aspiradores dos residentes da casa ou pela recolha do pó do chão ou outras superfícies usando um aspirador padronizado, como o HVS3 (Whitehead et al., 2011). Este aspirador (HVS3) é usado para amostrar poluentes em pisos interiores, tapetes, carpetes e outros tipos de revestimento de chão (Sterling et al., 1999), e encontra-se equipado de modo a separar as partículas mais pequenas e recolher o pó de difícil acesso, que se encontra já profundamente sequestrado na base de tapetes e carpetes, por exemplo (Sterling et al., 1999). A utilização deste aspirador segue a norma ASTM D 5438 (recolha de pó para análise química), e tem como principais desvantagens ser caro e de difícil operação devido ao seu peso, sendo mais apropriado para estudos em pequena escala (Mercier et al., 2011).

O GS80 é outro dos aspiradores de alta eficiência utilizados na recolha do pó e é caracterizado por um sistema de três filtros: um filtro com saco em vácuo (em que ficam retidas as partículas maiores do que 0,3 mm), um filtro com 98% de eficiência na remoção de partículas inferiores a 0,3 mm, seguido de um filtro HEPA (High Efficiency Particulate Arrestance) com uma eficiência de 99,97% (Sterling et al., 1999). Mais tarde este modelo foi

melhorado no GS90, no qual foi usado um motor com uma maior potência (Sterling et al., 1999).

Alguns estudos utilizam outros dispositivos, (p. ex. sacos especiais de aspirador como sacos de vácuo com porosidade conhecida, microfiltros de partículas com alta eficiência para reter partículas > 1 µm, filtros de partículas, um bocal com um filtro de pó, dedais de extração, filtros de fibra de vidro colocados em porta-filtros especiais do tubo de aspirador e aspiradores de mão, que são usados para impedir que o pó entre em contacto com as partes internas do aspirador, especialmente plásticos que podem conter ftalatos, contaminando assim as amostras (Mercier et al., 2011).

A utilização do saco de aspirador normalmente usado pelos residentes elimina a necessidade do investigador se deslocar à residência do voluntário, reduzindo os custos do estudo e minimizando invasões de privacidade (Whitehead et al., 2011). A utilização de sacos de aspirador tem várias vantagens, sobretudo a sua fácil recolha, a elevada quantidade de amostra obtida, a capacidade de analisar a exposição a longo prazo e o facto de a sua recolha ser não invasiva (Oomen et al., 2008). Esta técnica pode ser usada para obter rapidamente uma grande quantidade de pó mas têm como possíveis desvantagens a contaminação através das partes internas do aspirador e um aumento da variabilidade, uma vez que são usadas diferentes marcas e modelos de aspirador (Mercier et al., 2011).

1.4.2.2. Toalhetes

Toalhetes descartáveis são usados para limpar uma área de amostragem delimitada usando um meio húmido com um solvente, normalmente isopropanol ou uma mistura de metanol e água destilada (Mercier et al., 2011; Sterling et al., 1999). Este método é rápido e fácil de implementar e sem nenhuma contaminação. Foi projetado para recolher o pó que é mais propenso a aderir às mãos e, em seguida, ser ingerido, no entanto, a quantidade de pó recolhido é relativamente pequena (Mercier et al., 2011) o que inviabiliza a análise de vários contaminantes (p. ex. os contaminantes orgânicos), particularmente aqueles que necessitam de um grande massa de amostra. É no entanto bastante utilizada na análise de metais no pó tais como o chumbo (Glorennec et al, 2012; Gulson et al, 2013; Lanphear et al., 1996; Le Bot et al, 2011).

Um grande número de métodos em que são utilizadas toalhetes têm vindo a ser desenvolvidos e padronizados como é o caso do SOP da USEPA- procedimento operacional padrão da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos em que é descrita uma digestão ácida do chumbo que se encontra no pó recolhido pelos toalhetes (USEPA, 1995b).

1.5. Vias de exposição ao pó doméstico

A nossa exposição ao pó ocorre através da ingestão, inalação e contacto dérmico (Oomen et al., 2008; Whitehead et al., 2011). A absorção de tóxicos a partir do pó doméstico por via dérmica é maioritariamente negligenciável, particularmente no caso dos metais (Paustenbach, 2000). Por esta razão iremos focar-nos nas outras duas vias de exposição.

1.5.1. Inalação

A quantidade do pó doméstico inalado é estimada a partir do nível de partículas no ar (mg/m^3), o volume do ar inalado e a média do peso corporal (tipicamente, 70 Kg para os adultos e 15kg para as crianças) (Oomen et al., 2008). Por norma é geralmente aceite que um adulto inala $19,9 \text{ m}^3$ e uma criança inala $7,6 \text{ m}^3$ de ar por dia.

Quando se assume que a concentração constante das partículas suspensas no ar é de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, e o volume de ar a que estamos expostos, a quantidade de partículas suspensas inaladas é em média de 0,8 mg/dia para os adultos e 2,0 mg/dia para as crianças (Oomen et al., 2008).

Em geral, as partículas com diâmetro aerodinâmico de $10 \mu\text{m}$ ou mais pequenas, PM10, podem ser inaladas pelos humanos e eventualmente depositadas nas zonas mais profundas dos pulmões- os alvéolos - onde ocorrem as trocas gasosas (Carrizales et al., 2006; Oomen et al., 2008). No caso das partículas maiores, estas depositam-se, com ajuda do muco, geralmente no início dos tubos brônquicos sendo movidas pelos movimentos ciliares em direção ao esófago, e conseqüentemente ingeridas (Oomen et al., 2008). Os contaminantes associados às PM10 contribuem para a exposição pulmonar, no entanto, este facto pode ser subestimado pois apenas uma parte das partículas vão ser depositadas enquanto a outra parte é expirada para o exterior (Oomen et al., 2008).

No caso das crianças, as taxas de inalação diferem dos adultos devido ao seu tamanho, fisiologia, comportamento, e nível de atividade. Bebés e crianças têm uma taxa metabólica de repouso superior e uma taxa de consumo de oxigénio também superior em comparação com os adultos, devido ao seu rápido crescimento e também porque a superfície pulmonar é relativamente superior por unidade de peso corporal (USEPA, 2011). Assim, as crianças são mais afetadas pela inalação de pó doméstico (USEPA, 2011).

Apesar desta via de exposição ser por vezes considerada irrelevante para alguns contaminantes, quando uma substância apresenta efeitos locais nos pulmões, como é o caso de alguns metais, esta via deve ser tida em conta (Oomen et al., 2008).

1.5.2. Ingestão

As crianças e bebês ingerem quantidades mais elevadas de contaminantes domésticos devido ao seu contato frequente com chão, carpetes e outras superfícies onde se acumula pó (Kefeni et al, 2013). Tanto os adultos como as crianças executam atividades “mão- boca”, sendo esta uma das vias de ingestão, pois as partículas de pó mais pequenas têm a capacidade de aderir às mãos, existindo ainda outras vias, como a deposição do pó na comida ou nas superfícies de preparação de comida na cozinha (Beamer et al., 2012).

As taxas de ingestão do pó doméstico apresentam valores divergentes pois existem apenas métodos indiretos para estimar a ingestão diária por adultos e crianças (Oomen et al., 2008). Wilson et al. (2013) utilizou um método que envolveu a estimativa do pó doméstico e do solo exterior com as taxas de ingestão acidental (por exemplo estimando a quantidade de solo/pó que adere às mãos e a frequência de ingestão), e quanto tempo as pessoas estão expostas a solo/pó durante um dia de atividade normal. As taxas de ingestão de pó e solo calculados por Wilson et al. (2013) envolveram como parâmetros: a carga da matriz que se encontra nas mãos, área de superfície da mão, a fração da área de superfície da mão que servirá os alimentos à boca ou contato com os alimentos, frequência de eventos “mão-boca”, fator de extração de saliva e o tempo de exposição. Os valores obtidos por estes investigadores apontam para uma taxa de ingestão do pó doméstico de 2,5 e 41 mg/dia para um adulto e criança, respetivamente. No entanto outros estudos apontam valores bastante superiores (Oomen et al., 2008; Wilson et al., 2013). Apesar de este estudo ser recente, os valores máximos normalmente aceites na literatura são de 50mg/dia para os adultos e 100mg/dia para as crianças (Oomen et al., 2008). Apesar de este estudo ser recente, os valores máximos normalmente aceites na literatura são de 30 mg/dia para adultos e 60 mg/dia para as crianças (Coelho et al. 2014).

1.6. Bioacessibilidade e Biodisponibilidade

De modo a avaliar os riscos dos contaminantes na saúde humana foi necessário criar modelos para estudar os seus efeitos e assim estimar a concentração de contaminantes que por ingestão passam para o fluido gastrointestinal. Assim, foram desenvolvidos modelos *in vitro* e modelos *in vivo* para estimar qual a concentração que consegue passar para o sangue causando efeitos na saúde (Collins et al, 2015).

A USEPA define bioacessibilidade como uma medida da solubilidade fisiológica do metal no portal de entrada para o corpo (USEPA, 2007). Collins et al. (2015) e Oomen et al.(2000)

definem bioacessibilidade de um contaminante a como a quantidade máxima libertada do contaminante pela matriz em estudo num sistema gastrointestinal sintético, sendo que esta fração representa a quantidade máxima de um contaminante que está disponível para absorção no trato gastrointestinal.

A bioacessibilidade de um metal depende de vários fatores como a composição mineralógica das fases em que o metal existe, se é encapsulado, da cinética de libertação sob condições ácidas e enzimáticas, da presença do potencial inorgânico e ainda se existem complexantes orgânicos (Turner et al, 2007). A pH mais elevados e no ambiente rico em carbono do intestino, os metais podem ser estabilizados por complexação em solução, na adsorção, ou sofrer alteração dos locais na superfície da partícula, ou ainda precipitar como compostos relativamente insolúveis (Turner et al, 2007).

Assim sendo, foram desenvolvidos modelos *in vitro* de modo a avaliar a transferência dos contaminantes para o fluido gastrointestinal determinando a sua bioacessibilidade (Collins et al., 2015; Oomen et al., 2002). Alguns dos métodos mais comuns que analisam a solubilidade/bioacessibilidade *in vitro* incluem: o método *in vitro* gastro- intestinal (IVG), o método *physiologically based extraction test* (PBET), o método *Deutsches Institut- für Normung e.V.* (DIN), e método *unified BARGE method* (UBM) (Li et al, 2015). Todos estes métodos tem o mesmo princípio no entanto existem diferenças de parâmetros de ensaio utilizados como: o pH gástrico, razão de tempo de extração, e a quantidade do pó/solução, o que resulta em diferentes valores de bioacessibilidade para o mesmo composto dependendo do ensaio utilizado (Li et al., 2014).

No caso do PBET, este teste tem a capacidade de mimetizar sequencialmente as condições químicas do intestino, e proporcionar informação da mobilização mecânica do metal que se encontra no pó ingerido para o trato gastrintestinal (Turner et al, 2007).

As principais vantagens dos testes de bioacessibilidade atualmente em uso são: relativa simplicidade, alto rendimento, considerações éticas significativamente reduzidas, sustentabilidade, redução de custos e a capacidade de desenvolver um procedimento operacional reprodutível (Collins et al., 2015).

Apesar dos modelos de bioacessibilidade serem importantes na avaliação da toxicidade dos contaminantes, não têm a capacidade de avaliar a transferência do contaminante para a corrente sanguínea.

Outro conceito que é necessário ter em atenção e analisar é a biodisponibilidade dos contaminantes após ingestão. As avaliações de risco geralmente assumem que todos os contaminantes como por exemplo o chumbo que se encontra no solo e no pó são absorvidos

para a circulação sistémica arterial após ingestão oral (isto é, 100 % biodisponível) (Li et al., 2015). A USEPA define biodisponibilidade como a fração de uma dose ingerida que atravessa o epitélio gastrointestinal e torna-se disponível para distribuição aos tecidos internos e órgãos alvos (USEPA, 2007).

Segundo Bradham et al. (2014) existem muitos fatores que podem afetar a biodisponibilidade dos contaminantes no pó doméstico, como a composição química e os fatores físicos relacionados com o solo e pó (p. ex. pH, tamanho de partícula, a presença de outros produtos químicos, e quanto tempo os contaminantes antropogénicos estiveram em contacto com o solo), bem como variáveis biológicas e fisiológicas do indivíduo exposto.

Investigadores como Li et al. (2014) estimaram os valores de biodisponibilidade e bioacessibilidade dos metais no pó doméstico como o chumbo e arsénico (Li et al, 2014) de modo a fornecer relações entre estes dois conceitos.

Nos estudos *in vivo* são utilizados diferentes modelos animais como, por exemplo, suínos e roedores de modo a avaliar a biodisponibilidade de contaminantes que se encontram em solos e no pó doméstico (Li et al., 2014). Apesar da importância destes estudos para avaliar a passagem dos contaminantes para o sangue e a sua chegada aos órgãos alvo, apresentam desvantagens como o tempo necessário, despesas elevadas e as questões éticas associadas com ensaios *in vivo* (Li et al., 2014). Um exemplo de um dos métodos validado para a biodisponibilidade realizado em suínos é método proposto pelo *Research Consortium* (SBRC) (Oomen et al., 2002)

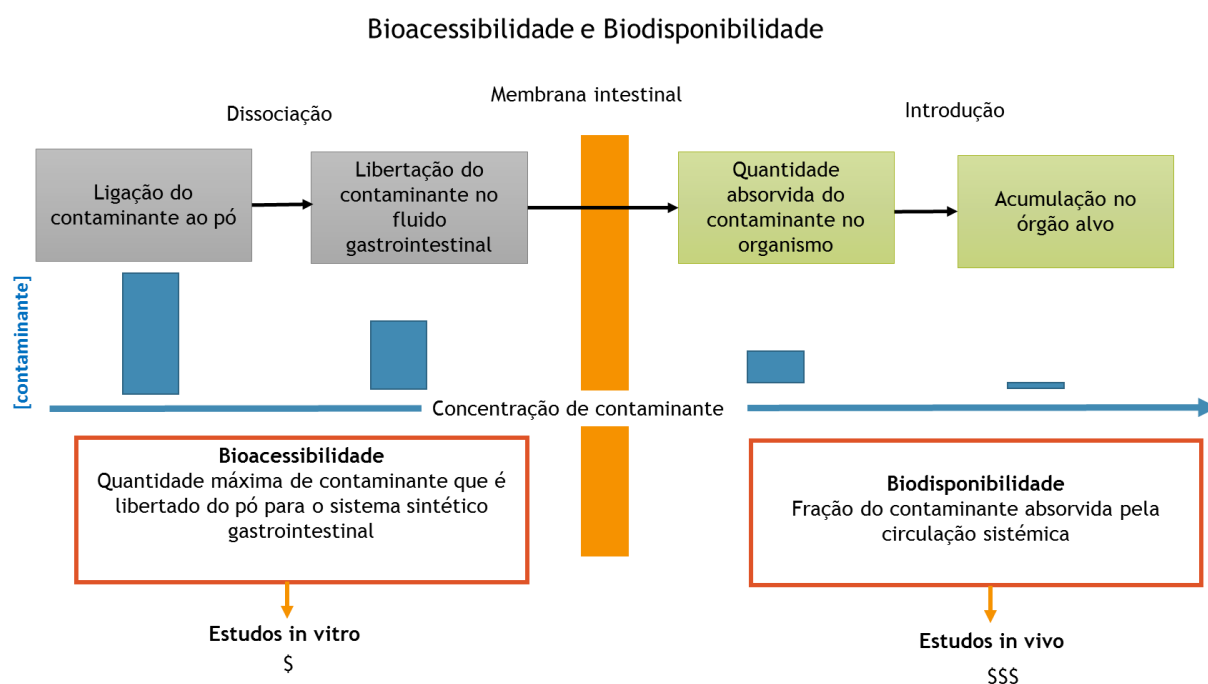


Figura 1. Relação entre bioacessibilidade e disponibilidade. Adaptado de Collins et al. (2015)

2. Os metais no pó doméstico

Tal como referido na seção 1.2. os metais são contaminantes que se encontram no pó doméstico e podem ser classificados em essenciais e não-essenciais. No caso dos metais essenciais só quando a sua concentração é superior à dose considerada ótima é que são tóxicos, no caso dos metais não essenciais estes podem ser tóxicos a qualquer concentração, sendo que para alguns elementos tais como o chumbo qualquer dose é tóxica (Barbieri et al, 2014; WHO, 2010b).

