XVI Congresso CBNA PET

Metais pesados: ocorrem nos alimentos e que riscos oferecem?

Camila Elias

Pós-Doutoranda

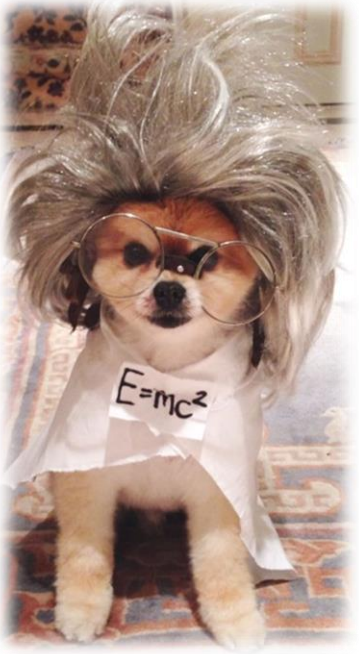


Maio – 2017

Roteiro

- ✓ *Metais pesados*
- ✓ *Arsênio*
- ✓ *Cádmio*
- ✓ *Mercúrio*
- ✓ *Chumbo*
- ✓ *Cromo*
- ✓ *Elementos tóxicos em pet food*
- ✓ *Considerações*





Alguns dados...

- De acordo com a *American Chemical Society* (ACS), existem mais de 11 milhões de substâncias químicas no mundo

- Aproximadamente 80 mil são de uso comum, na indústria, comércio ou residências

- A Organização Mundial da Saúde estima que ocorrem no Brasil cerca de 12 mil casos diários de intoxicação

  A previsão é de uma morte a cada mil casos

  Intoxicados por medicamentos e substâncias químicas



Metais pesados – controvérsia na definição

- Existe debate sobre o significado do termo “metal pesado” e sobre quais elementos devem ser classificados como tal

- Alguns preferem definir metais pesados com base no peso atômico ou no número atômico, outros com base na densidade específica (maior que 4,0 ou 5,0 g/cm^3)



Metais pesados – controvérsia na definição



Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 5, pp. 793–807, 2002.
© 2002 IUPAC

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

CHEMISTRY AND HUMAN HEALTH DIVISION
CLINICAL CHEMISTRY SECTION, COMMISSION ON TOXICOLOGY*

"HEAVY METALS"—A MEANINGLESS TERM?

(IUPAC Technical Report)

Prepared for publication by
JOHN H. DUFFUS

The Edinburgh Centre for Toxicology, 43 Mansionhouse Road, Edinburgh EH9 2JD, Scotland, United Kingdom

Metais pesados – controvérsia na definição



IUPAC Glossary of Terms Used in Toxicology (2007)

Heavy metal

toxic metal

Erroneous terms used commonly in the toxicological literature but having no generally agreed meaning, sometimes even applied to nonmetals, and therefore a source of confusion and to be avoided. The term “metal” is adequate without the qualifying adjective but may be misleading since it implies a solid material when toxicological concern is mostly for the ionic form or another chemical species.

Metais pesados – nas publicações científicas

- O fato é que, apesar do debate, o termo “metal pesado” tem sido amplamente utilizado, inclusive no meio científico.

Web of Science

253 artigos publicados somente em 2017 com o termo “heavy metal” no título

- diversos periódicos científicos indexados

- temas variados, principalmente ecotoxicologia e toxicologia

- um ou dois artigos sobre música

- seis artigos com “heavy metal” e “food” no título

Metais pesados em alimentos – exemplo de 2017

Environmental Toxicology and Pharmacology 50 (2017) 37–44

Contents lists available at ScienceDirect

Environmental Toxicology and Pharmacology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/etap

Concentrations and human health implications of heavy metals in market foods from a Chinese coal-mining city

Jiali Cheng[a], Xianhui Zhang[b], Zhenwu Tang[c,*], Yufei Yang[d], Zhiqiang Nie[d], Qifei Huang[d,*]

[a] Key Laboratory of Trace Element Nutrition of National Health and Family Planning Commission, National Institute for Nutrition and Health, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100021, China
[b] Huainan Agricultural Technique Spreading Center, Huainan, Anhui 232007, China
[c] MOE Key Laboratory of Regional Energy and Environmental Systems Optimization, Environmental Research Academy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China
[d] State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

ARTICLE INFO

Article history:
Received 25 August 2016
Received in revised form 11 January 2017
Accepted 18 January 2017
Available online 21 January 2017

Keywords:
Heavy metal
Foodstuff
Exposure
Human health risk
Huainan

ABSTRACT

Concentrations of heavy metals (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Pb and Sb) in vegetables, meat and fish purchased from traditional agri-product markets in Huainan, China, were measured. Concentrations of the eight metals in most of the measured samples were lower than their respective maximum allowable concentrations (MACs), except for Pb, Cd, Cr and Cu in some of the samples exceeded safe limits. Based on local food consumption, the intake of individual metals was estimated to be less than their respective recommended limits. However, the overall target hazard quotient (THQ) for the eight metals was 1.07 based on the digestion of leafy vegetables and 2.12 based on the consumption of all of the investigated foods. The results of this study suggest that the overall risk from exposure to multiple metals in foods should be of concern, even though low-to-moderate heavy metal pollution is present in foods from Huainan markets.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

Metais pesados – quais são?

- As, Cd, Hg e Pb são os elementos mais incluídos como metais pesados

- Outros elementos normalmente encontrados em publicações são:

  Cu, Cr, Ni, Sb, Sn, U e Zn

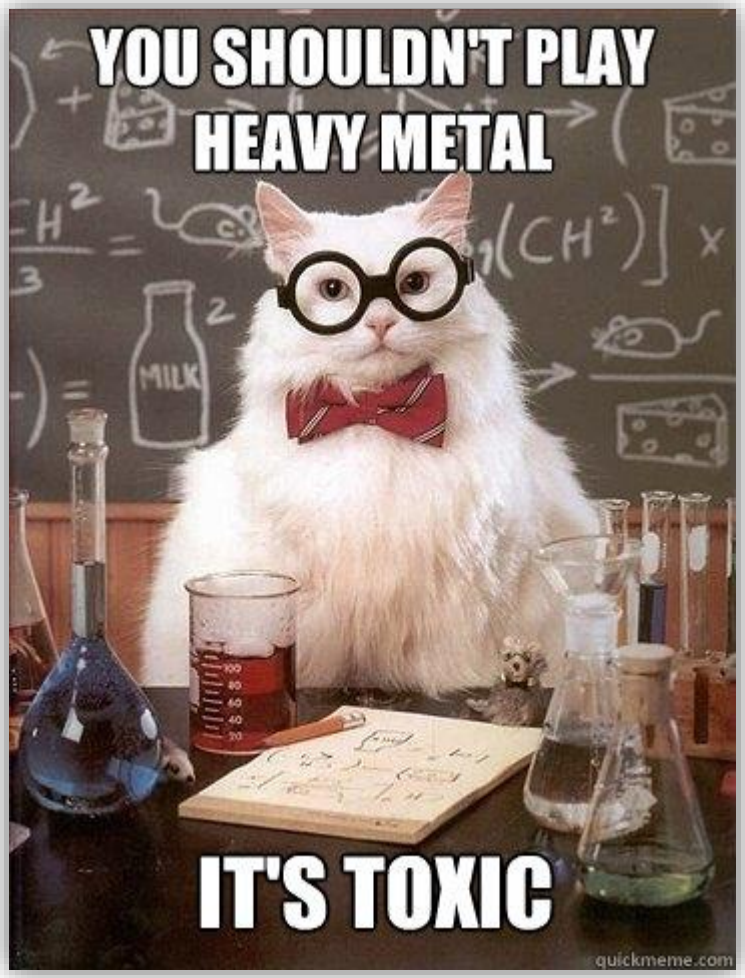
- Porém, a lista de metais pesados vai além e inclui vários outros elementos …

- Algumas vezes, até mesmo o alumínio é incluído como metal pesado, pelo seu potencial tóxico, embora tenha número atômico 13 e densidade 2,7 g/cm^3

Metais pesados – definição

- Considerando as publicações encontradas:

Metais pesados podem ser definidos como os metais e semimetais com potencial tóxico para humanos, animais e para o ambiente mesmo em baixas concentrações.



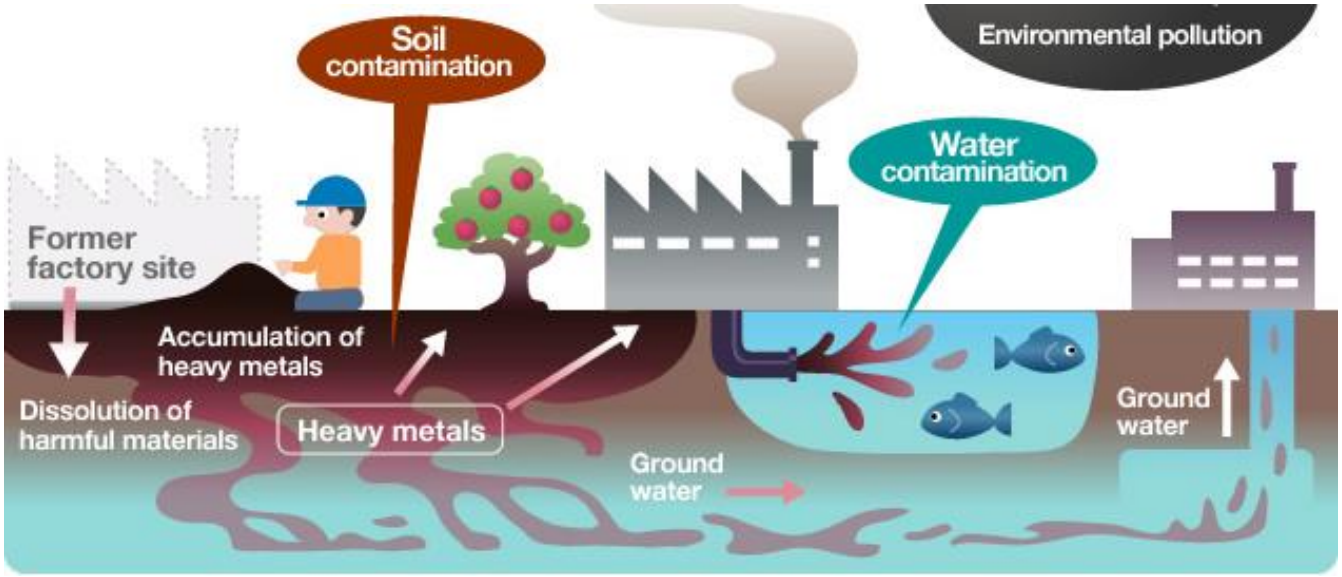
Metais pesados - Origens

Podem ser de origem natural

- Presentes na crosta terrestre
- Atividade vulcânica

Decorrentes da ação antrópica

- Agrícola
- Industrial
- Mineração



Metais pesados – Exposição

- São introduzidos no organismo por diferentes vias: inalação, água potável e alimentos consumidos (*in natura* ou industrializados)

- A presença em alimentos depende de muitos fatores:

- Condições do ambiente
- Métodos de produção e processamento
- Exposição a defensivos e fertilizantes
- Local de origem do produto
- Composição do solo



Metais pesados - Solo

- O solo é o mais importante compartimento ambiental, funcionando como depósito

- As principais fontes de metais para o solo são:

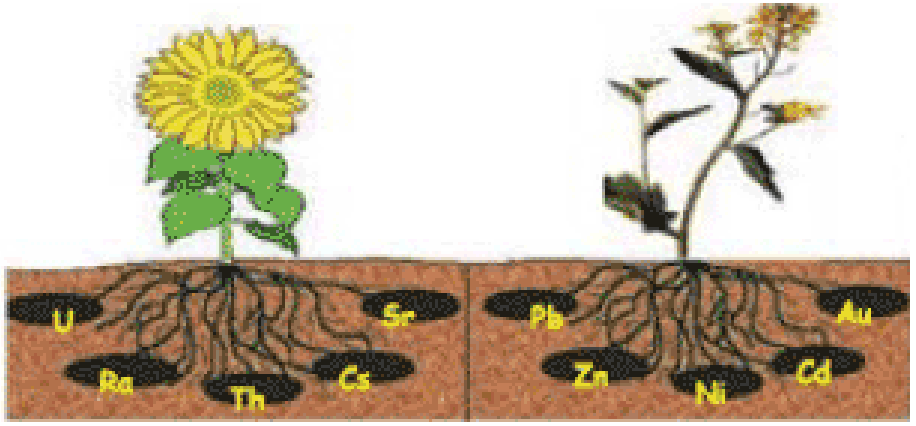
- Fertilizantes

- Corretivos de solo

- Agroquímicos

- Águas de irrigação

- Lodos de esgoto e outros resíduos



- Deposição atmosférica de fontes industriais e de emissões urbanas e de rodovias