Os metais não são biodegradáveis, podem ser bioacumulados e para alguns os mecanismos de homeostase não são conhecidos (Kurt-Karakus, 2012; Mohmand et al., 2015). São vários os efeitos deletérios decorrentes da ingestão de metais, como por exemplo a disrupção do sistema nervoso central, insuficiência reprodutiva, genotoxicidade, e problemas gastrointestinais (Mohmand et al., 2015). Alguns metais têm a capacidade de afetar o sistema nervoso durante o período de crescimento máximo do cérebro, interromper o funcionamento normal dos órgãos internos e atuar como cofatores de doenças (Ibanez et al., 2010). As crianças são particularmente afetadas pela exposição a metais devido (1) ao crescimento cerebral a que estão sujeitas, (2) à maior adsorção dos metais pelo sistema digestivo e (3) apresentarem uma maior sensibilidade da hemoglobina a esses metais, pelo que são particularmente vulneráveis ao envenenamento (Kurt-Karakus, 2012).

3. Arsénio

3.1. Caracterização geral

O arsénio (As) é um mineral que é encontrado no ambiente onde persiste e não se deteriora (ATSDR, 2006). Este metal tóxico pode existir nas formas inorgânica (com duas espécies principais As III e As V), orgânica ou ainda sob a forma de gás arsénico (ATSDR, 2006; WHO, 2002).

De acordo com a ATSDR (ATSDR, 2006) a toxicidade relativa do arsénio depende principalmente da forma (inorgânica ou orgânica), estado de valência, solubilidade, estado e pureza física, e taxas de absorção e eliminação. As formas de arsénio que são mais rapidamente absorvidas (formas de arsénio inorgânico) são mais tóxicas, enquanto as que são mais rapidamente eliminadas, tendem a ser menos tóxicas (ATSDR, 2006)

O arsénio inorgânico é geralmente mais tóxico do que o arsénio orgânico e o arsénio elementar é geralmente considerado como não tóxico, devido à sua insolubilidade em água e, conseqüentemente, nos fluidos corporais (ATSDR, 2006).

Os compostos inorgânicos de arsénio são considerados carcinogêneos humanos do grupo I, portanto a exposição deve ser " tão baixa quanto for razoavelmente possível" (IARC, 2012).

3.2. Fontes

O arsénio no ambiente é um resultado de atividades naturais e antropogênicas. Este metal entra no ambiente naturalmente através das águas subterrâneas, sob a forma de mineral, e processos geotérmicos (ATSDR, 2006; IARC, 2004b). No entanto, as atividades antropogênicas são atualmente responsáveis pela grande parte do arsénio em circulação. Estas atividades incluem a mineração, e a indústria (particularmente a indústria metalomecânica: o arsénio é um subproduto do processo de fundição-separação de metal a partir de rocha para muitos minerais, p. ex. cobalto, ouro, chumbo, níquel e zinco) (ATSDR, 2006; IARC, 2004b). Devido às suas propriedades biocidas o arsénio é usado em algicidas, dissecantes utilizados na colheita mecânica de algodão, herbicidas, e pesticidas, produção de conservantes de madeira (podendo, por exemplo, ser encontrado como contaminante de uísque devido ao processo de envelhecimento em tonéis de madeira), e em medicamentos. Pode ainda ser usado no fabrico de vidro e como componente de dispositivos semicondutores (ATSDR, 2006).

As principais fontes de arsénio inalado incluem emissões atmosféricas provenientes de queima de combustíveis fósseis que contêm arsénio, queima de material que contém arsénio como por exemplo madeira preservada com arsénio, operações de fabrico de vidro, instalações de fabrico de pesticidas, fundições, e o fumo do tabaco (ATSDR, 2006; IARC, 2004a).

3.3. Exposição

As principais vias de entrada de arsénio no organismo são a ingestão, a inalação e a absorção dérmica (IARC, 2004a). A ingestão de arsénio orgânico ocorre essencialmente através da dieta. A carne, peixe, e aves correspondem a 80% da ingestão de arsénio na dieta. No entanto, é improvável que a exposição alimentar ao arsénio orgânico constitua um risco para a saúde, pois em contraste com o mercúrio, o arsénio encontra-se presente nos alimentos nas formas orgânicas não tóxicas, ao contrário do arsénio inorgânico (IARC, 2004b; WHO, 2015).

A ingestão de arsénio inorgânico ocorre, maioritariamente, através da ingestão de água contaminada. O arsénio na forma inorgânica é transportado no ambiente principalmente através da água, e pode ser ter a sua origem em afloramentos rochosos ricos no metal, sendo o consumo desta água causa de toxicidade. De facto, a ingestão de água é uma das principais

fontes de exposição a arsénio inorgânico em várias regiões do mundo (Bangladesh, China, Índia, Argentina, Austrália, Chile, México, Taiwan, dos EUA...) (WHO, 2015).

A exposição humana a altos níveis de arsénio também ocorre em especial nas crianças quando brincam em estruturas de madeira tratadas com o metal em que pode ocorrer ingestão por meio de atividades normais de contacto com “mão-boca” ou ainda por ingestão de solo contaminado (ATSDR, 2006).

A inalação é a principal via de exposição humana a arsénio em contexto ocupacional, mas a ingestão e exposição cutânea podem também ser significativas em situações específicas (por exemplo, durante a preparação da madeira tratada com compostos de arsénio) (IARC, 2012).

Na população em geral a ingestão de alimentos (para formas orgânicas de arsénio) ou água contaminada (para arsénio inorgânico) são as principais via de exposição (IARC, 2004a, 2012).

3.4. Efeitos na saúde

Segundo a IARC os compostos de arsénio e arsénio inorgânico são cancerígenos para os seres humanos (Grupo 1) (IARC, 2004a, 2012).

Tabela 1. Resumo dos efeitos na saúde humana da exposição ao arsénio.

Sistemas/Órgãos afetados	Efeitos
• Renal	Cancro de rins e bexiga (IARC, 2004a)
• Respiratório	Cancro dos pulmões (IARC, 2004a)
• Pele	Cancro da pele, hiperpigmentação (IARC, 2004a).
• Gastrointestinal	Doença gastrointestinal (aumento da permeabilidade dos pequenos vasos sanguíneos, levando à perda de fluidos e hipotensão)(ATSDR, 2009).
• Hepático	Cancro do fígado (IARC, 2004a).
• Nervoso	Encefalopatia em doses elevadas, neuropatia periférica(ATSDR, 2009).
• Cardiovascular e Circulatório	Doença vascular (levando a gangrena), alterações hematológicas (ex. anemia), complicações cardíacas (WHO, 2002)
• Reprodutor masculino	Cancro da próstata (IARC, 2004a)

O arsénio possui efeitos diabetogénicos pois apresenta a capacidade para se ligar e inibir o recetor da insulina (WHO, 2002).

Os efeitos na saúde da exposição subcrónica ao arsénio em crianças são semelhantes aos grupos etários mais velhos, ou seja as crianças não parecem ser mais sensíveis do que os adultos, embora as diferenças na dose devam ser consideradas (WHO, 2015).

4. Cádmio

4.1. Caracterização geral

O cádmio (Cd) é um elemento natural que se encontra na crosta terrestre. Geralmente este mineral encontra-se combinado com outros elementos, como oxigénio (óxido de cádmio), cloro (cloreto de cádmio) ou enxofre (sulfato de cádmio, sulfureto de cádmio) (ATSDR, 1999a). O cádmio na sua forma mais pura é um metal branco-prata macio que não apresenta nem sabor nem cheiro distinto e o seu isótopo mais frequente é não radioativo (ATSDR, 1999c, 2011). O cádmio sob a forma sólida e em pó é inflamável, e a sua combustão liberta gases corrosivos e tóxicos (ATSDR, 2011).

Este metal tem propriedades específicas que o tornam adequado para uma ampla variedade de aplicações industriais como: uma excelente resistência à corrosão, baixa temperatura de fusão, alta ductilidade, alta condutividade térmica e elétrica (IARC, 2011).

O cádmio apresenta as seguintes características que influenciam a sua toxicidade: não se degrada no meio ambiente (mas pode mudar de forma química); as partículas de cádmio presentes no ar podem viajar longas distâncias antes de se depositarem nos solos ou na água; algumas formas de cádmio têm a capacidade de se dissolverem em água; e tem a capacidade de se ligar às partículas do solo (ATSDR, 1999a).

4.2. Fontes

O cádmio ocorre naturalmente na crosta terrestre e encontra-se presente na água do oceano, é libertado pela atividade vulcânica e é ainda encontrado em rochas (IARC, 2011). A remobilização de cádmio ocorre através da erosão das rochas que contêm cádmio ou ainda pela sua libertação por fontes antropogénicas (IARC, 2011).

A maioria do cádmio utilizado é obtido como um subproduto a partir das fundições (fusão) de zinco, chumbo, ou de cobre; a partir de instalações de produção de ferro e aço; combustão de combustíveis fósseis (como o carvão ou o petróleo); incineração de resíduos urbanos (como

plásticos e baterias de níquel-cádmio) entre outros (ATSDR, 1999c, 2011; IARC, 2011). O cádmio como subproduto é usado essencialmente em placas de metal e fabrico de pigmentos, baterias, plásticos e fertilizantes fosfatados (ATSDR, 1999a, 2011). No entanto, a principal utilização de cádmio é sob a forma de hidróxido de cádmio, que se encontra em elétrodos para baterias Ni-Cd (IARC, 2011).

Os compostos de cádmio quando libertados na atmosfera podem ser associados a partículas transportadas pelo ar que podem ser respiráveis e/ou ser transportadas por longas distâncias (ATSDR, 2011). O cádmio é então depositado nos solos pela chuva e uma vez no solo, o cádmio move-se facilmente através de camadas de solo e é inserido na cadeia alimentar por absorção foliar ou absorção pela raiz (ATSDR, 2011; IARC, 2011).

4.3. Exposição

A exposição humana ao cádmio ocorre por inalação, ingestão e contato dérmico (ATSDR, 2011).

A população em geral é exposta ao cádmio principalmente através da ingestão de alimentos e, em menor extensão, por via de inalação do ar ambiente, da ingestão de água potável e de solo contaminado ou pó (IARC, 2011). Na nossa alimentação estamos constantemente expostos a alimentos que contêm cádmio, pois baixos níveis são encontrados em todos os alimentos (ATSDR, 1999a). É ainda importante salientar que baixas concentrações de cádmio são encontradas em carnes e peixes, com exceção de certos mariscos (ostras, por exemplo), e certas carnes de órgãos (por exemplo, rim e fígado), que concentram cádmio (IARC, 2011).

O fumo de tabaco é também uma importante via de exposição (ATSDR, 1999c; IARC, 2011).

A inalação é a principal via de exposição ocupacional, embora possa haver ingestão incidental de pó contaminado por cádmio pelas mãos e alimentos (ATSDR, 2011).

Apesar de ser possível ocorrer uma exposição ao cádmio por contato através da pele esta não é considerada uma das principais vias de exposição (ATSDR, 2011).

4.4. Efeitos na saúde

O cádmio e seus compostos são considerados pela IARC (IARC, 2011) como carcinogêneos do grupo I. I. A IARC (IARC, 2011). A tabela 2 descreve os principais efeitos do cádmio na saúde.

Tabela 2. Resumo dos efeitos na saúde humana da exposição ao cádmio

Sistemas/Órgãos afetados	Efeitos
• Renal	Altas concentrações podem causar efeitos adversos renais em indivíduos mais vulneráveis (WHO, 2015)
• Respiratório	Cancro dos pulmões (IARC, 2011). No contexto ocupacional em que se pode respirar altas doses de cádmio pode ocorrer irritação e danificar os pulmões e pode mesmo causar a morte (ATSDR, 1999c)
• Hepático	Efeitos nefrotóxicos (WHO, 2015).
• Cardiovascular e Circulatório	A longo prazo o cádmio através do ar ou através da dieta pode causar danos cardíacos (ATSDR, 1999c; WHO, 2015)
• Reprodutor masculino	Cancro da próstata (IARC, 2011)

O cádmio tem a capacidade de causar cancro do pulmão, cancro de rim e da próstata.

No entanto, a maior preocupação é a exposição a doses mais baixas de cádmio durante um longo período de tempo (ATSDR, 1999c).

É de ainda salientar que os efeitos para a saúde em crianças devem ser semelhantes aos efeitos observados em adultos dependendo da via de exposição (ATSDR, 1999a; WHO, 2015).

5. Chumbo

5.1. Caracterização geral

O chumbo (Pb) é um elemento natural que pode ser encontrado na crosta terrestre, no ar, no solo e na água (WHO, 2010a). Normalmente este elemento de cor cinza-azulada pode ser encontrado a níveis baixos e na sua maioria em depósitos geológicos de galena (PbS), e em depósitos de minerais menos abundantes de anglesite (PbSO₄) e cerrusite (PbCO₃) (Flegal et al, 1995; WHO, 2010a). A Agency for Toxic Substances and Disease Registry (Atsdr 2010) descreve as propriedades deste metal como um elemento muito macio e denso, dúctil, e muito estável e resistente à corrosão. Este metal tem ainda a capacidade de conduzir eletricidade e de ser um escudo contra a radiação (ATSDR, 2010). O chumbo pode existir sob a forma de chumbo inorgânico (ex. tintas, solo, gasolina com chumbo) e de chumbo orgânico (ex. lubrificantes de borracha) (ATSDR, 2010). O chumbo orgânico pode ser mais tóxico que o

chumbo inorgânico pois o nosso organismo absorve-o mais rapidamente (ATSDR, 2010). Segundo a International Agency for Research on Cancer (2006) compostos de chumbo orgânicos, tais como tetraetilo e tetrametilo de chumbo, comportam-se como gases e são absorvidos pelas vias respiratórias em maior quantidade do que as partículas de chumbo inorgânico. Os compostos orgânicos de chumbo também são absorvidos através da pele (IARC, 2006). Os compostos orgânicos de chumbo são classificados como não sendo carcinogênicos para os humanos (IARC, 2006).

Uma vez libertado no ar, o chumbo pode percorrer distâncias longas antes de se depositar no solo, onde se liga às partículas de solo. Dependendo do tipo de compostos de chumbo em apreço e das características dos solos, o chumbo pode passar para água subterrânea (WHO, 2010a).

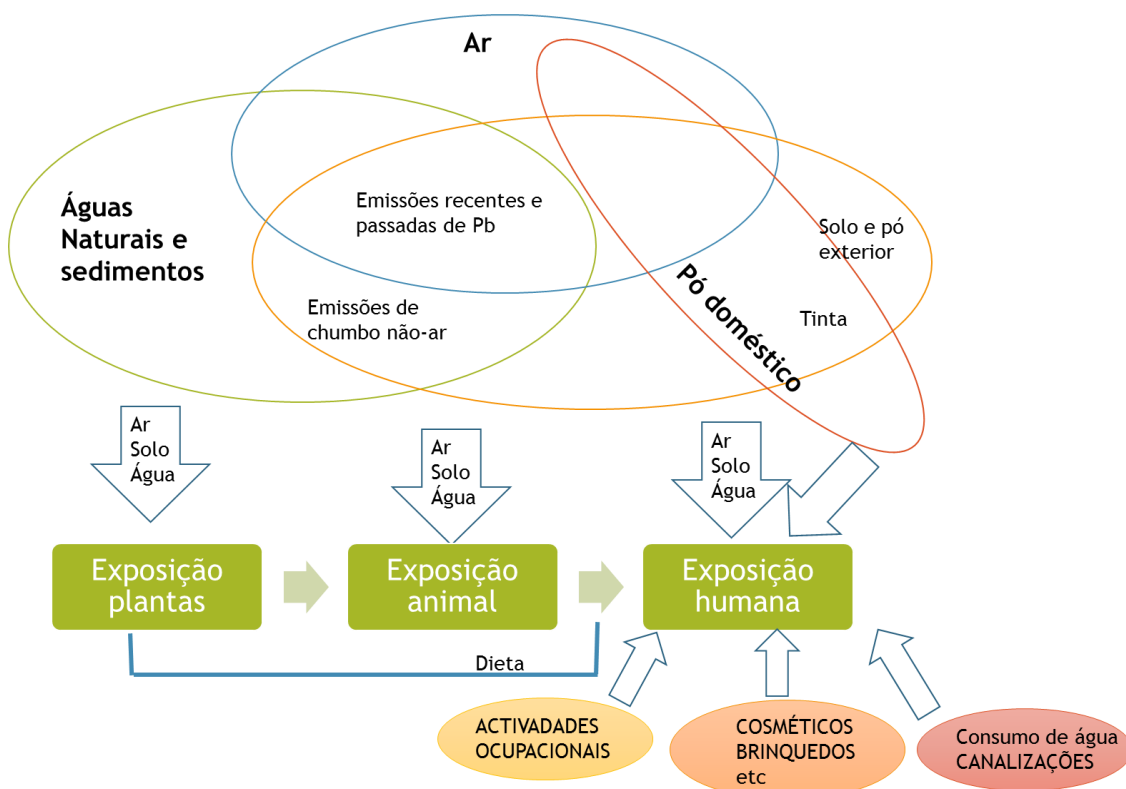


Figura 2. Esquema ilustrativo da passagem do chumbo pelos diferentes compartimentos ambientais através dos quais as plantas, animais e humanos estão expostos. Adaptado de Environmental Protection Agency (2013).

O chumbo é análogo ao cálcio e como tal é incorporado nas vias metabólicas e tróficas onde é então armazenado nos tecidos de matriz predominantemente mineralógica (p. ex., o esqueleto) (Flegal et al, 1995). Os catiões de chumbo (Pb^{2+}) vão também competir nos locais de ligação do Ca^{2+} noutros sistemas celulares como por exemplo nas mitocôndrias, proteína quinase C, calmodulina, vesículas, sinapses, entre outros (Flegal et al, 1995).

Nos sistemas biológicos o chumbo na forma de catião (Pb^{2+}) tem forte afinidade para os grupos funcionais contendo azoto e enxofre (por exemplo, CN^- , RS^- , SH , e imidazol), podendo também formar complexos importantes com ligandos do grupo carboxilo (Flegal et al, 1995).

Por estes motivos apesar da quantificação do chumbo no sangue (BLL) ser a medida mais usada para estimar a dose ou exposição deste metal em estudos epidemiológicos, é necessário ter em conta que tanto a absorção de chumbo como a eliminação nos tecidos moles são muito mais rápidas do que o verificado para locais de armazenamento como o osso (USEPA, 2013).

5.2. Fontes

Este metal foi um dos primeiros elementos a ser usado pelo homem desde a sua descoberta nos tempos pré-históricos, sendo por exemplo utilizado no Império Romano na canalização e utensílios de cozinha (IARC, 2006).

O chumbo é libertado em pequenas quantidades por fontes naturais mas são as atividades antropogénicas as maiores responsáveis pela sua libertação (WHO, 2010a). As atividades humanas que remobilizam o chumbo incluem: exploração mineira; indústrias de fundição; refinação e reciclagem do chumbo; o uso de gasolina com chumbo; produção de baterias (com chumbo e ácido); tintas; produção de joalharia; soldadura, manufatura de cerâmicas e fabrico de cristais; e tratamento de lixo eletrónico (WHO, 2010a).

As fontes domésticas de exposição ao chumbo mais importantes para adultos e crianças incluem: a renovação das casas que ainda possuam tinta com chumbo; lascas de tinta com chumbo que se depositam no pó, e o uso de canalização com chumbo (ATSDR, 2010; WHO, 2010a).

No nosso quotidiano podemos ser expostos a tintas, pigmentos, maquilhagem, ou a coloração do cabelo, brinquedos com chumbo ou acetato de chumbo (ATSDR, 2010; WHO, 2010a). Os adultos também podem ser expostos durante certas atividades ocupacionais em que o chumbo é utilizado como pintura, reparação automóvel e de equipamentos eletrónicos, solda, cerâmica vitrificada, pesca, caça, entre outros (ATSDR, 2010).

5.3. Exposição

A exposição humana ao chumbo pode ocorrer através da ingestão, seguida da inalação, e contato dérmico (ATSDR, 2010).

5.3.1. Ingestão

Cerca de 20% a 70 % do chumbo ingerido é absorvido, no caso das crianças estas têm geralmente a capacidade de absorver uma percentagem mais elevada do que os adultos (ATSDR, 2010). A absorção de chumbo a partir do trato gastrointestinal em humanos é

influenciada pela idade (recém-nascidos e os jovens absorvem uma fração maior do que os adultos), jejum/estado alimentação, nutrição (ex. ingestão de gordura e de calorias, fósforo, cobre, zinco e ferro e especialmente o cálcio), a solubilidade e tamanho de partícula (IARC, 2006).

O chumbo entra no corpo através da atividade normal “mão-boca” e pela ingestão de alimentos contaminados, água, solo e pó (ATSDR, 2010; WHO, 2010a). Os alimentos podem conter altos níveis de chumbo pois a quantidade de chumbo nos frutos e vegetais depende das concentrações deste metal no solo circundante (ex. é mais alta em torno de minas e algumas indústrias) (WHO, 2010a). Os cereais e as especiarias podem também conter níveis elevados de chumbo assim como os alimentos e bebidas armazenadas em latas com chumbo, especialmente no caso de alimentos ou bebidas ácidas (WHO, 2010a). A passagem do chumbo para os alimentos através da cerâmica e de cristal com chumbo também é uma fonte importante de exposição (WHO, 2010a). Certos medicamentos caseiros e/ou étnicos também podem apresentar níveis elevados de chumbo (ATSDR, 2010). A ingestão de água contaminada é, tal como referido anteriormente, uma importante fonte de exposição quando o transporte da água é realizado em tubagens de chumbo (WHO, 2010a).

5.3.2. Inalação

Quase todo o chumbo inalado é absorvido para o interior do organismo, no entanto é necessário ter em atenção aos padrões e taxas de deposição das partículas que são altamente dependentes do tamanho da partícula e da taxa de ventilação (ATSDR, 2010; IARC, 2006).

Desde que os aditivos de gasolina com chumbo foram eliminados em Portugal no ano de 1999 pelo “Decreto-Lei Nº 186-A/99 de 31 de Maio,” (1999) e medidas de controlo foram implementados em indústrias, que as emissões atmosféricas diminuíram e conseqüentemente a inalação deixou de desempenhar um papel importante tão na nossa exposição (ATSDR, 2010). No entanto, a inalação pode ser a principal via de exposição para alguns trabalhadores nas indústrias que envolvem chumbo, e em trabalhadores de construção civil (ATSDR, 2010). Aquando da remobilização de chumbo a partir de incêndios florestais a inalação pode novamente também ser uma via de exposição importante para a população afetada (Odigie et al, 2014).

5.3.3. Contacto Dérmico

A exposição cutânea só é relevante no caso do de trabalhadores em contato com o chumbo orgânico, pois o chumbo orgânico pode ser absorvido diretamente através da pele (ATSDR, 2010).

5.4. Efeitos na saúde

Adultos

Os principais efeitos da exposição a chumbo a longo prazo nos adultos são, de acordo com a Environmental Protection Agency (2013), a hipertensão arterial, decréscimo na função cognitiva, sintomas de depressão e ansiedade, função renal reduzida, e efeitos no sistema imunitário.

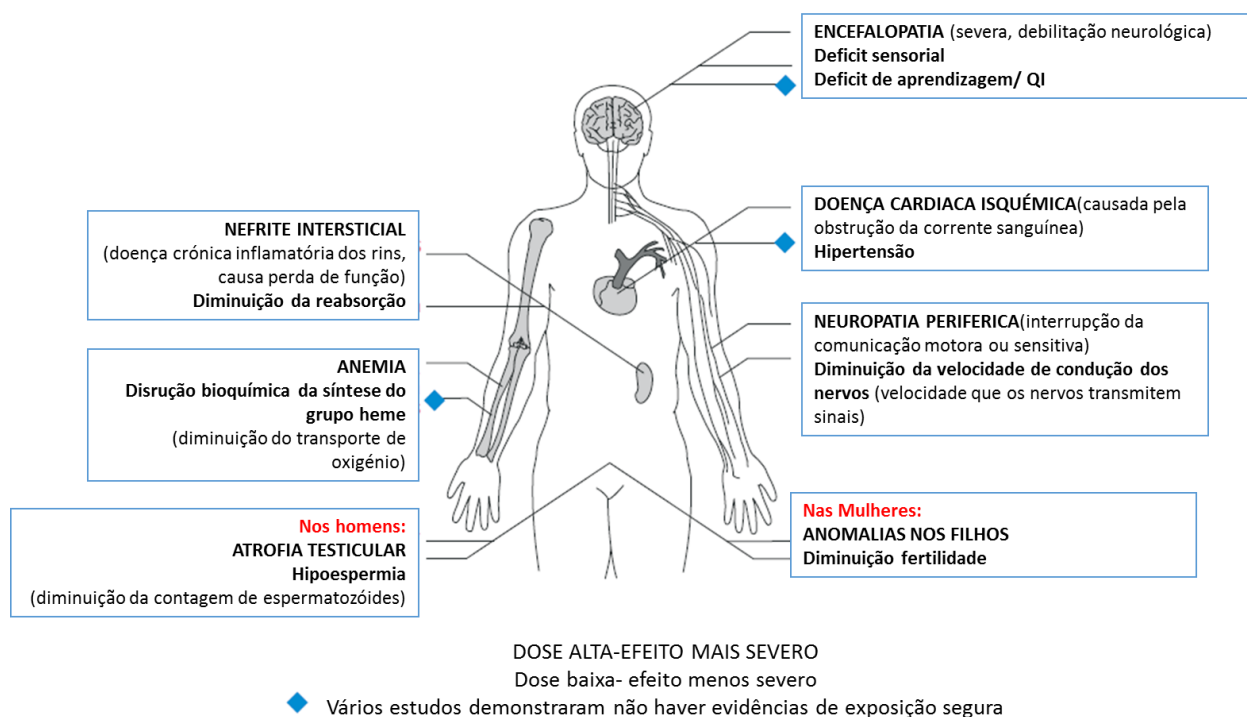


Figura 3. Órgãos afetados pelo chumbo. Adaptado de (ATSDR, 2012)

Nos adultos cerca de 94% da quantidade corporal total de chumbo é armazenada nos tecidos ósseos e o restante é encontrado nos tecidos moles (como o cérebro e fígado); apenas 1% de chumbo é encontrado em circulação no sangue, onde se encontra ligado aos eritrócitos (ATSDR, 2010; Flora & Pachauri, 2010; USEPA, 2013).

É importante salientar que a frequência, o tempo, o nível e duração da exposição ao chumbo podem fazer com que os efeitos observados em adultos não tenham sido identificados, e

exposições passadas mais elevadas, que podem também ter contribuído para o desenvolvimento de efeitos para a saúde, serão apenas observáveis mais tarde na vida (USEPA, 2013).

Mulheres grávidas

Vários estudos em mulheres grávidas indicam que o chumbo atravessa facilmente a placenta e afeta negativamente a viabilidade do feto, bem como o desenvolvimento fetal e a primeira infância (ATSDR, 2010). A exposição pré-natal a baixos níveis de chumbo pode aumentar o risco de baixo peso ao nascer e parto prematuro (ATSDR, 2010). Os efeitos observados podem ser consequência de exposições maternas passadas, uma vez que o chumbo é acumulado nos ossos. Com a remobilização de cálcio na gravidez ocorre também a remobilização de chumbo que tem a capacidade de atravessar a placenta. (ATSDR, 2010).

Crianças

A exposição ao chumbo é um problema de saúde pública devido aos seus efeitos adversos graves, em especial comprometimento no desenvolvimento neuronal em crianças pequenas, muitas vezes acompanhado com a perda de pontos de QI (Quociente de Inteligência) (EEA, 2013). Vários estudos demonstraram uma relação direta entre os níveis de chumbo aos quais as crianças se encontram expostas e a perda de pontos de QI (USEPA, 2013).

O desenvolvimento incompleto da barreira hemato-encefálica em fetos e em crianças muito jovens (até 36 meses de idade) aumenta o risco de entrada de chumbo no sistema nervoso em desenvolvimento, o que pode resultar em perturbações neuro-comportamentais prolongadas ou permanentes (ATSDR, 2010).

A ingestão de cálcio e ferro afeta negativamente a absorção de chumbo, logo o aumento de cálcio na dieta e ingestão de ferro são recomendados para reduzir a absorção de chumbo em crianças (Lanphear et al., 2002).

6. Mercúrio

6.1. Caracterização geral

O mercúrio (Hg) é um elemento presente no ar, água e solo (UNEP, 2008). Ao longo do seu ciclo natural, o mercúrio vai ser sujeito a transformações químicas e físicas (UNEP, 2008). O mercúrio metálico é caracterizado por uma cor branca-prata, encontra-se na forma líquida é brilhante e inodoro (ATSDR, n.d.). A Organização Mundial de Saúde (OMS) descreve as três

formas principais do mercúrio como: o mercúrio elementar (Hg⁰); mercúrio iônico (também conhecido como mercúrio inorgânico com o símbolo químico de Hg (II) ou Hg²⁺); e mercúrio orgânico, como o metilmercúrio (MeHg) o mais persistente (UNEP, 2008).

Estas diferentes espécies de mercúrio apresentam diferentes volatilidades, solubilidades, biodisponibilidades, reatividades e toxicidades (Guney et al, 2013; WHO, 2006a). Na atmosfera, a maior parte do mercúrio encontra-se sob a forma de mercúrio elementar.

Os padrões de transporte aéreo e de deposição de emissões de mercúrio dependem de vários fatores como: a forma química do mercúrio emitido, quantidade de mercúrio, características da área em torno do local, topografia e meteorologia (UNEP, 2008). Uma vez depositado no ambiente o mercúrio inorgânico pode ser convertido por microrganismos em metilmercúrio, sendo esta a forma mais tóxica (UNEP, 2008). O MeHg apresenta a capacidade de biomagnificação (UNEP, 2008) atingindo concentrações elevadas em organismos do topo da cadeia alimentar.