Metais pesados – Absorção

- Poucas substâncias sofrem a absorção na mucosa oral

- O elemento sofre absorção na porção do TGI onde existir a maior quantidade de sua forma não ionizada (lipossolúvel)

- Um dos fatores que favorecem a absorção intestinal é a presença de microvilosidades (proporcionam maior superfície)



Bioacumulação

- Ocorre quando um elemento químico se acumula em elevadas concentrações no organismo

  Capacidade de absorção excede a capacidade de eliminação

- A bioacumulação pode causar acúmulo nos níveis tróficos mais elevados da cadeia alimentar (biomagnificação)



Metais pesados - Toxicidade

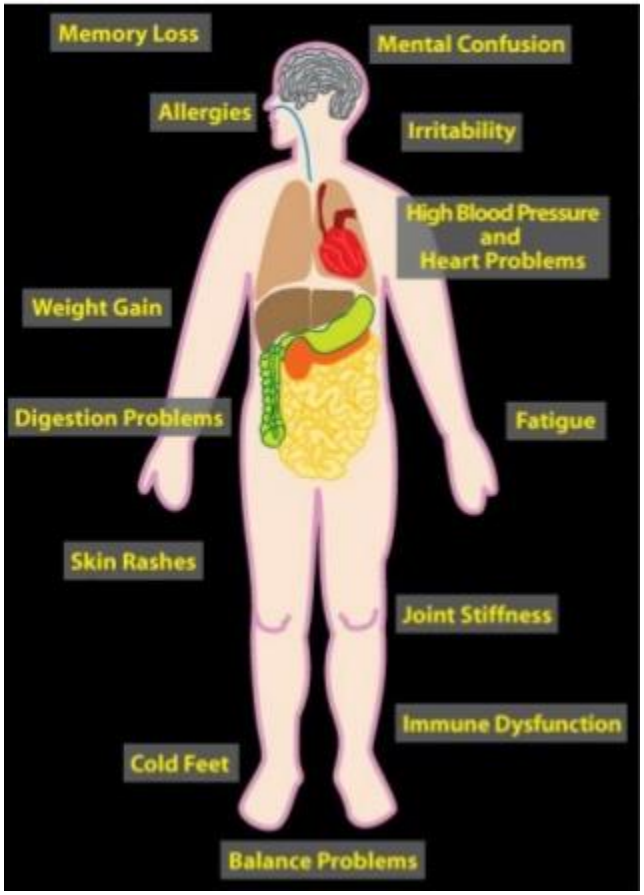
- Tornam-se tóxicos quando não são metabolizados pelo organismo e acumulam nos tecidos

- A toxicidade de um metal pesado depende de:

- Frequência de exposição

- Duração da exposição

- Via de administração



Metais pesados - Toxicidade



- Acima de determinados níveis podem causar toxicidade aguda ou crônica

- Aguda: decorre de um único contato ou múltiplos contatos com o agente tóxico, num período aproximado de 24 h.

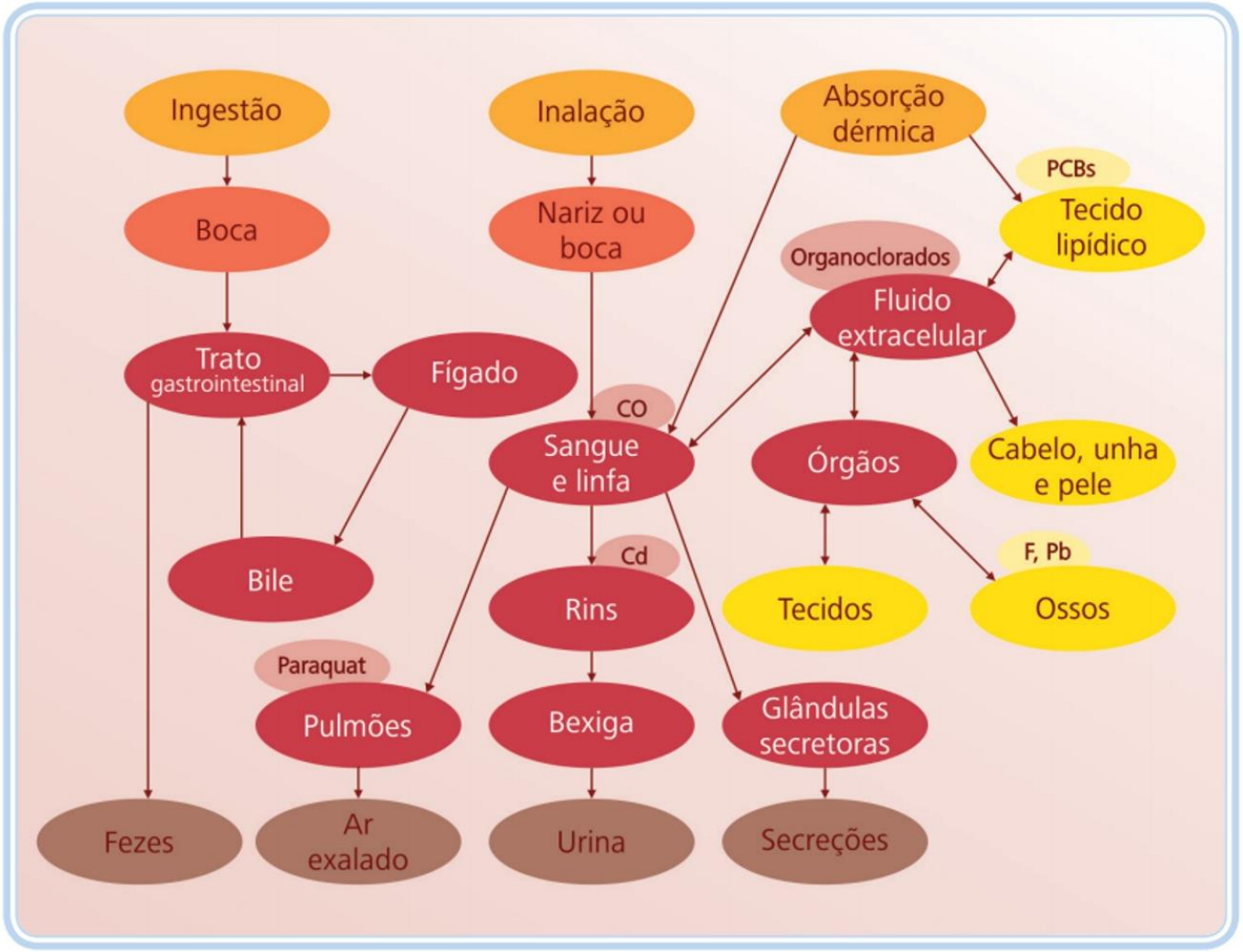
  Os efeitos surgem de imediato ou no decorrer de alguns dias