6.2. Fontes

Este metal ocorre naturalmente na crosta da Terra, pode ser originado por atividade vulcânica, energia geotérmica e por fontes antropogênicas. O mercúrio pode ser encontrado em rochas de forma contínua e omnipresente, e através da erosão ser libertado para o ar e para os lagos e rios (UNEP, 2013). Os vulcões emitem e libertam o mercúrio quando entram em erupção, assim como com as atividades geotérmicas levam o mercúrio do subsolo e emitem-no para a atmosfera e libertam-no para os oceanos (UNEP, 2013).

No entanto é a atividade humana é a principal causa de libertação de mercúrio principalmente pela combustão de combustíveis fósseis, atividades de mineração, produção de cimento, produção de petróleo, incineração de resíduos, e produção de lâmpadas fluorescentes (Wang et al, 2013). O mercúrio é também usado em baterias, termómetros e amálgamas dentárias (Chung et al, 2014). Os compostos de mercúrio são também usados como biocidas na indústria do papel, em produtos farmacêuticos, em tintas, no tratamento de sementes, como conservantes de vacinas e como catalisadores industriais (ATSDR, 1999b; UNEP, 2008).

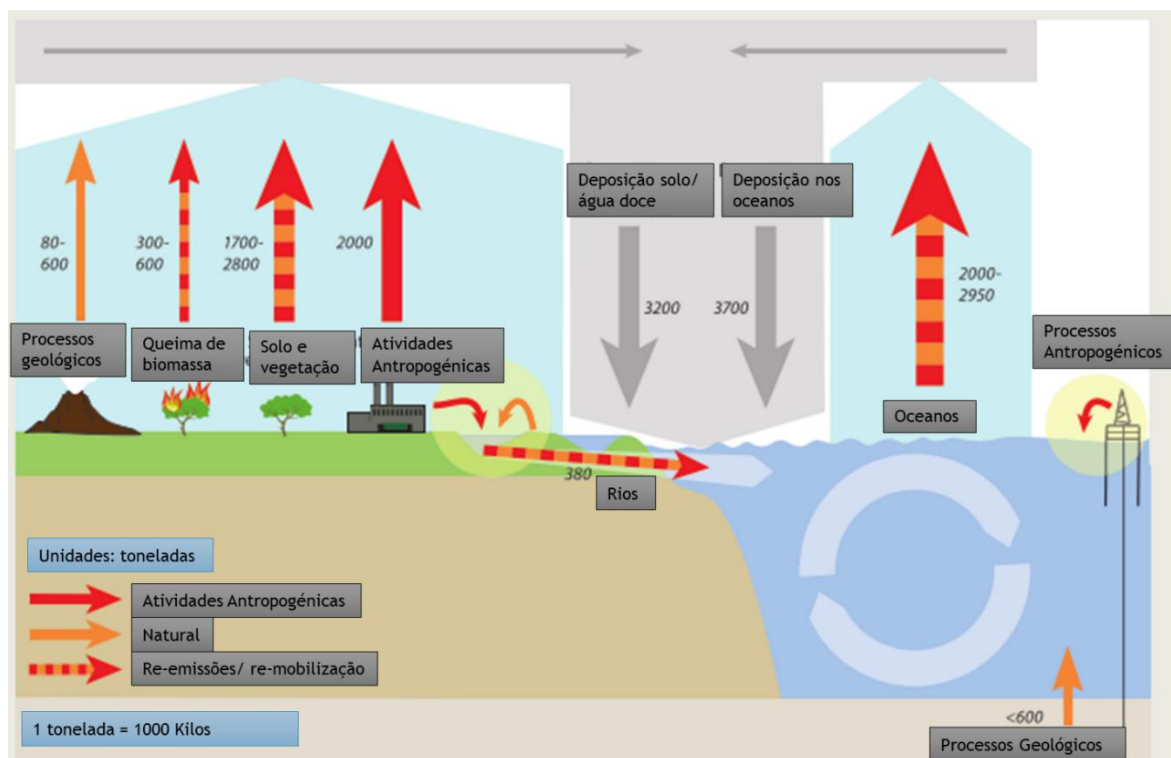


Figura 4. Ilustração das principais vias no ciclo global do mercúrio. Adaptado de UNEP, (2013)

6.3. Exposição

Os seres humanos podem ser expostos a qualquer forma de mercúrio, por inalação, ingestão ou absorção cutânea (Rodrigues et al., 2014; WHO, 2006a).

A principal via de exposição ao mercúrio é através da dieta, particularmente através do consumo de peixe com níveis elevados de mercúrio como por exemplo atum, peixe-espada, cavala e tubarão (FDA, 2014). De salientar que o cozinhar não diminui a concentração de mercúrio (UNEP, 2008).

As pessoas podem ser expostas ao mercúrio elementar ou inorgânico através da inalação durante as atividades ocupacionais e da colocação de amálgamas dentárias (UNEP, 2008; WHO, 2015).

6.4. Efeitos na saúde

Os fatores que determinam a ocorrência de efeitos adversos na saúde humana e a sua gravidade incluem: forma química do mercúrio; dose; idade da pessoa exposta; duração da exposição; via de exposição e, padrões alimentares sobretudo no que toca a consumo de peixes de topo de cadeia alimentar e marisco (UNEP, 2008).

Os alvos primários de toxicidade dos compostos de mercúrio são o sistema nervoso, os rins e o sistema cardiovascular (UNEP, 2008). A exposição crónica ao mercúrio está ainda associada a doenças da glândula tiroide, dos sistemas imunológico e reprodutivo (UNEP, 2008).

II. Objetivo

Nos tempos modernos, as pessoas passam a maior parte da sua vida dentro de casa, estando desta forma expostas aos contaminantes presentes no ambiente interior de uma forma contínua. Uma das fontes mais importantes de contaminantes é o pó doméstico. Esta matriz complexa comporta-se como um concentrador e repositório de muitas substâncias químicas persistentes e tóxicas como, por exemplo, os metais cujos efeitos deletérios na saúde humana se encontram bem descritos. Apesar de existirem vários estudos sobre os níveis de metais em pó doméstico, não há dados relativos a estes contaminantes para amostras de pó obtidas em casas portuguesas, em particular para a região da Beira interior. Assim, este trabalho pretende avaliar os níveis de quatro metais tóxicos presentes no pó doméstico de habitações particulares do concelho da Covilhã e estimar o risco para a saúde humana.

III. Metodologia

1. Amostragem

1.1. Seleção dos participantes

As amostras utilizadas na presente tese foram obtidas no âmbito de dois projetos exploratórios desenvolvidos na Universidade da Beira Interior. O primeiro grupo de amostras faz parte do Projeto “Avaliação da acumulação de contaminantes ambientais e sua associação com o perfil inflamatório, genético e anti-oxidante na Doença Pulmonar Obstrutiva Crónica (DPOC) e na Asma Brônquica”. Para este projeto foram selecionados indivíduos inscritos nos Centros de Saúde da Covilhã, Fundão, Belmonte e Guarda e seguidos nas consultas de pneumologia e de imuno-alergologia do Centro Hospitalar Cova da Beira com idade igual ou superior a 18 anos e inferior a 85 anos. Foram considerados como critérios de inclusão a residência na área da Covilhã há pelo menos um ano, a nacionalidade Portuguesa e idade igual ou superior a 18 anos e inferior a 85 anos. Foram utilizados como critérios de exclusão o estado de doença aguda clinicamente grave, a utilização de imunossuppressores ou imunomoduladores e/ou a incapacidade de compreensão do estudo em questão. Todos os participantes concordaram em participar no estudo assinando um consentimento informado assim como um questionário. O estudo foi aprovado pela Comissão de Ética da Faculdade de Ciências da Saúde da Universidade da Beira Interior (Processo CE-FCS-2014-020).

O segundo grupo de amostras foi recolhida no âmbito do Projeto 6x60x6, um projeto pioneiro e multidisciplinar, levado a cabo por investigadores da Universidade da Beira Interior, em que se pretende estudar por um período de sessenta dias, seis habitações particulares localizadas na cidade da Covilhã com datas de construção distribuídas ao longo de seis décadas.

1.2. Amostragem

No 1º projeto foi solicitado aos participantes o preenchimento de um questionário com as características da habitação e da amostragem (tipo de aspirador, tempo que o saco foi usado) e a entrega do saco de aspirador em uso. Como forma de compensação foi oferecido um novo saco aos participantes. No total foram recolhidas 15 amostras de vários pontos da cidade da Covilhã (Tabela 3).

No 2º estudo foi fornecido um saco de aspirador novo (Wonderbag Compact WB 305120) e foi solicitado aos participantes para durante 60 dias aspirarem unicamente a habitação, excluindo desta forma a aspiração de automóveis e garagens. No final do período de sessenta

dias o saco foi recolhido pelos investigadores e transportado para o laboratório. Os participantes preencheram igualmente um questionário relativo às características das habitações.

1.3. Tratamento das amostras

No laboratório, todas as amostras foram triadas por um crivo de aço inoxidável com uma malha de 5 mm para remoção dos detritos de maiores dimensões. A amostra obtida foi novamente triada através de um crivo com uma malha de 500 μm . As amostras foram armazenadas em tubos de polietileno e mantidas à temperatura ambiente e protegidas da luz até ser efetuada a análise.

A limpeza dos crivos assim como do material utilizado na triagem foi realizada de acordo com protocolos *standard* para este tipo de amostras: numa primeira fase lavagem com água e detergente, enxaguamento 3 vezes com água destilada; seguida por três passagens com 99.8% acetona (Fischer Scientific) e por três passagens por aproximadamente 95% de n-Hexano (Fischer Scientific) e posterior secagem (à temperatura ambiente).



Figura 5 - Amostras de pó doméstico. Na imagem da esquerda encontra-se uma amostra de pó retirada diretamente do saco, a imagem da direita apresenta o pó depois de submetido ao processo de dupla crivagem (5 mm e 500 μm).

2. Quantificação de metais

2.1. Quantificação de arsénio, cádmio e chumbo

2.1.1. Digestão das amostras

Aproximadamente 200mg de cada amostra foram digeridas com 10 ml de ácido nítrico (HNO₃) (Optima grade, Fisher Scientific) num sistema de digestão de micro-ondas (BERGHOF, speedwave four) de acordo com o protocolo USEPA 3052.

Em cada série de digestões foram digeridas 7 amostras e produzido um branco de procedimento (com igual quantidade de HNO₃) por forma a assegurar que não existem contaminações durante a realização do protocolo experimental. A cada 10 amostras foi também digerido e quantificado igual quantidade (200mg) de material de referência *NIST Standard Reference Materials 2583- Trace Elements in Indoor Dust*.

As amostras foram digeridas por micro-ondas, e após um período de 10 minutos dentro do sistema de micro-ondas as bombas de reação (em Teflon) foram retiradas e transportados para a hotte onde permaneceram aproximadamente 30 minutos (formalmente, no mínimo metade do tempo de digestão=42 min).

Com cuidado e de forma a evitar os gases corrosivos libertados, as bombas de reação foram abertas no interior da hotte e o seu conteúdo transferido para tubos de polipropileno de 50 ml. As bombas de reação e respetiva tampa foram cuidadosamente lavadas com água ultra pura 3 vezes e o conteúdo da lavagem transferido na sua totalidade para o tubo de 50mL. No final, adicionou-se água ultra pura até perfazer os 50mL e filtrou-se a amostra através de um filtro de 0,2 µm (Whatman Puradisk).

Entre séries de digestões as bombas de reação foram colocados em banho ácido (4% de ácido nítrico -68% VWR Chemicals)) seguido de 3 passagens por água ultrapura e secagem em estufa.

2.1.2. Quantificação por AAS

Preparação da reta de calibração:

Todas as soluções foram preparadas com 1% do ácido nítrico (Optima grade, Fisher Scientific) em água ultrapura.

Foram preparadas três soluções “mãe” de 10 ppm a partir das soluções *standard* para calibração de AAS de arsénio (1000 mg/L, SIGMA-ALDRICH), cádmio (1000 mg/L, SIGMA-ALDRICH) e chumbo (1000 mg/L, SIGMA-ALDRICH).

Cada curva de calibração foi então construída a partir de diluições sucessivas de cada uma das soluções “mãe” de 10 ppm e como branco das retas foi usado 1% do ácido nítrico (Optima grade, Fisher Scientific) em água ultrapura.

Análise de arsénio, cádmio e chumbo:

A análise foi realizada por espectrometria de absorção atômica (PerkinElmer AAnalyst 800 Spectrometer) com fornalha de grafite (GF-AAS).

Para se proceder com a análise foi colocado no autosampler (PerkinElmer AS 800) 1 mL de cada solução a utilizar para a criação da reta de calibração para cada metal assim como igual volume de cada uma das amostras digeridas e ainda um branco de ácido nítrico (Optima grade, Fisher Scientific).

2.1.3. Controlo de qualidade

Por forma a garantir a precisão analítica foram analisadas três réplicas das amostras, assim como do material de referência *NIST Standard Reference Materials 2583- Trace Elements in Indoor Dust* por forma a validar a exatidão da análise.

Os valores obtidos na análise do material de referência para o arsénio (média± desvio padrão) nas três réplicas (7,81±1,65 ppm) encontram-se dentro de um desvio inferior a ±10% do valor certificado (7,0±1,6 ppm) assim como os valores cádmio (média± desvio padrão) para as três réplicas (7,30±0,33 ppm) encontram-se dentro de um desvio inferior a ±10% do valor certificado (7,3±3,7 ppm) e por ultimo os valores de chumbo (média± desvio padrão) para as três réplicas (84,39±6,09 ppm) também se encontram encontram-se dentro de um desvio inferior a ±10% do valor certificado (85.9±7.2ppm).

2.2. Quantificação de mercúrio

A quantificação de mercúrio total nas amostras foi realizada através de espectrometria de absorção atômica com decomposição térmica e amálgama de ouro no equipamento NIC-MA-3000 (Nippon Instruments Corporation, Japan). Este equipamento realiza a análise de mercúrio total em conformidade com os protocolos da USEPA 7473 e ASTM D-6722-01. Como

vantagens na utilização deste equipamento temos a sua rapidez, alta sensibilidade e precisão, não sendo necessários pré-tratamento e extração prévia das amostras.

Este método consiste num aquecimento controlado, num forno de decomposição oxigenado que é usado para libertar o mercúrio das amostras. Em seguida, a fornalha decompõe os compostos de mercúrio nos gases gerados para remover quaisquer interferentes. O coletor de mercúrio recolhe o gás de mercúrio atomizado numa amálgama de ouro removendo assim todos os agentes de interferência, condensando e purificando o mercúrio. Após a sequência de decomposição térmica ser concluída, o tubo da colheita de mercúrio é aquecido de forma a libertar o mercúrio novamente sob a forma de gás, e a absorvância é medida. O comprimento de onda utilizado é de 253,7 nm.

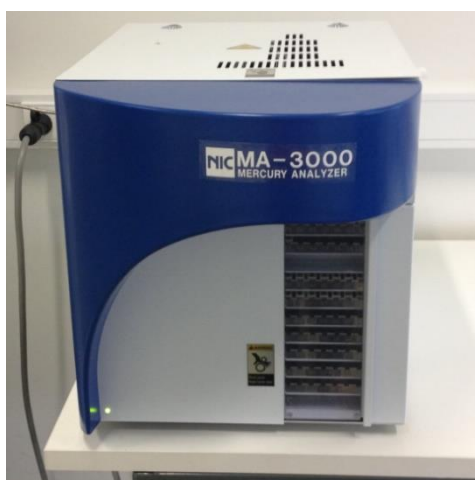


Figura 6- Equipamento utilizado para a quantificação do mercúrio total: NIC-MA-3000 (Nippon Instruments Corporation, Japan).

O mercúrio total foi determinado em aproximadamente 50 mg de pó.

Preparação da curva de calibração:

A solução de L-cisteína (100mg/L) foi preparada colocando 100 mg de L-cisteína $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ num balão com água ultrapura e 2 mL de ácido nítrico (Optima grade, Fischer Scientific) de forma a perfazer um total de 1000 ml de solução. Esta solução foi usada para estabilizar o mercúrio de todas as soluções preparadas.

Para a preparação da solução *standard* de mercúrio foi utilizado 1 mL de solução padrão de mercúrio para absorção atômica (1000 ppm, Spectro ECON; Chem-Lab)) que foi adicionada à solução de L-cisteína (100 mg/L) previamente preparada até um total de 100 mL.

A curva de calibração foi construída a partir de diluições sucessivas de uma solução *standard* de mercúrio 1 ppm e como branco foi usado a solução de L-cisteína.

Controlo de qualidade:

Os valores de mercúrio no branco foram sempre inferiores a 0,08 ng, correspondendo a três ordens de grandeza inferiores à concentração mais baixa registada nas amostras. Sempre que a concentração de mercúrio nas amostras ultrapassou os 0,2 ng, o equipamento efetuou purgas ao sistema até que a concentração do branco fosse igual ou inferior a 0,008 ng.

Por forma a garantir a exatidão analítica foram analisadas três amostras de aproximadamente 50 mg do material de referência *NIST Standard Reference Materials 2583- Trace Elements in Indoor Dust*. Os valores obtidos (média± desvio padrão) para as três réplicas (1,54±0,03 ppm) encontram-se dentro de um desvio inferior a ±10% do valor certificado (1,56±0,19 ppm).

3. Tratamento estatístico

Os resultados obtidos foram analisados usando o *software* Excell em termos de estatística descritiva e medidas de tendência central. A análise de *outliers* foi realizada no *software* Graphpad usando o teste de Grubbs. Os boxplots foram realizados usando o *software* Minitab 17.

IV. Resultados

1. Características das habitações analisadas

Na tabela 3 encontram-se descritas as características das habitações estudadas no âmbito da presente tese. As habitações com o código entre 1 e 15 pertencem ao estudo “Avaliação da acumulação de contaminantes ambientais e sua associação com o perfil inflamatório, genético e anti-oxidante na Doença Pulmonar Obstrutiva Crónica (DPOC) e na Asma Brônquica”, e as amostras da 16 à 21 ao Projeto 6x60x6.

Tabela 3- Caracterização das habitações em estudo com indicação do ano de construção, tipologia habitacional e concentrações dos metais em estudo. ALD: abaixo do limite de deteção; na: não analisado; nd: informação não disponível

ID da habitação	Ano de construção	Tipologia habitacional	[As] (ppm)	[Cd] (ppm)	[Pb] (ppm)	[Hg] (ppm)
1	1966	Apartamento	118,18	0,57	10,57	0,19
2	1978	Moradia	237,96	0,58	15,42	0,50
3	1988	Apartamento	309,23	0,90	4,93	0,24
4	2000	Moradia	74,83	0,23	ALD	5,27
5	1915	Moradia	na	na	na	0,26
6	1985	Apartamento	98,51	0,29	26,40	0,14
7	1975	Apartamento	215,49	1,68	22,73	1,08
8	1955	Apartamento	111,94	0,53	2,23	7,71
9	2006	Moradia	179,86	0,09	ALD	0,11
10	nd	Apartamento	313,91	0,24	1,18	0,16
11	2004	Apartamento	255,96	0,17	1,05	0,14
12	2001	Apartamento	69,37	0,17	ALD	0,08
13	2009	Apartamento	27,37	0,39	ALD	0,13
14	1976	Moradia	322,74	0,23	0,19	0,10
15	1995	Moradia	123,29	0,30	0,03	0,11
16	1973	Apartamento	102,86	0,67	0,44	0,21
17	1961	Apartamento	273,73	0,36	1,04	0,34
18	1983	Moradia	170,41	0,44	7,54	0,14
19	2000	Moradia	38,73	0,44	ALD	0,16
20	1994	Moradia	94,26	0,60	9,56	0,24
21	2011	Apartamento	152,66	1,14	23,26	1,08

As habitações em estudo foram construídas ao longo do último século, sendo a mais antiga datada de 1915 e a mais recente de 2011. Em termos de décadas de construção existe uma habitação construída na década de 15, uma na década de 50, duas na década de 60, quatro na década de 70, três na década de 80, duas na década de 90 (do Séc. XX), seis habitações na década de 00, e uma habitação na década 10 (do Séc. XXI). Em termos de tipologia habitacional, foram recolhidas doze amostras em apartamentos e nove em moradias o que perfazem um total de vinte e uma habitações.

A amostra recolhida na habitação 5 só foi analisada para a concentração de mercúrio total em pó doméstico não sendo analisada para os outros metais por não haver quantidade de pó suficiente para se proceder à análise.

2. Arsénio

Os níveis de arsénio total nas amostras (casas de 1 a 21) variaram entre 27,4 ppm e 322,7 ppm (ver tabela 3). A média dos níveis de arsénio de todas as casas é de $164,6 \pm 94,2$ ppm.

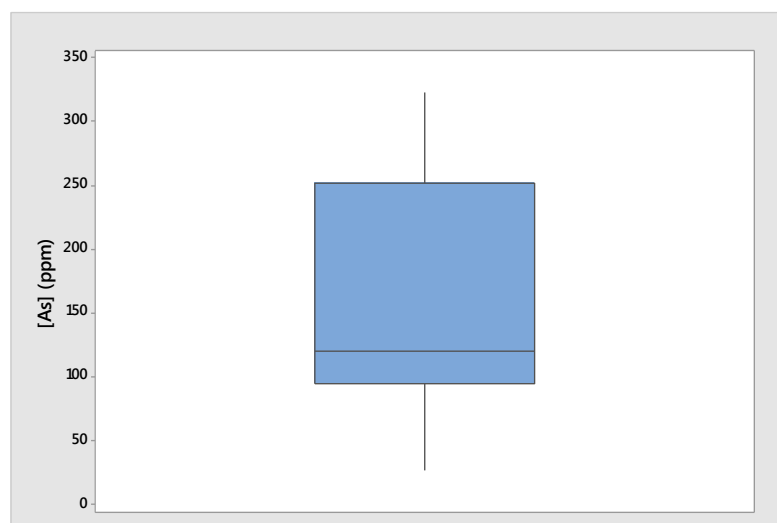


Figura 7- Boxplot com das concentrações de arsénio (ppm) das amostras de pó doméstico analisadas. São apresentados o valor mínimo, primeiro Quartil (Q1), a mediana (segundo Quartil), o terceiro Quartil (Q3) e o valor máximo.

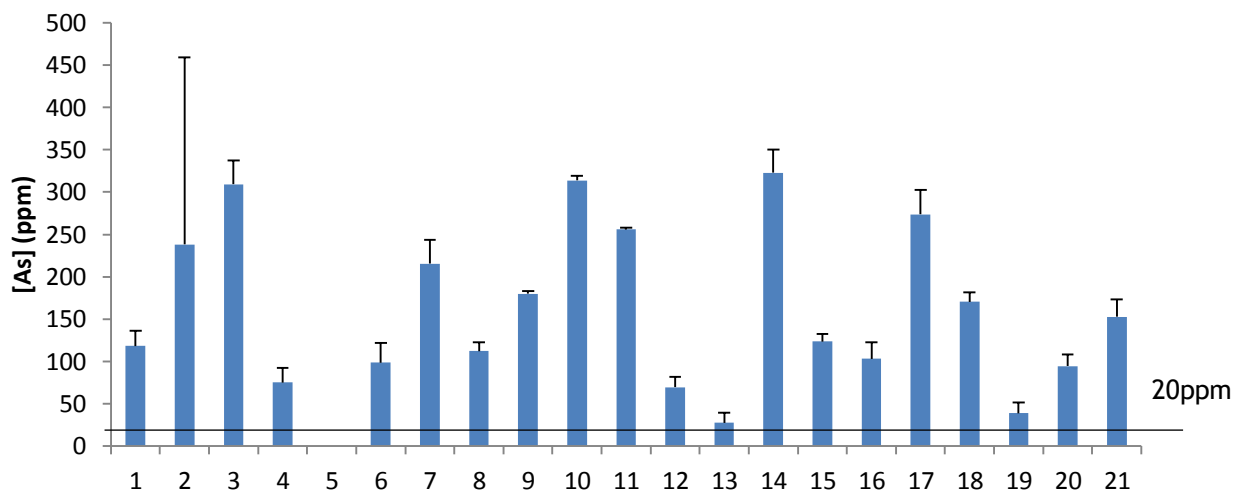


Figura 8 - Gráfico das concentrações médias de arsénio total (n=3, ppm) e desvios padrão das amostras de pó doméstico obtidas no estudo. A linha horizontal a preto corresponde à concentração máxima de referência estipulada (20 ppm) na Portaria N° 1450/2007, de 12 de Novembro para solos e dragados.

Não existe uma recomendação para o nível máximo permitido de arsénio em pó. No entanto, é possível comparar os valores obtidos no presente estudo com o valor máximo permissível recomendado para dragados a depositar livremente noutros locais (20 ppm) estabelecido pela Portaria N° 1450/2007 (“Portaria n.º 1450/2007 de 12 de Novembro. Diário da Republica 1ª série- N°217-12 de Novembro de 2007,” 2007).

Como é possível observar a concentração de todas as amostras de pó doméstico é superior a este valor.

Cálculo dos riscos para a saúde humana

Como anteriormente referido, Coelho et al., (2014) situam os valores de ingestão diária em 60 mg/pó para as crianças e 30 mg/pó para os adultos. Segundo Oomen et al., (2008), o peso a utilizar por defeito para cálculos envolvendo crianças é de 15 Kg e de 70 Kg para os adultos.

O valor de referência a utilizar irá ser o nível de consumo tolerável (UL- Tolerable Uptake Intake Level) diário de 2,14 µg/kg/dia que foi calculado a partir do limite tolerável semanal (TWI) de 15 µg/kg/semana (JECFA, 1989).

O nível de ingestão máxima tolerável para as crianças tem assim o valor de 32,14 µg/ dia (2,14 µg/kg/dia x 15 Kg) e 149,8 µg/ dia (2,1 µg/kg/dia x 70 Kg) para os adultos.

O cálculo das taxas de ingestão potencial para cada uma das casas baseado nestes parâmetros e nos valores de arsénio apresentados na tabela 3, revelou uma variação entre 1,6 e 19,4 µg/dia (média 9,9±5,6 µg/dia). Isto permite-nos concluir que para as crianças a ingestão de arsénio pelo pó doméstico não ultrapassa a dose diária tolerável (32,14 µg/ dia) em qualquer das habitações estudadas. No caso da ingestão diária de arsénio para os adultos observámos

igualmente que, para os valores obtidos (max: 9,7; min: 0,8; média: $4,9 \pm 2,8$ $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{dia}$) em nenhuma das habitações haverá possibilidade de que o valor de referência (149,8 $\mu\text{g}/\text{dia}$) seja ultrapassado.

3. Cádmio

Os níveis de Cádmio total nas amostras (casas de 1 a 21) variaram entre 0,09 ppm e 1,68 ppm (ver tabela 3). A amostra 5 foi excluída da quantificação de cádmio por AAS pois não havia quantidade de pó suficiente para se proceder com a análise. A média dos níveis de cádmio de todas as casas é de $0,50 \pm 0,38$ ppm. Os valores obtidos para a habitação 7 (1,68ppm) e 21 (1,13ppm) representam *outliers* (figura 9 e tabela 3). Excluindo os *outliers*, os níveis de cádmio detetados nas várias habitações apresentam também uma menor dispersão com um valor médio de $0,40 \pm 0,21$ ppm.

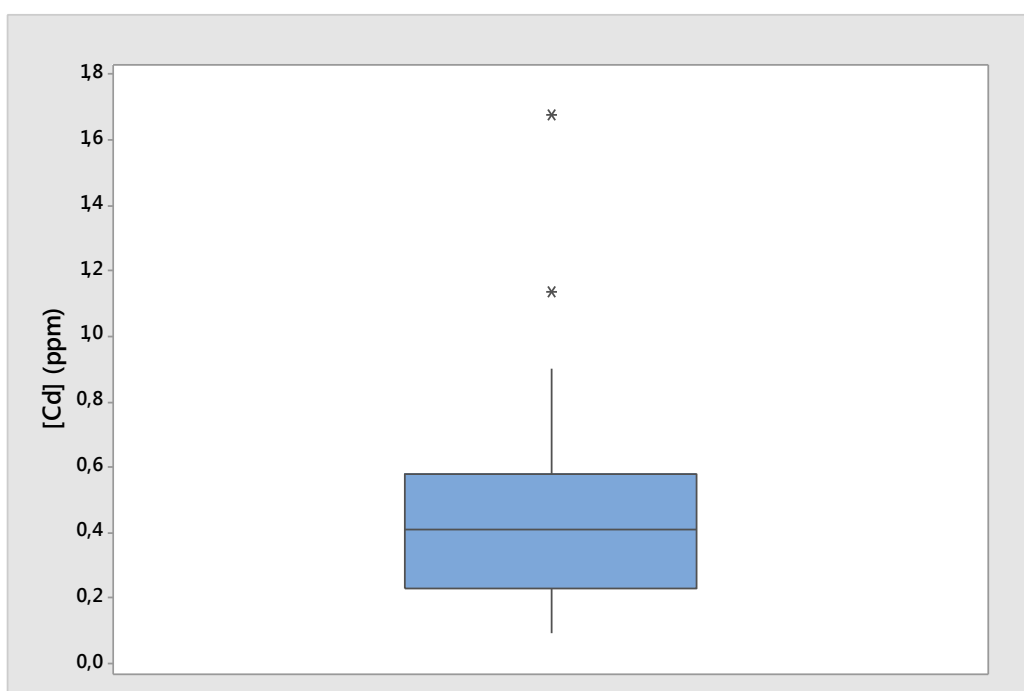


Figura 9- Boxplot das concentrações de cádmio em amostras de pó doméstico recolhidas no estudo (ppm). São apresentados o valor mínimo, primeiro Quartil (Q1), a mediana (segundo Quartil), o terceiro Quartil (Q3) e o valor máximo. Os asteriscos representam os valores extremos (*outliers*).