- Crônica: efeito tóxico após exposição prolongada a doses cumulativas do elemento, num período prolongado, maior do que 3 meses chegando até a anos

- O contato direto e a longo prazo com alguns metais ou seus compostos pode também causar alergias e mesmo câncer

Metais pesados – Acumulação

- Os principais locais de acumulação dos metais são: proteínas plasmáticas, fígado e rins, tecido ósseo, tecido adiposo, cabelos, placenta, leite materno



Fatores que interferem na toxicidade dos metais

- Interação com elementos essenciais: ferro, fósforo, cálcio,
- Interação com vitaminas: A, C e D
- Formação de complexos de metal – proteína
- Interação entre metais
- Idade e estágio de desenvolvimento
- Forma química
- Reações imunológicas e reações de hipersensibilidade
- Nível e duração da exposição



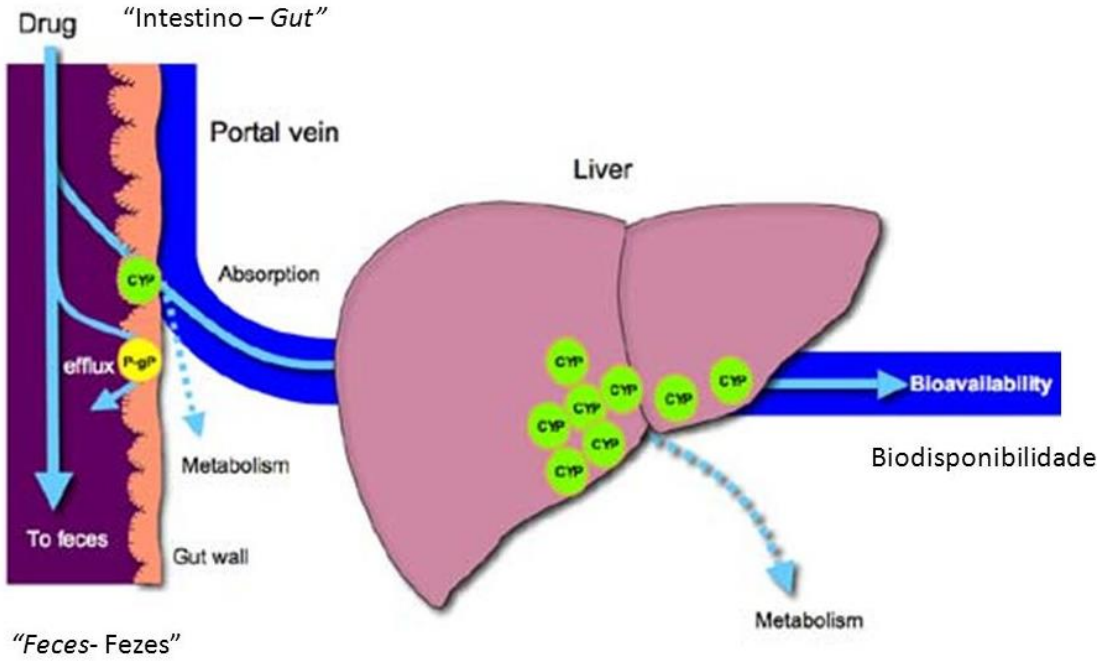
Metais pesados – Biodisponibilidade x Bioacessibilidade

- A acumulação no organismo depende da biodisponibilidade do elemento
- Bioacessibilidade: durante o processo digestivo, somente uma fração dos elementos presentes em um alimento é liberada, constituindo assim a fração bioacessível (TOGNON, 2012)
- Biodisponibilidade: apenas uma parte da fração bioacessível é efetivamente absorvida pelo organismo durante a digestão, particularmente no intestino
- Os metais podem estar presentes em altas concentrações mas passarem pelo TGI sem absorção, ou em baixas concentrações e estarem altamente disponíveis, ocasionando efeitos tóxicos

Metais pesados – Biodisponibilidade x Bioacessibilidade

- Segundo o NRC (2006), a biodisponibilidade é definida como a fração de qualquer elemento ingerido que é absorvida, tornando-se disponível para o uso no metabolismo do animal

- Apenas a concentração total do elemento no alimento não fornece informação suficiente sobre a sua fração biodisponível (COZZOLINO, 1997)



Metais pesados e a segurança alimentar

- Os alimentos são veículos de entrada desses elementos no organismo humano e animal

- A tarefa de oferecer alimentos seguros constitui um esforço multidisciplinar

  Envolve desde os agricultores até a indústria alimentícia

  Passa pelas cadeias de distribuição, onde cada parte do sistema deve se responsabilizar pela aplicação de mecanismos de controle



Metais pesados e a segurança alimentar



- É importante para o setor alimentar compreender o processo de acumulação e toxicidade

  Minimizando e/ou controlando os possíveis danos aos consumidores

- Orgãos governamentais têm papel importante na implementação de programas de vigilância que permitam uma adequada avaliação dos riscos

- Os avanços em química analítica têm possibilitado baixar consideravelmente os limites de quantificação para muitos elementos

Metais pesados e a segurança alimentar



- Os limites entre essencialidade e toxicidade de um elemento químico podem ser muito estreitos, como os casos de Cu e Se

  Torna difícil estabelecer quais são essenciais e quais são tóxicos

  Todos podem tornar-se tóxicos em quantidades elevadas

- Perante a legislação brasileira os elementos considerados tóxicos são:

  Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Sn e Zn

Metais pesados e a segurança alimentar



- A *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR), Estados Unidos, coloca entre as substâncias que afetam a saúde humana os elementos:

  Al, As, **B**, **Ba**, **Be**, Cd, **Co**, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, **Ta**, **V** e Zn

- Alguns desses elementos são considerados micronutrientes às plantas e animais

- Níveis elevados podem afetar negativamente a qualidade dos produtos agrícolas, entrando na cadeia alimentar, ou chegar ao lençol freático por lixiviação, causando a contaminação de reservas de água potável

  Risco de dano à saúde de humanos e animais

Arsênio





Arsênio

- Amplamente encontrado na natureza
- Absorção depende da solubilidade do composto
- Espécies mais tóxicas solúveis em água,
  - Prontamente absorvidas pelo organismo (95%)
- Mais de 20 espécies diferentes
- Formas orgânicas e inorgânicas
- Similaridade química com o P e N

Composto	**Fórmula**
Ácido arsenioso As (III) (inorgânico)	$As(OH)_3$
Ácido arsênico As (V) (inorgânico)	$AsO(OH)_3$
Ácido Dimetilarsênico DMA (orgânico)	$(CH_3)_2AsO(OH)$
Ácido Monometilarsônico MMA (orgânico)	$CH_3AsO(OH)_2$



As - contaminação

- Atmosfera, água, plantas e animais
- Intemperismos e vulcanismos
- Ações humanas: uso na conservação de couro e madeira, mineração, produção de vidros, plásticos, tintas, pesticidas e herbicidas, microeletrônicos e semicondutores
- Volatilização
- Solo

As - toxicidade



Depende da espécie química

- Teor total de As não reflete diretamente sua toxicidade
- As formas inorgânicas de As são as mais tóxicas
- Espécies inorgânicas de As:

  - Carcinógenos humanos classe I: câncer de pele, pulmão, bexiga e rim

- FAO/WHO:

  - Ingestão semanal tolerável provisional (PTWI) de 15 µg de As inorgânico por kg de peso

Toxicidade ++ + ↑

- Arsenito As^{3+} (inorgânico)
- Arsenato As^{5+} (inorgânico)
- Dimetilarsênico DMA (orgânico)
- Monometilarsônico MMA (orgânico)

↑ ++ + Concentração



As - exposição

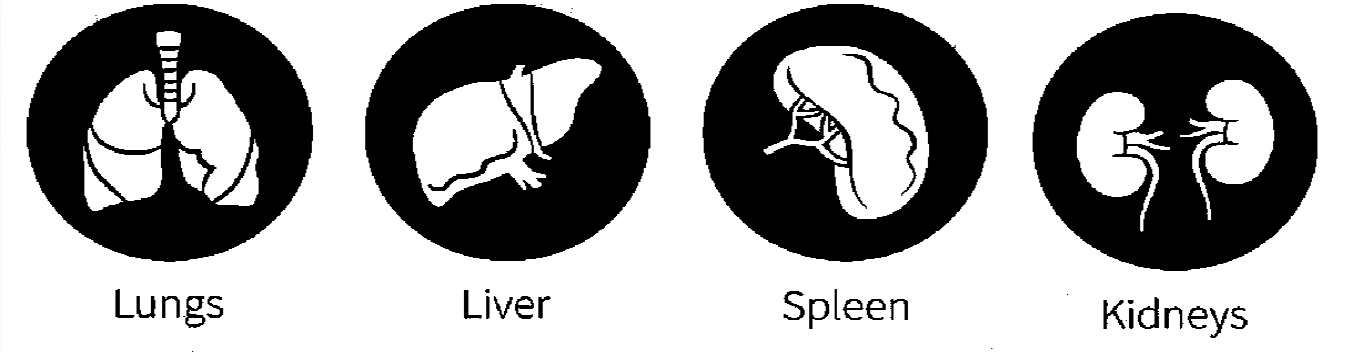
- Longa exposição de compostos inorgânicos de As pode conduzir a várias doenças:
  - Doenças cardiovasculares
  - Distúrbios no sistema nervoso central e vascular periférico
  - Hiperpigmentação
  - Câncer
  - Gangrena nos membros

As - distribuição

Arsenito e Arsenato são facilmente transportados para a célula

Na maioria das espécies...

- Após a administração, níveis de resíduos são elevados no fígado, rins, baço e pulmões
- Após algumas semanas, o As é translocado para cabelos, unhas e pele



As - biodisponibilidade

Juhasz et al. (2008) demonstraram para suínos:

- Biodisponibilidade de As inorgânico em feijão perto de 100%
- Alface e acelga foi de 50%
- Influência da composição de polissacarídeos digestíveis dos vegetais na absorção gastrointestinal de As



As – em pescados



- Elevada concentração de As orgânico
- Pouco absorvido por humanos e animais
- Baixa toxicidade

*Anvisa estabelece o limite máximo de 1,0 mg/kg de arsênio total

*RDC/Anvisa nº 42 de 29 de agosto de 2013

As – em aves de produção

- Exposição ao As pelo uso de medicamentos anticoccidianos
- Contém o elemento na forma de ácido 3-nitro, 4-hidroxifenil-arsônico
- Absorção limitada do princípio ativo

  pode ser acumulado nos tecidos
- Veicular o As à cadeia produtiva de carnes



As – em aves de produção

- Maior impacto é causado pela fração do medicamento na excreção das aves
- As pode sofrer biotransformação às formas inorgânicas tóxicas
- Cama do aviário é um insumo muito utilizado como fertilizante na agricultura

  Facilmente atingir produtos das culturas vegetais, solo e aquíferos

- * Anvisa estabelece o limite máximo de:

  0,5 mg/kg para carnes de aves, ovos e produtos de ovos

  1,0 mg/kg para fígado de aves



*RDC/Anvisa nº 42 de 29 de agosto de 2013

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv



Arsenic species in poultry feather meal

K.E. Nachman [a,b,c,*], G. Raber [d], K.A. Francesconi [d], A. Navas-Acien [b,e], D.C. Love [a,b]

[a] Center for a Livable Future, Johns Hopkins University, Baltimore, MD, USA
[b] Department of Environmental Health Sciences, Bloomberg School of Public Health, Johns Hopkins University, Baltimore, MD, USA
[c] Department of Health Policy and Management, Bloomberg School of Public Health, Johns Hopkins University, Baltimore, MD, USA
[d] Institute of Chemistry – Analytical Chemistry, Karl-Franzens University, Graz, Austria
[e] Department of Epidemiology, Bloomberg School of Public Health, Johns Hopkins University, Baltimore, MD, USA

ARTICLE INFO

Article history:
Received 3 August 2011
Received in revised form 5 December 2011
Accepted 6 December 2011
Available online 11 January 2012