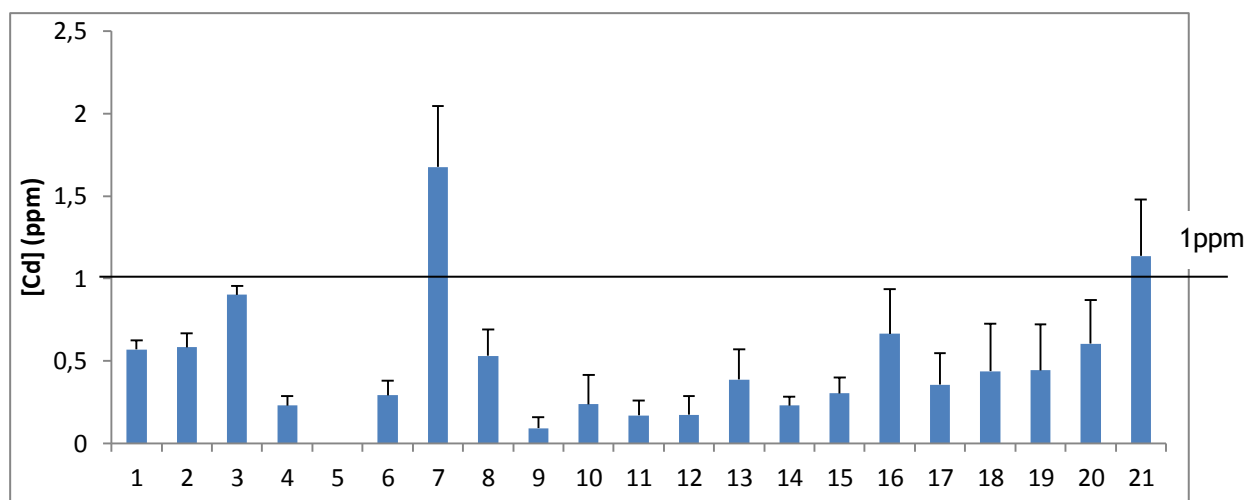


Figura 10- Gráfico das concentrações médias de cádmio total (n=3, ppm) e desvios padrão das amostras de pó doméstico obtidas no estudo. A linha horizontal a preto corresponde à concentração máxima de referência estipulada (1 ppm) na Portaria N° 1450/2007, de 12 de Novembro para solos e dragados.

Não existe uma recomendação para o nível máximo permitido de cádmio em pó. No entanto, é possível comparar os valores obtidos no presente estudo contra o valor máximo permissível recomendado para dragados a depositar livremente noutros locais (1 ppm) estabelecido pela Portaria N° 1450/2007 (“Portaria n.º 1450/2007 de 12 de Novembro. Diário da Republica 1ª série- N°217-12 de Novembro de 2007,” 2007).

É possível observar que apenas duas habitações passam este valor: as casas 7 e 21, correspondendo aos dois *outliers* anteriormente mencionados.

Cálculo dos riscos para a saúde humana

A dose semanal tolerável para a ingestão de cádmio total (TWI) é de 2,5 µg/kg bw/semana, logo a dose diária tolerável para a ingestão de cádmio total (TDI) é de 0,357 µg/kg bw/dia (EFSA, 2015).

Assim, a dose de ingestão máxima tolerável para as crianças que será de 5,36 µg/ dia (0,357 µg/kg b.w/dia x 15 Kg) e 25 µg/ dia (0,357 µg/kg b.w/dia x 70Kg) para os adultos.

Os cálculos das taxas de ingestão diária indicaram uma variação entre 0,10 e 0,01 µg/dia para as crianças (média: 0,03±0,02 µg/dia) e 0,05 e 0,003 µg/dia para os adultos (média: 0,02±0,01 µg/dia). Perante estes valores podemos concluir que a concentração de Cd presente no pó das habitações amostradas não permite que a dose diária tolerável de ingestão de cádmio nas crianças (5,36 µg/ dia) seja ultrapassada. No caso da ingestão diária de cádmio para os adultos o valor da dose diária tolerável (25 µg/ dia) também não é ultrapassado.

4. Chumbo

Os níveis de chumbo total nas amostras (casas 1 a 21) variaram entre 0,03 ppm e 26,4 ppm (ver tabela 3). A amostra 5 foi excluída da quantificação de chumbo por AAS pois não havia quantidade de pó suficiente para se proceder com a análise. Os valores obtidos para a concentração de chumbo em pó doméstico das habitações 4,9,12, 13, e 19 encontram-se abaixo do valor de detecção do equipamento (ALD) logo não foram apresentados resultados. Calculando os níveis de chumbo de todas as casas observa-se uma média de $8,44 \pm 9,33$ ppm.

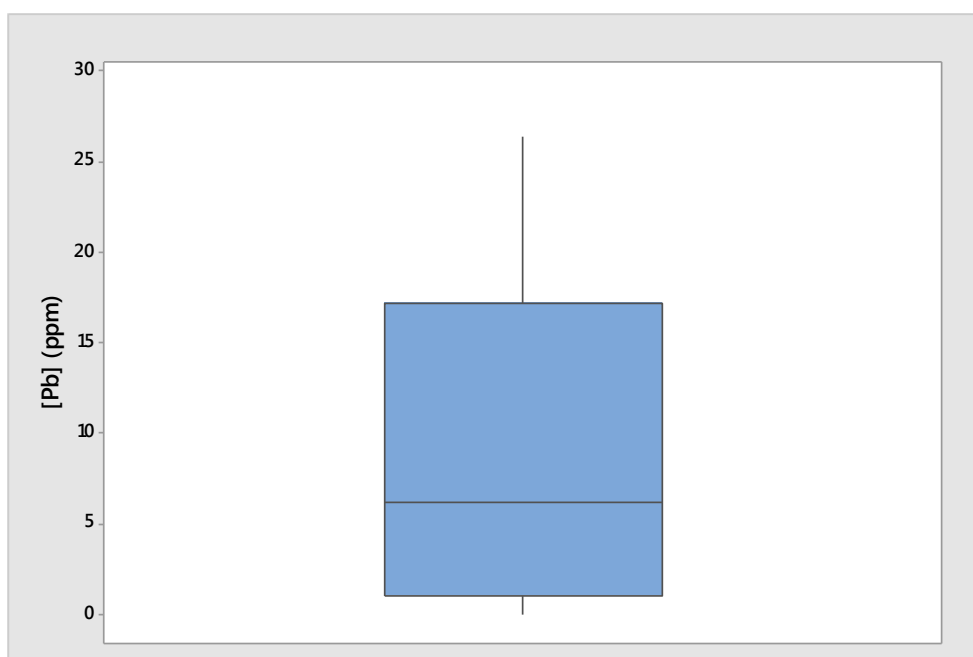


Figura 11- Boxplot das concentrações de chumbo em pó doméstico (ppm). São apresentados o valor mínimo, primeiro Quartil (Q1), a mediana (segundo Quartil), o terceiro Quartil (Q3) e o valor máximo.

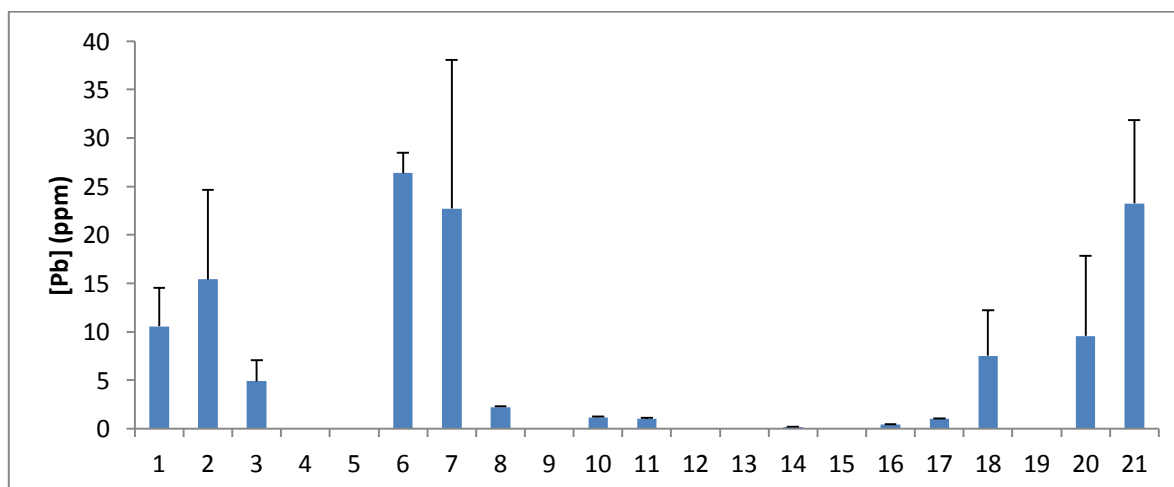


Figura 12- gráfico das concentrações médias de chumbo total (n=3, ppm) e desvios padrão das amostras de pó doméstico obtidas no estudo.

Não existe uma recomendação para o nível máximo permitido de chumbo em pó. No entanto, é possível comparar os valores obtidos no presente estudo contra o valor máximo permissível recomendável para dragados a depositar livremente noutros locais (50 ppm) estabelecido pela Portaria N° 1450/2007 (“Portaria n.º 1450/2007 de 12 de Novembro. Diário da Republica 1ª série- N°217-12 de Novembro de 2007,” 2007).

É possível observar que nenhuma das amostras se aproxima desse valor, sendo que o valor máximo observado foi de 26,40 ppm.

Cálculo dos riscos para a saúde humana

A dose diária tolerável para a ingestão de chumbo total (TDI) tem sido continuamente revista nos últimos anos, com uma tendência crescente para o aparecimento de valores recomendados em substituição de valores rígidos (ex. (ATSDR, 2010; CDC, 2013)) dada a base de incerteza dos níveis de efeito do chumbo no organismo humano (o que levou à afirmação de que não existem níveis seguros no sangue (CDC, 2013)). Por esta razão não será aqui utilizada uma dose tolerável para ingestão de chumbo, sendo considerada qualquer ingestão deste metal como potencialmente lesiva da saúde humana.

O cálculo das taxas de ingestão diárias para os habitantes das casas neste estudo retornou um valor máximo de 1,58 µg/dia e um mínimo de 0,002 µg/dia (média: 0,51±0,56 µg/dia) para crianças e 0,79 µg/dia e 0,001 µg/dia para adultos (média: 0,25±0,28 µg/dia).

Pode assim afirmar-se que nas amostras recolhidas existe potencial de exposição a chumbo, o que de acordo com as mais recentes opiniões conduzirá sempre a efeitos, particularmente em crianças sobretudo aquelas que ainda atravessam o período de gestação (CDC, 2013). Apesar de nem todas as casas terem registado valores quantificáveis de chumbo pela técnica utilizada, não quer isto dizer que os moradores não possam estar expostos a este metal.

Análise das concentrações de chumbo em pó doméstico em função do ano de construção das habitações

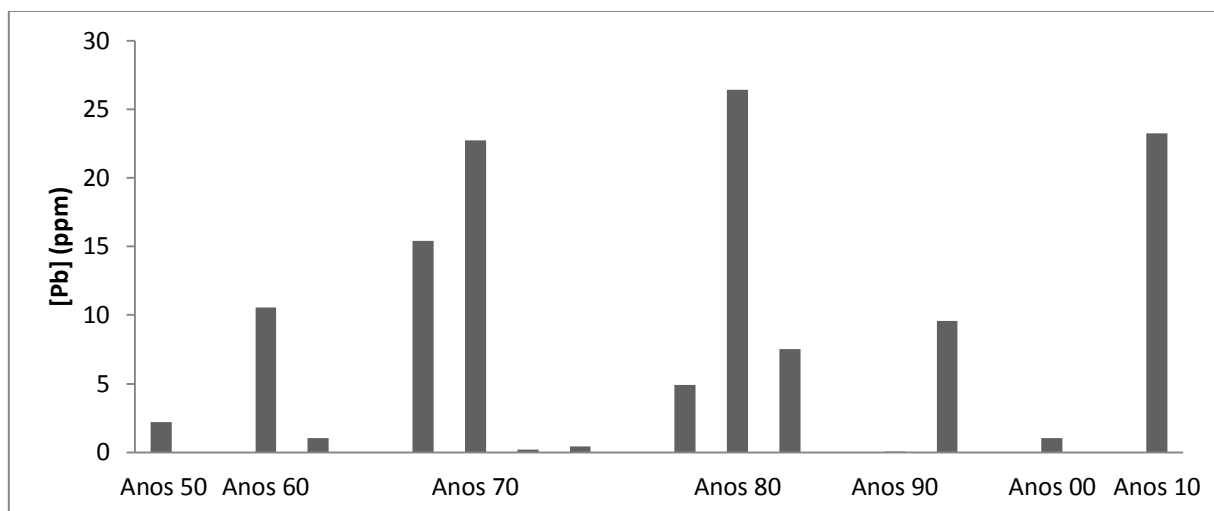


Figura 13 - Distribuição por décadas dos resultados da análise das concentrações de chumbo no pó doméstico das habitações (1 a 21).

No gráfico é possível observar uma habitação construída na década de 50 (casa 8, 2,23 ppm), duas casas construídas na década de 60 (casa 1 e 16; 10,57 e 0,44 ppm, respetivamente), quatro habitações construídas na década de 70 (casa 2, 7, 14 e 16; 15,42, 22,73, 0,19 e 0,44 ppm, respetivamente), três habitações construídas na década de 80 (casa 3, 6 e 18; 4,93, 26,40 e 7,54 ppm), duas habitações construídas nos anos 90 (casa 15 e 20; 0,03 e 9,56 ppm, respetivamente), uma habitação na década 00 do Séc. XXI (casa 11; 1,05 ppm) e por último uma habitação construída na década 10 (casa 21; 23,26 ppm).

A análise do gráfico demonstra um aumento da média das concentrações até aos anos 80 e um decréscimo abrupto nos anos 90 que se prolonga pelos '00 para registar novamente forte subida nos '10. Apesar de genericamente seguir as tendências de evolução da contaminação do ambiente doméstico por chumbo noutros países da Europa (Winter-Sorkina et al, 2003), esta observação tem de ser interpretada com cautela dado o limitado número de dados disponíveis.

5. Mercúrio

Os níveis de mercúrio total nas amostras (casas de 1 a 21) variaram entre 0,081 ppm e 7,71 ppm (tabela 3). Os valores obtidos para as habitações 4, 7,8 e 21 (5,268; 1,083; 7,705 e 1,076 ppm, respetivamente) representam *outliers* (figura 14). A média dos níveis de mercúrio nas casas amostradas situa-se em $0,875 \pm 1,926$ ppm. Excluindo os valores dos *outliers*, os níveis

de mercúrio detetados nas várias habitações apresentam também uma menor dispersão com um valor médio de $0,19 \pm 0,11$ ppm.

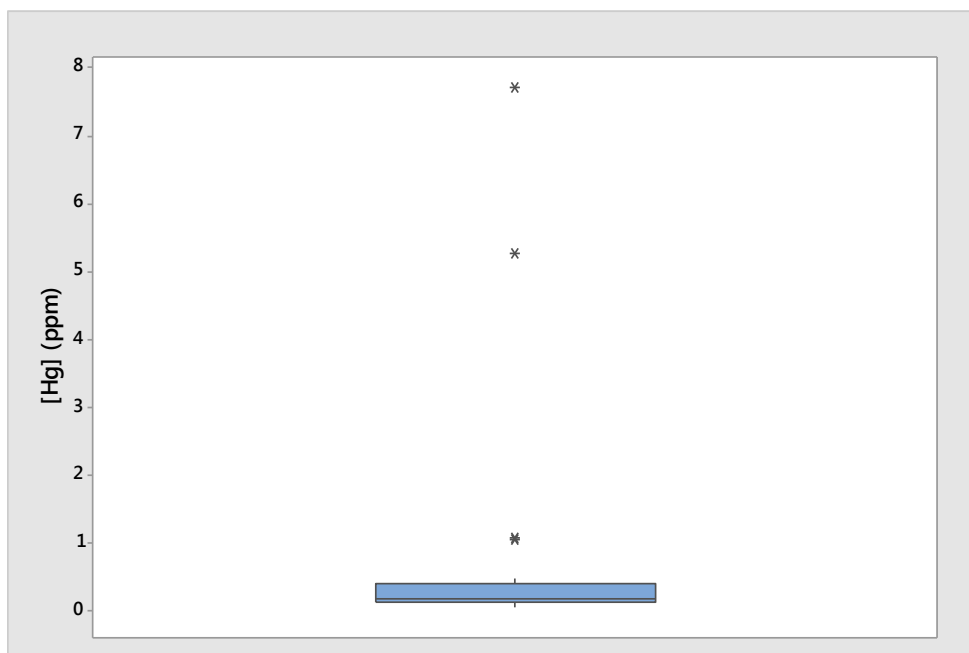


Figura 14- Grafico Boxplot das concentrações de mercúrio (ppm). São apresentados o valor mínimo, primeiro Quartil (Q1), a mediana (segundo Quartil), o terceiro Quartil (Q3) e o valor máximo. Os asteriscos representam os valores extremos (outliers). De notar a sobreposição de dois outliers com valores muito próximos, 1,082 e 1,075, correspondentes às casas 7 e 21, respetivamente.