Keywords:
Arsenic
Antimicrobials
Feather meal
Rendering
Poultry
Roxarsone

ABSTRACT

Organoarsenical drugs are widely used in the production of broiler chickens in the United States. Feathers from these chickens are processed into a meal product that is used as an animal feed additive and as an organic fertilizer. Research conducted to date suggests that arsenical drugs, specifically roxarsone, used in poultry production result in the accumulation of arsenic in the keratinous material of poultry feathers. The use of feather meal product in the human food system and in other settings may result in human exposures to arsenic. Consequently, the presence and nature of arsenic in twelve samples of feather meal product from six US states and China were examined. Since arsenic toxicity is highly species-dependent, speciation analysis using HPLC/ICPMS was performed to determine the biological relevance of detected arsenic. Arsenic was detected in all samples (44–4100 μg kg^{-1}) and speciation analyses revealed that inorganic forms of arsenic dominated, representing 37 – 83% of total arsenic. Roxarsone was not detected in the samples (<20 μg As kg^{-1}). Feather meal products represent a previously unrecognized source of arsenic in the food system, and may pose additional risks to humans as a result of its use as an organic fertilizer and when animal waste is managed.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

- Farinha de penas são usadas como fertilizante orgânico ou na alimentação animal
- 12 amostras foram analisadas dos Estados Unidos e da China
- As foi quantificado em todas as amostras
- Variando de 0,044 a 4,1 mg/kg
- Maiores valores obtidos nas amostras de farinha de penas (China) empregadas na alimentação animal (1,5 e 4,1 mg/kg)
- Especiação demonstrou que as formas de As inorgânicos (arsenito e arsenato) representaram 37 – 83% do As total

Valor máximo de As total em produtos destinados à alimentação animal varia de 12,5 a 50 mg/kg (NRC, 2005)



As em arroz

- Arroz pode conter grande quantidade de As inorgânico
- Amplamente empregado na alimentação humana e animal

Concentração influenciada por:

- *Sistema de cultivo (irrigado X terras altas)*
- *Qualidade da água*
- *Tipo de solo e cultivar*
- *Uso de pesticidas*
- *Processamento do grão*



As em arroz - legislação

PAÍS	AUTORIDADE NORMATIVA	LIMITE MÁXIMO
Brasil	ANVISA*	0,3 mg/kg As total
China	Ministério da Saúde	0,2 mg/kg As inorgânico
União Européia	Comission Regulation (EU)	0,2 mg/kg As inorgânico
Âmbito Internacional	Codex Alimentarius	0,35 mg/kg As inorgânico

*RDC/Anvisa nº 42 de 29 de agosto de 2013

As em arroz - Brasil

CNPq Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Agência Nacional de Vigilância Sanitária

Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação

GOVERNO FEDERAL BRASIL PAÍS RICO É PAÍS SEM POBREZA

Chamada CNPq/ANVISA Nº 05/2014 – Pesquisas em Vigilância Sanitária

Linha 5. Avaliação de contaminantes e resíduos associados à produção de alimentos.

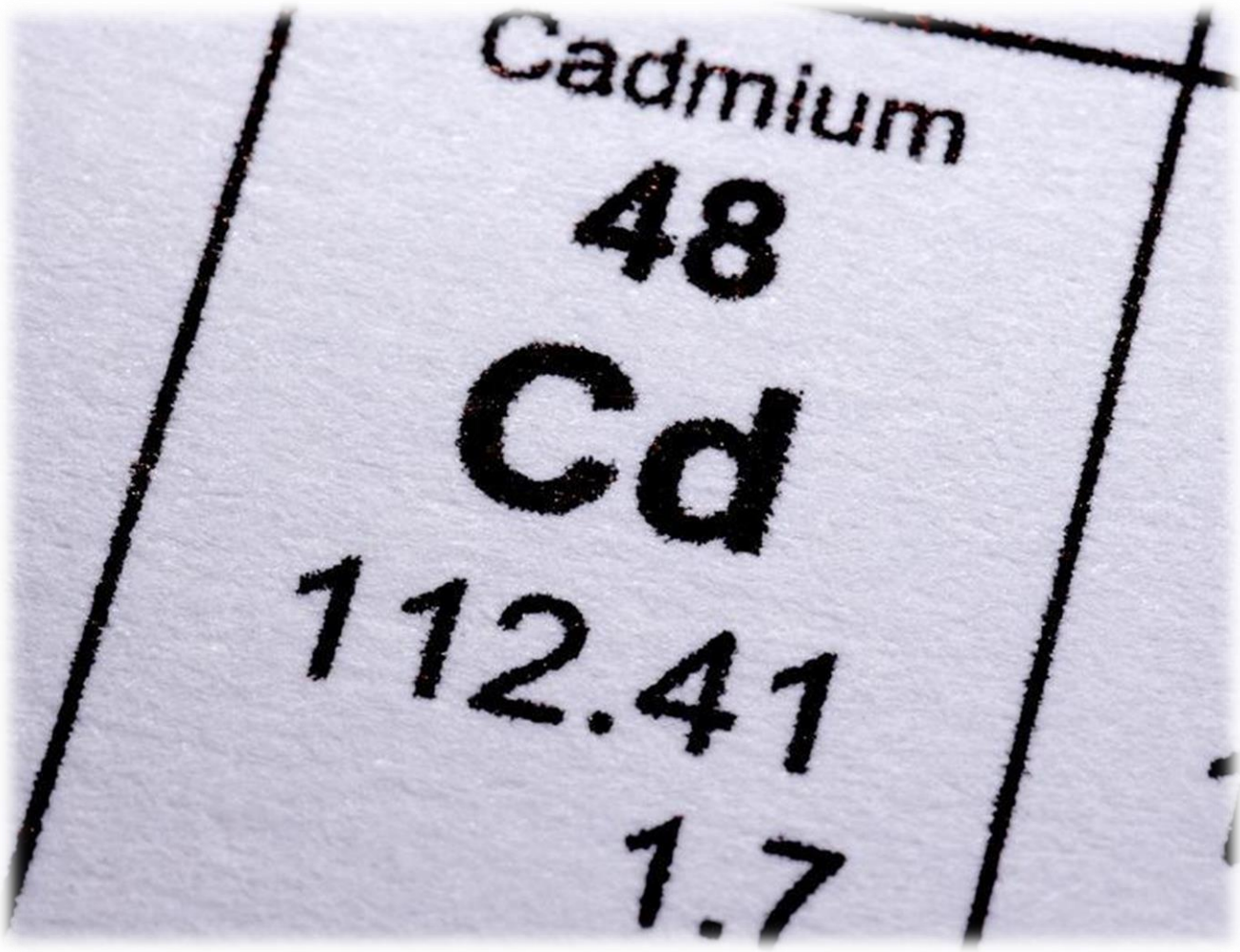
A. Ocorrência de arsênio inorgânico em arroz

Objetivo
Desenvolver metodologia para quantificar arsênio inorgânico em arroz (irrigado e de sequeiro).

Resultados esperados
Proposta de metodologia para quantificação/especiação de arsênio inorgânico em arroz (irrigado e de sequeiro).

Dados de ocorrência de arsênio inorgânico em arroz.

Cádmio





Cádmio

- É considerado um dos cinco metais mais tóxicos presentes na natureza
  - Devido a seu comportamento químico no solo e a habilidade das plantas e animais em acumulá-lo
- Importante fonte de contaminação ambiental
- Não possui essencialidade aos processos biológicos dos homens e animais
- Altamente reativo
- Capacidade de combinação com outros elementos metálicos (Zn e Cu)



Cd - distribuição

- Ocorre naturalmente em rochas fosfáticas em concentrações variáveis em sua forma inorgânica
- Compostos de Cd orgânicos não são normalmente encontrados na natureza
- Fontes industriais e agrícolas
- Mais de 90% do Cd presente no ambiente são provenientes de fontes antrópicas



Cd - distribuição

- Presente na fabricação de insumos agropecuários (fertilizantes fosfatados)
- Ocasiona elevada concentração no solo, água e nas plantações
- Liberado no ambiente por efluentes e incineração de resíduos
- Moluscos, crustáceos e fungos são acumuladores naturais
- Mais facilmente absorvido pelos organismos aquáticos, na sua forma livre Cd^{2+}
- A maior parte do Cd encontrado em mamíferos, aves e peixes está ligado a proteínas



Cádmio - alimentos

- O consumo de alimentos contaminados é a principal via de entrada de Cd na dieta humana, contribuindo com 90% da exposição
- Após exposição alimentar em humanos a absorção é baixa (3 a 5%)
- Possui meia vida biológica de 10 a 30 anos
- Absorção de Cd é aumentada se o Ca na dieta estiver baixo e também na deficiência de Fe
- Ácido fítico (quelante) inibe a absorção do Cd no TGI



Cádmio - alimentos

- Cereais e outros vegetais são responsáveis por cerca de 50-70% da ingestão de Cd

  Varia de acordo com a taxa de consumo

- ANVISA (Decreto nº55871, de 26 de março de 1965) estabelecia o valor de 1 mg/kg como a concentração máxima de Cd permitida em alimentos

- Atualmente, ANVISA estabelece valores para Cd em alimentos que variam de 0,01 mg/kg a 2,0 mg/kg (RDC/Anvisa nº 42 de 29 de agosto de 2013)

Codex Alimentarius: limite semanal para ingestão de Cd recomendado é de 7 µg/kg de peso corporal



Cd - toxicidade

- Manifestações de toxicidade variam consideravelmente dependendo da dose e tempo de exposição
- É eficientemente retido nos rins e fígado
- Principalmente tóxico para os rins, especialmente para as células tubulares
- Causa desmineralização óssea, provocada pela substituição do Ca
- Carcinógenos humanos classe I: pulmão, endométrio, bexiga e mama

Arq. Bras. Med. Vet. Zootec., v.66, n.2, p.471-480, 2014

Assessment of heavy metal residues in Brazilian poultry and swine tissue

[*Avaliação de resíduos de metais pesados em tecidos de aves e suínos*]

J. F. *Alkmim Filho*[1], A. *Germano*[1], W.L.S. *Dibai*[1], E.A. *Vargas*[1], M.M. *Melo*[2*]

[1]Laboratório Nacional Agropecuário (Lanagro) – Pedro Leopoldo, MG
[2]Escola de Veterinária – Universidade Federal de Minas Gerais – Belo Horizonte, MG

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the presence of arsenic, lead and cadmium residues in samples of liver, kidney and muscle of poultry and swine during the years from 2002 to 2008. A total of 1978 samples were analyzed: 1031 of poultry and 947 of swine from Brazilian slaughterhouses. The samples were analyzed at the National Agricultural Laboratory using the atomic absorption spectrometry technique. In poultry, the arsenic residues were detected in 53.6% of liver samples, although no results have exceeded the MRL. In kidneys, 39.7% of the samples showed measurable residues and there was no violation of the limits. Regarding lead, there were 5 contaminated liver samples and 24 contaminated kidney samples (1.5 and 3.6% respectively). In muscle tissue there was only one sample with residues. For cadmium, 3.8% of the samples were found below MRL. Cadmium residues were found in 110 kidney samples (16.3% of tested), but only one exceeded the legislation limits. In swine, arsenic residues were detected in 15.3% of liver samples, although no results exceeded the MRL. In kidneys, 14.2% of samples showed measurable residues. However, there was no violation of limits. Regarding lead levels, 7 liver samples and 18 kidney samples were contaminated (2.6 and 2.7% respectively). Cadmium was found below MRL in 14.9% of the analyzed samples. In kidneys, 448 samples (67.8% of the total tested) had cadmium residues and 4 samples exceeded the legislation limits. During the seven years of study (2002-2008), only 5 (0.25%) out of 1978 tested samples violated the Brazilian law. However, even with low levels of violation, monitoring is essential, since the number of samples with residues was often greater than the number of violations, and in some cases, such as cadmium in the kidneys, the majority of samples contained quantifiable residues and with levels often near the limits.

Keywords: trace elements, arsenic, cadmium, lead

Presença de As, Cd e Pb em fígado, rins e músculo de aves e suínos

•Total de 1978 amostras (n=1031 de aves) e (n= 947 de suínos)

•Analisadas pelo Laboratório Nacional Agropecuário (Lanagro)

•**Aves:**

• 110 amostras de rins (16,3% do total testado) apresentaram Cd, mas apenas uma (1300 µg/kg) ultrapassou o LMR - 1000 µg/kg



•**Suínos**

• 448 amostras de rins (67,8% do total analisado) apresentaram resíduos de Cd, sendo 4 amostras excederam o LMR (1000 µg/kg)



Cd – bovinos

- Presume-se que 5 mg de Cd por kg de ração é a concentração em que os sintomas clínicos iniciam
- Frequente a presença de resíduos de Cd nas vísceras de bovinos

  Durante a vida acumularam Cd proveniente da contaminação do solo, pastagens e outros alimentos



Efeitos:

- Comprometimento da função renal
- Hipertensão arterial
- Distúrbio no metabolismo mineral (Cu, Zn e Mn)
- Danos degenerativos agudos nas vilosidades intestinais