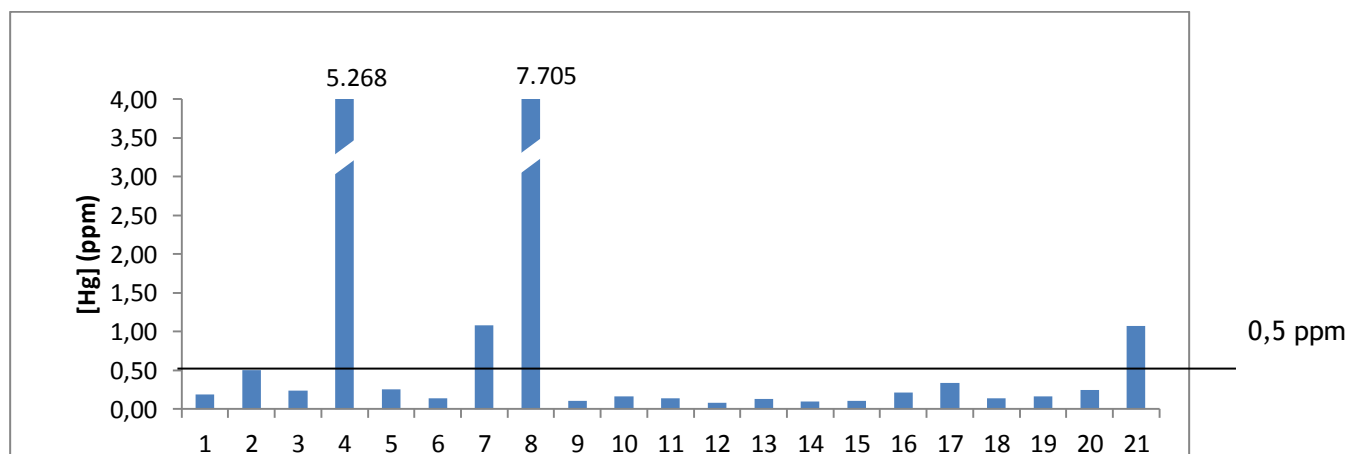


Figura 15 - Concentrações de mercúrio total (ppm) no pó recolhido a partir do saco de aspirador das habitações em estudo. A linha horizontal a preto corresponde à concentração máxima de referência estipulada (0,5 ppm) na Portaria N.º 1450/2007, de 12 de Novembro para solos e dragados.

Não existe uma recomendação para o nível máximo permitido de mercúrio em pó. No entanto, é possível comparar os valores obtidos no presente estudo contra o valor máximo permissível para dragados a depositar livremente noutros locais (0,5 ppm) estabelecido pela Portaria N.º 1450/2007 ("Portaria n.º 1450/2007 de 12 de Novembro. Diário da Republica 1ª

série- Nº217-12 de Novembro de 2007,” 2007). Assim, a casa 2 encontra-se no limiar do valor máximo, as casas 4, com um valor muito superior (cerca de 10 vezes superior) ao permitido, 7, com um valor um pouco superior do valor máximo (pouco superior ao dobro), 8 que apresentou o maior valor (14 vezes superior) das amostras de todos os grupos analisados e por fim a casa 21, com pouco mais do dobro, apresentam-se como tendo valores mais elevados que o permitido.

Cálculo dos riscos para a saúde humana

A dose semanal tolerável para a ingestão de mercúrio (TWI) é de 5 µg/kg bw para o mercúrio total (THg) (EFSA, 2012; Joint FAO/WHO, 2010). A dose diária tolerável (TDI) para a ingestão de mercúrio total será de 0,714 µg/kg b.w.

A dose de ingestão máxima tolerável para as crianças será assim de 10,7 µg/ dia (0,714 µg/kg b.w. X 15 Kg) e 50 µg/ dia (0,714 µg/kg b.w. X 70 Kg) para os adultos.

O cálculo das taxas de ingestão diárias para os habitantes das casas neste estudo retornou um valor máximo de 0,462 µg/dia e um mínimo de 0,005 µg/dia (média: 0,053±0,116 µg/dia) para crianças e (max, min) 0,231 µg/dia e 0,002 µg/dia para adultos (média: 0,026±0,058 µg/dia).

Podemos assim concluir que quer para as crianças quer para os adultos a ingestão de mercúrio através de pó doméstico não é suficiente para ultrapassar a dose diária tolerável (10,7 µg/dia para crianças e 50 µg/ dia para os adultos).

6. Correlação entre variáveis

O estudo da distribuição de cada uma das variáveis em apreço demonstrou que os valores obtidos para mercúrio não apresentavam distribuição normal, mesmo após várias tentativas de transformação. Passou-se assim à aplicação de um método não paramétrico, nomeadamente o cálculo da correlação de Spearman. A tabela 4 apresenta o resultado deste cálculo para todas as variáveis avaliadas.

Tabela 4- Resultados da Correlação de Spearman aplicada às variáveis em estudo.

Variáveis	Ano de construção	Hg	As	Pb	Cd
Ano de construção	1	-0.348	-0.314	0.156	-0.338
Hg	-0.348	1	0.032	0.414	0.609
As	-0.314	0.032	1	-0.336	-0.020
Pb	0.156	0.414	-0.336	1	0.482
Cd	-0.338	0.609	-0.020	0.482	1

Valores em negrito são diferentes de 0 com um nível de significância $\alpha=0.05$
A única correlação significativa ($p \leq 0,05$) obtida foi entre o mercúrio e o cádmio (0,609).

As tabelas 5 e 6 apresentam os resultados da mesma aplicada à subdivisão dos dados de acordo com a tipologia do imóvel (Apartamento e Moradia, respetivamente).

Tabela 5- Resultados da Correlação de Spearman aplicada às variáveis avaliadas em amostras obtidas em apartamentos.

Variáveis	Ano de construção	Hg	As	Pb	Cd
Ano de construção	1	-0.455	-0.164	0.417	-0.073
Hg	-0.455	1	0.434	0.030	0.699
As	-0.164	0.434	1	-0.285	0.084
Pb	0.417	0.030	-0.285	1	0.358
Cd	-0.073	0.699	0.084	0.358	1

Valores em negrito são diferentes de 0 com um nível de significância $\alpha=0.05$

Uma vez mais somente a correlação entre mercúrio e cádmio se revelou significativa ($p \leq 0,05$).

Tabela 6- Resultados da Correlação de Spearman aplicada às variáveis avaliadas em amostras obtidas em moradias.

Variáveis	Ano de construção	Hg	As	Pb	Cd
Ano de construção	1	0.280	-0.748	-0.194	-0.390
Hg	0.280	1	-0.340	0.904	-0.252
As	-0.748	-0.340	1	-0.121	-0.179
Pb	-0.194	0.904	-0.121	1	0.918
Cd	-0.390	-0.252	-0.179	0.918	1

Valores em negrito são diferentes de 0 com um nível de significância $\alpha=0.05$

Os resultados obtidas para as amostras obtidas em moradias demonstraram uma correlação negativa significativa ($p \leq 0,05$) entre o ano de construção e o arsénio (-0,748) e positiva entre o mercúrio e o chumbo (0,904) e o chumbo e o cádmio (0,918).

V. Discussão

Como referido anteriormente o pó doméstico fornece uma boa estimativa dos contaminantes do ambiente doméstico, com a presente tese foi possível descrever pela 1ª vez os níveis de arsénio, cádmio, chumbo e mercúrio em habitações do concelho da Covilhã.

Arsénio

O arsénio foi o metal que apresentou a média mais elevada de concentração no pó doméstico. Este metal excedeu para todas as amostras o valor recomendado para dragados (“Portaria n.º 1450/2007 de 12 de Novembro. Diário da Republica 1ª série- N.º217-12 de Novembro de 2007,” 2007). Apesar de tanto no caso das crianças como para os adultos não ser ultrapassada a dose tolerável diária da ingestão deste metal, o seu elevado potencial tóxico e a sua presença no ambiente interior, torna-o um metal com potenciais riscos na saúde dos habitantes. Foi ainda observada uma correlação negativa entre os anos de construção em moradias e o arsénio.

Cádmio

Estudos recentes têm reconhecido a importância do pó doméstico como uma via para a exposição ao cádmio (Martin et al., 2007; Meyer et al, 1999). Nas habitações estudadas o cádmio foi sempre detetado com concentrações que variaram de 0,09 ppm a 1,68 ppm. Sendo que apenas em duas habitações excederam o valor de referência (para dragados) estipulado pela portaria N.º 1450/2007 de 12 de Novembro. Considerando a dose tolerável diária em nenhuma das habitações esse valor foi transcendido através da ingestão de pó, quer em crianças quer em adultos. A dose não foi ultrapassada tanto nas crianças como nos adultos.

Chumbo

O chumbo é o metal mais bem estudado tanto em pó doméstico como em outras matrizes, pois há muito tempo que se conhecem que existem relações com os seus níveis e os *deficits* cognitivos nas crianças (Lucas et al., 2014). A contaminação do pó doméstico tem sido relacionado a idade da habitação, data de pintura da casa, a presença de animais de estimação e o tipo de aquecimento (Ibanez et al., 2010).

No presente trabalho, foi possível observar um aumento da concentração de chumbo nas habitações até aos anos 80 seguida de uma diminuição abrupta nos anos 90 e em diante e um ligeiro aumento na década 10 (século XXI). No entanto esta observação deve ser vista com cautela pelo pequeno número de amostras deste trabalho.

Esta diminuição da concentração no pó doméstico a partir dos anos 80 está provavelmente relacionada com as medidas preventivas impostas pelo governo nos anos 90 pelo “Decreto-Lei n.º 186-A/99 de 31 de Maio,”(1999), nomeadamente com medidas impostas para as habitações como a proibição de tintas à base de chumbo assim como uma mudança nas canalizações das casas e ainda com a proibição da gasolina com chumbo.

Mercúrio

Existem poucos estudos em pó doméstico referentes ao mercúrio, para Portugal este será o 1º registo de mercúrio em pó doméstico Os valores obtidos encontram-se dentro da mesma ordem de grandeza que estudos anteriores (Hinwood et al., 2013; Rasmussen et al, 2001).

No caso do mercúrio quatro habitações passaram o limite para dragados (“Portaria n.º 1450/2007 de 12 de Novembro. Diário da Republica 1ª série- Nº217-12 de Novembro de 2007,” 2007).Os motivos pelos quais estas habitações apresentam estes valores bastante superiores ainda não são conhecidos e será necessário a realização mais análises incluindo quantificação de mercúrio no solo e o estudo de casos influentes e possíveis associações entre o nível de mercúrio e as características das habitações e hábitos de consumo dos habitantes com base nas respostas obtidas nos questionários aplicados no âmbito destes projetos.

Relativamente à ingestão tolerável diária nas crianças e adultos, e à semelhança dos outros metais, também não foram encontrados valores superiores à dose tolerável diária.

De uma forma geral foi possível detetar a presença dos quatro metais tóxicos nas habitações em estudo. Por forma a minimizar a exposição é necessária a realização de atividades de limpeza de modo a reduzir a acumulação de pó nas superfícies. No entanto, algumas atividades de limpeza podem ressuspender e redistribuir o pó (Layton et al, 2009) pelo que deve ser dada preferência a práticas que não redistribuam o pó (p. ex. aspirar versus varrer).

VI. Conclusões e perspectivas futuras

A elaboração desta dissertação permitiu fornecer pela 1ª vez dados para a exposição de metais no pó doméstico na população da Covilhã, tendo sido o primeiro estudo a avaliar os níveis de mercúrio total em amostras de pó doméstico em Portugal.

A média de concentração mais alta foi apresentada pelo arsénio, seguida do chumbo, mercúrio e por último cádmio. Foi observado um aumento das concentrações de chumbo no ambiente doméstico até aos anos 80 e foi observada uma diminuição após as medidas adotadas pelo governo português nos anos 90.

Através unicamente da ingestão de pó doméstico, não são ultrapassados os níveis das doses toleráveis diárias para o arsénio, cádmio e mercúrio. No caso do chumbo existe potencial de exposição em pelo menos 75% das habitações através do pó doméstico, o que de acordo com as mais recentes recomendações das agências internacionais conduzirá a efeitos deletérios para a saúde desses habitantes.

Foi observada uma correlação significativa entre mercúrio e cádmio. Relativamente aos anos de construção, só quando analisando separadamente as diferentes tipologias habitacionais foi possível encontrar uma correlação significativa negativa entre o ano de construção da moradia e as concentrações de arsénio.

Em trabalhos futuros, seria importante relacionar e avaliar as concentrações obtidas nesta dissertação com o solo exterior das habitações ou ainda relacionar os valores obtidos com outras matrizes (cabelo, unhas, sangue e urina) e avaliar os seus riscos para a saúde humana.

VII. Referências Bibliográficas

- A. Flegal and D. Smith. (1995). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (Vol. 202).
- ATSDR. (n.d.). Mercury Quick Facts Health Effects of Mercury Exposure.
- ATSDR. (1999a). Cadmium- ToxFAQs™ . *Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology/ Toxicology Information Branch, Atlanta, Georgia, USA*, 1-2.
- ATSDR. (1999b). Toxicological profile for mercury. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Servis*, 1-2.
- ATSDR. (1999c). What Is Cadmium? *Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology 1600 Clifton Road N.E., E-29 Atlanta, Georgia 30333*, 1-2.
- ATSDR. (2006). Arsenic: POTENTIAL FOR HUMAN EXPOSURE. *Toxicological Profiles*, (lii), 313-381.
- ATSDR. (2009). Addendum to the Toxicological Profile for Methoxychlor Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology and Environmental Medicine Atlanta , GA 30333 July 2009, (July).
- ATSDR. (2010). Lead Toxicity. Case Studies in Environmental Medicine. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. WB 1105, 71 pp.
- ATSDR. (2011). Cadmium Toxicity. *Case Studies in Environmental Medicine (CSEM)*, 1-63.
- ATSDR. (2012). Lead Exposure and Human Health, 7-16.
- Barbieri, E., Fontúrbel, F. E., Herbas, C., Barbieri, F. L., & Gardon, J. (2014). Indoor metallic pollution and children exposure in a mining city. *The Science of the Total Environment*, 487, 13-9. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.03.136
- Beamer, P., Elish, C., & Roe, D. (2012). Differences in metal concentration by particle size in house dust and soil. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(3), 839-844. doi:10.1039/c2em10740f.Differences
- Bernalte, E., Marín Sánchez, C., & Pinilla Gil, E. (2012). Determination of mercury in indoor dust samples by ultrasonic probe microextraction and stripping voltammetry on gold nanoparticles-modified screen-printed electrodes. *Talanta*, 97, 187-92. doi:10.1016/j.talanta.2012.04.015
- Bradham, K. D., Laird, B. D., Rasmussen, P. E., Schoof, R. a., Serda, S. M., Siciliano, S. D., & Hughes, M. F. (2014). Assessing the Bioavailability and Risk from Metal-Contaminated Soils and Dusts. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 20(1), 272-286. doi:10.1080/10807039.2013.802633
- Brasche, S., & Bischof, W. (2005). Daily time spent indoors in German homes - Baseline data for the assessment of indoor exposure of German occupants. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 208(4), 247-253. doi:10.1016/j.ijheh.2005.03.003
- Cao, Z. G., Yu, G., Chen, Y. S., Cao, Q. M., Fiedler, H., Deng, S. B., ... Wang, B. (2012). Particle size: A missing factor in risk assessment of human exposure to toxic chemicals in

- settled indoor dust. *Environment International*, 49, 24-30. doi:10.1016/j.envint.2012.08.010
- Carrizales, L., Razo, I., Téllez-Hernández, J. I., Torres-Nerio, R., Torres, A., Batres, L. E., ... Díaz-Barriga, F. (2006). Exposure to arsenic and lead of children living near a copper-smelter in San Luis Potosi, Mexico: Importance of soil contamination for exposure of children. *Environmental Research*, 101(1), 1-10. doi:10.1016/j.envres.2005.07.010
- CDC. (2013). Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals, 2003-2004.
- Chung, S., & Chon, H.-T. (2014). Assessment of the level of mercury contamination from some anthropogenic sources in Ulaanbaatar, Mongolia. *Journal of Geochemical Exploration*. doi:10.1016/j.gexplo.2014.07.016
- Coelho, S. D., Sousa, A. C. A., Isobe, T., Tanabe, S., & Nogueira, A. J. A. (2014). Flame Retardants in Indoor Dust - A Review on the Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecanes, 2218-2230.
- Collins, C. D., Craggs, M., Garcia-Alcega, S., Kademoglou, K., & Lowe, S. (2015). "Towards a unified approach for the determination of the bioaccessibility of organic pollutants." *Environment International*, 78, 24-31. doi:10.1016/j.envint.2015.02.005
- Decreto-Lei n.º 186-A/99 de 31 de Maio. (1999). *DIÁRIO DA REPÚBLICA—I SÉRIE-A*, pp. 2-60.
- EEA, E. E. A. (2013). Environment and human health - Joint EEA-JRC report. European Environment Agency. *Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2013*, 1-112. doi:10.2800/9092
- EFSA. (2012). EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Scientific Opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food. *EFSA Journal*, 10(12), 1-241. doi:10.2903/j.efsa.2012.2985.
- EFSA. (2015). Metals as contaminants in food. Retrieved June 23, 2015, from <http://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/metals>
- FDA. (2014). Fish : What Pregnant Women and Parents Should Know, (June), 20852.
- Flora, S. J. S., & Pachauri, V. (2010). Chelation in Metal Intoxication, 2745-2788. doi:10.3390/ijerph7072745
- Glorennec, P., Lucas, J.-P., Mandin, C., & Le Bot, B. (2012). French children's exposure to metals via ingestion of indoor dust, outdoor playground dust and soil: contamination data. *Environment International*, 45, 129-34. doi:10.1016/j.envint.2012.04.010
- Gulson, B., Anderson, P., & Taylor, A. (2013). Surface dust wipes are the best predictors of blood leads in young children with elevated blood lead levels. *Environmental Research*, 126, 171-178. doi:10.1016/j.envres.2013.06.002
- Guney, M., Welfringer, B., De Repentigny, C., & Zagury, G. J. (2013). Children's exposure to mercury-contaminated soils: Exposure assessment and risk characterization. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 65, 345-355. doi:10.1007/s00244-013-9891-7
- Hinwood, a L., Callan, a C., Ramalingam, M., Boyce, M., Heyworth, J., McCafferty, P., & Odland, J. Ø. (2013). Cadmium, lead and mercury exposure in non smoking pregnant women. *Environmental Research*, 126, 118-24. doi:10.1016/j.envres.2013.07.005

- IARC. (2004a). Arsenic and Arsenic Compounds (Book), 2002.
- IARC. (2004b). *Arsenic and Arsenic Compounds 100C* (Vol. 2002).
- IARC. (2006). Summaries and Evaluations: Inorganic and Organic Lead Compounds. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, 87.
- IARC. (2011). Cadmium and cadmium compounds. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, 100 C, 121-145. doi:10.1002/14356007.a04
- IARC. (2012). *Arsenic, metals, fibres, and dusts. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans / World Health Organization, International Agency for Research on Cancer* (Vol. 100).
- Ibanez, Y., Le Bot, B., & Glorennec, P. (2010). House-dust metal content and bioaccessibility: a review. *European Journal of Mineralogy*, 22(5), 629-637. doi:10.1127/0935-1221/2010/0022-2010
- JECFA. (1989). *Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. WHO Food Additives Series*. Retrieved from <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v024je05.htm>
- Joint FAO/WHO. (2010). *Evaluate certain contaminants in food. WHO Technical Report Series*. Retrieved from http://www.who.int/entity/foodsafety/chem/summary72_rev.pdf
- Kefeni, K. K., & Okonkwo, J. O. (2013). Trace metals, anions and polybromodiphenyl ethers in settled indoor dust and their association. *Environmental Science and Pollution Research International*, 20(7), 4895-905. doi:10.1007/s11356-013-1469-4
- Kurt-Karakus, P. B. (2012). Determination of heavy metals in indoor dust from Istanbul, Turkey: Estimation of the health risk. *Environment International*, 50, 47-55. doi:10.1016/j.envint.2012.09.011
- Lanphear, B. P., Hornung, R., Ho, M., Howard, C. R., Eberly, S., & Knauf, K. (2002). Environmental lead exposure during early childhood. *The Journal of Pediatrics*, 140(1), 40-47. doi:10.1067/mpd.2002.120513
- Lanphear, B. P., Weitzman, M., Winter, N. L., Eberly, S., Yakir, B., Tanner, M., ... Matte, T. D. (1996). Lead-Contaminated House Dust and Urban Children's Blood Lead Levels. *American Journal of Public Health*, 86(10), 1416-1421.
- Le Bot, B., Arcelin, C., Briand, E., & Glorennec, P. (2011). Sequential digestion for measuring leachable and total lead in the same sample of dust or paint chips by ICP-MS. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/hazardous Substances & Environmental Engineering*, 46(1), 63-9. doi:10.1080/10934529.2011.526902
- Le Cann, P., Bonvallot, N., Glorennec, P., Deguen, S., Goeury, C., & Le Bot, B. (2011). Indoor environment and children's health: recent developments in chemical, biological, physical and social aspects. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 215(1), 1-18. doi:10.1016/j.ijheh.2011.07.008
- Li, H. B., Cui, X. Y., Li, K., Li, J., Juhasz, A. L., & Ma, L. Q. (2014). Assessment of in vitro lead bioaccessibility in house dust and its relationship to in vivo lead relative bioavailability. *Environmental Science and Technology*, 48(15), 8548-8555. doi:10.1021/es501899j

- Li, H.-B. (2014). Correlation of in Vivo Relative Bioavailability to in Vitro Bioaccessibility for Arsenic in Household Dust from China and Its Implication for Human Exposure Assessment. *Environmental Science & Technology*, 48(23), 13652-13659. doi:10.1021/es5037354
- Li, J., Li, K., Cave, M., Li, H.-B., & Ma, L. Q. (2015). Lead bioaccessibility in 12 contaminated soils from China: Correlation to lead relative bioavailability and lead in different fractions. *Journal of Hazardous Materials*, 295, 55-62. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.03.061
- Lioy, P. J., Freeman, N. C. G., & Millette, J. R. (2002). Dust: A metric for use in residential and building exposure assessment and source characterization. *Environmental Health Perspectives*, 110(10), 969-983. doi:10.1289/ehp.02110969
- Lucas, J.-P., Bellanger, L., Le Strat, Y., Le Tertre, A., Glorennec, P., Le Bot, B., ... Sébille, V. (2014). Source contributions of lead in residential floor dust and within-home variability of dust lead loading. *The Science of the Total Environment*, 470-471, 768-79. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.10.028
- Maertens, R. M., Bailey, J., & White, P. a. (2004). The mutagenic hazards of settled house dust: A review. *Mutation Research - Reviews in Mutation Research*, 567, 401-425. doi:10.1016/j.mrrev.2004.08.004
- Martin, I., Burca, R. De, & Morgan, H. (2007). Soil Guideline Values for inorganic arsenic in soil, 1-11.
- Mercier, F., Glorennec, P., Thomas, O., & Bot, B. Le. (2011). Organic Contamination of Settled House Dust, A Review for Exposure Assessment Purposes, 6716-6727.
- Meyer, I., Heinrich, J., & Lippold, U. (1999). Factors affecting lead, cadmium, and arsenic levels in house dust in a smelter town in eastern Germany. *Environmental Research*, 81(1), 32-44. doi:10.1006/enrs.1998.3950
- Mohmand, J., Eqani, S. A. M. A. S., Fasola, M., Alamdar, A., Mustafa, I., Ali, N., ... Shen, H. (2015). Human exposure to toxic metals via contaminated dust: Bio-accumulation trends and their potential risk estimation. *Chemosphere*, 132, 142-151. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.03.004
- Odigie, K. O., & Flegal, a. R. (2014). Trace Metal Inventories and Lead Isotopic Composition Chronicle a Forest Fire's Remobilization of Industrial Contaminants Deposited in the Angeles National Forest. *PLoS ONE*, 9(9), e107835. doi:10.1371/journal.pone.0107835
- Oomen, A. G., Hack, A., Minekus, M., Zeijdner, E., Cornelis, C., Schoeters, G., ... Van Wijnen, J. H. (2002). Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants. *Environmental Science and Technology*, 36(15), 3326-3334. doi:10.1021/es010204v
- Oomen, A. G., Janssen, P. J. C. M., Dusseldorp, A., & Noorlander, C. W. (2008). Exposure to chemicals via house dust. doi:10.1503/cmaj.070359
- Oomen, A. G., Sips, a. J. a M., Groten, J. P., Sijm, D. T. H. M., & Tolls, J. (2000). Mobilization of PCBs and lindane from soil during in vitro digestion and their distribution among bile salt micelles and proteins of human digestive fluid and the soil. *Environmental Science and Technology*, 34(2), 297-303. doi:10.1021/es990446j

- Orecchio, S., Indelicato, R., & Barreca, S. (2013). The distribution of phthalate esters in indoor dust of Palermo (Italy). *Environmental Geochemistry and Health*, 35(5), 613-624. doi:10.1007/s10653-013-9544-9
- Paustenbach, D. J. (2000). The practice of exposure assessment: a state-of-the-art review. *Journal of Toxicology and Environmental Health. Part B, Critical Reviews*, 3(3), 179-291. doi:10.1080/10937400050045264
- Portaria n.º 1450/2007 de 12 de Novembro. Diário da Republica 1ª série- N°217-12 de Novembro de 2007. (2007).
- R. de Winter-Sorkina, M.I. Bakker, G. van D. and J. D. van K. (2003). Dietary intake of heavy metals (cadmium, lead and mercury) by Dutch population. *RIVM Report 320103001/2003*, 1-49.
- Rasmussen, P. E., Levesque, C., Chénier, M., Gardner, H. D., Jones-Otazo, H., & Petrovic, S. (2013). Canadian House Dust Study: population-based concentrations, loads and loading rates of arsenic, cadmium, chromium, copper, nickel, lead, and zinc inside urban homes. *The Science of the Total Environment*, 443, 520-9. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.11.003
- Rasmussen, P. E., Subramanian, K. S., & Jessiman, B. J. (2001). A multi-element profile of housedust in relation to exterior dust and soils in the city of Ottawa, Canada. *The Science of the Total Environment*, 267(1-3), 125-40. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11286208>
- Rodrigues, S. M., Coelho, C., Cruz, N., Monteiro, R. J. R., Henriques, B., Duarte, a C., ... Pereira, E. (2014). Oral bioaccessibility and human exposure to anthropogenic and geogenic mercury in urban, industrial and mining areas. *The Science of the Total Environment*, 496, 649-61. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.06.115
- Sterling, D. a, Roegner, K. C., Lewis, R. D., Luke, D. a, Wilder, L. C., & Burchette, S. M. (1999). Evaluation of four sampling methods for determining exposure of children to lead-contaminated household dust. *Environmental Research*, 81(2), 130-141. doi:10.1006/enrs.1999.3962
- Turner, A., & Ip, K.-H. (2007). Bioaccessibility of metals in dust from the indoor environment: application of a physiologically based extraction test. *Environmental Science & Technology*, 41(22), 7851-6. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18075098>
- UNEP. (2008). Guidance for Identifying Populations At Risk From Mercury Exposure. *Exposure*, (August), 176.
- UNEP. (2013). Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases, and Environmental Transport. *Unep*, 42.
- USEPA. (n.d.). *Indoor Environments*.
- USEPA. (1995a). Sampling house dust for lead. *Current*, (September). doi:EPA 747-R-95-007
- USEPA. (1995b). *Standard Operating Procedure for Solubilization of Lead on Dust Wipes by Hotplate Acid Digestion*.
- USEPA. (2007). Estimation of relative bioavailability of lead in soil and soil like material using in vivo and in vitro methods, (May).

- USEPA. (2008). Care for Your Air: A Guide to Indoor Air Quality, (September). Retrieved from <http://www.epa.gov/iaq/pdfs/careforyourair.pdf>
- USEPA. (2011). Exposure Factors Handbook: 2011 Edition. *U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/R-*(September), 1-1466. doi:EPA/600/R-090/052F
- USEPA. (2013). *Integrated Science Assessment for Lead Integrated Science Assessment for Lead*.
- Wang, W., Wu, F., Zheng, J., & Wong, M. H. (2013). Risk assessments of PAHs and Hg exposure via settled house dust and street dust, linking with their correlations in human hair. *Journal of Hazardous Materials, 263 Pt 2*, 627-37. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.10.023
- Whitehead, T., Metayer, C., Buffler, P., & Rappaport, S. M. (2011). Estimating exposures to indoor contaminants using residential dust. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology, 21*(6), 549-64. doi:10.1038/jes.2011.11
- WHO. (2002). *GAPS IN HEALTH RESEARCH ON ARSENIC POISONING*.
- WHO. (2006a). Exposure to Mercury: A major public health concern. *Preventing Disease Through Healthy Environments*, 4. doi:10.1016/j.ecoenv.2011.12.007
- WHO. (2006b). WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: global update 2005: summary of risk assessment. *Geneva: World Health Organization*, 1-22. Retrieved from http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf?ua=1
- WHO. (2010a). Exposure to Lead: A major public health concern. *World Health Organization*.
- WHO. (2010b). *Preventing Disease Through Healthy Environments*.
- WHO. (2015). *Human biomonitoring: facts and figures*.
- Wilson, R., Jones-Otazo, H., Petrovic, S., Mitchell, I., Bonvalot, Y., Williams, D., & Richardson, G. M. (2013). Revisiting Dust and Soil Ingestion Rates Based on Hand-to-Mouth Transfer. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 19*(1), 158-188. doi:10.1080/10807039.2012.685807
- Zaizen, Y., Naoe, H., Takahashi, H., & Igarashi, Y. (2014). Reprint of: Number concentrations and elemental compositions of aerosol particles observed at Mt. Kiso-Komagatake in central Japan, 2010-2013. *Atmospheric Environment, 97*, 426-434. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.08.055