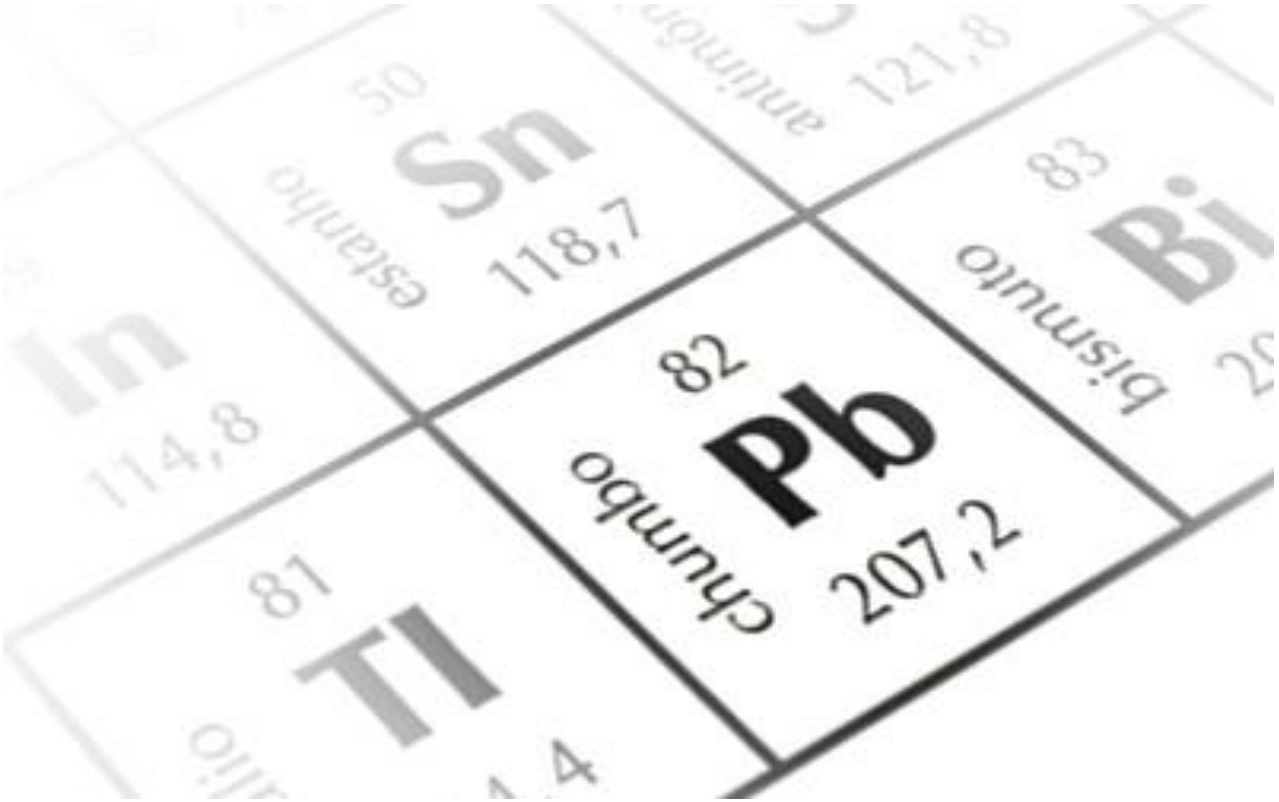
Cd - equinos

Concentrações superiores a 5 mg/kg na alimentação de equinos

- Afeta a absorção de Ca e outras substâncias pelos rins
- Pode progredir para insuficiência de filtração glomerular (proteinúria)
- Exposição a longo prazo leva a problemas de reprodução e hipertensão



Chumbo



Chumbo

- Encontrado em abundância na crosta terrestre a partir do minério galena (PbS) que possui 86% de Pb em sua composição
- A contaminação do solo pode advir de forma natural
- Pode decorrer de atividades antrópicas, como mineração, indústria e tráfego de veículos
- Sua produção mundial é de aproximadamente 6 milhões de ton por ano



Pb- exposição

- Na China, a concentração de Pb na carne, ovos e leite aumentou nos últimos 10 anos

- As principais fontes de chumbo encontradas em alimentos para animais são as atividades de mineração e aplicação de lodo de esgoto em terrenos agrícolas

- Processos de colheita de forragem muitas vezes resultam em agregação de solo com as culturas, elevando a concentração de Pb

Pb- absorção

- Em contato com o organismo, o Pb não sofre metabolização, sendo complexado por macromoléculas, diretamente absorvido, distribuído e lentamente excretado.
- A maior parte do Pb entra no organismo pelas vias respiratória e gastrointestinal
- Apenas as formas orgânicas são absorvidas via cutânea
- Cerca de 16% do Pb ingerido por adultos pode ser absorvido
- O percentual absorvido pela via digestiva em crianças é de 50%

Pb- absorção

- Absorção ocorre no duodeno e depende de fatores nutricionais:
  - Ingestão de Ca, Fe, P e proteínas

- Sendo absorvido o Pb é distribuído para o sangue onde tem meia-vida de 37 dias, nos tecidos é de 40 dias, e nos ossos, sua meia-vida biológica é de 27 anos

- 90 a 95% do Pb presente encontra-se nos ossos

- Cerca de 65% da excreção é via renal e 35% por via biliar

- O restante ocorre pelas unhas, cabelos, suor, descamação da pele

Pb- absorção

Em estudos com ratos (Polak et al., 1996):

- Demonstrou-se que o Pb foi melhor absorvido com o estômago vazio do que após a alimentação
- Suplementação de Ca diminuiu a biodisponibilidade do Pb
- Maior biodisponibilidade quando administrado como:
  - Acetato de Pb: 6 a 14%
  - Cloreto de chumbo em torno de 2%



Pb- efeitos

- Neurotoxicidade (SN é o mais sensível à contaminação por Pb)
- Distúrbios hematológicos
- Problemas renais
- Hipertensão arterial
- Carcinogenicidade

- Suínos são mais tolerantes à intoxicação que a maioria das espécies

  Após exposição crônica, apresentam distúrbios no fígado e rins

Pb- bovinos



- Bovinos são os mais sensíveis à contaminação por Pb

Estudo realizado por Marçal et al. (2004) em Londrina/PR

- 10 amostras de sal mineral

  Estabelecimentos comerciais

  Propriedades rurais

- Valores estiveram na faixa de 16 a 363 mg/kg
- 6 amostras estiveram acima do valor permitido (30 mg/kg), de acordo com a NRC (1996)
- Pode acumular em tecidos dos animais e ser eliminado pelo leite, o que representa riscos à saúde humana

n.º da amostra	valores de chumbo em ppm
L 01	47
L 02	28
L 03	39
L 04	28
L 05	27
L 06	16
L 07	35
L 08	58
L 09	363
L 10	38

Pb- alimentos

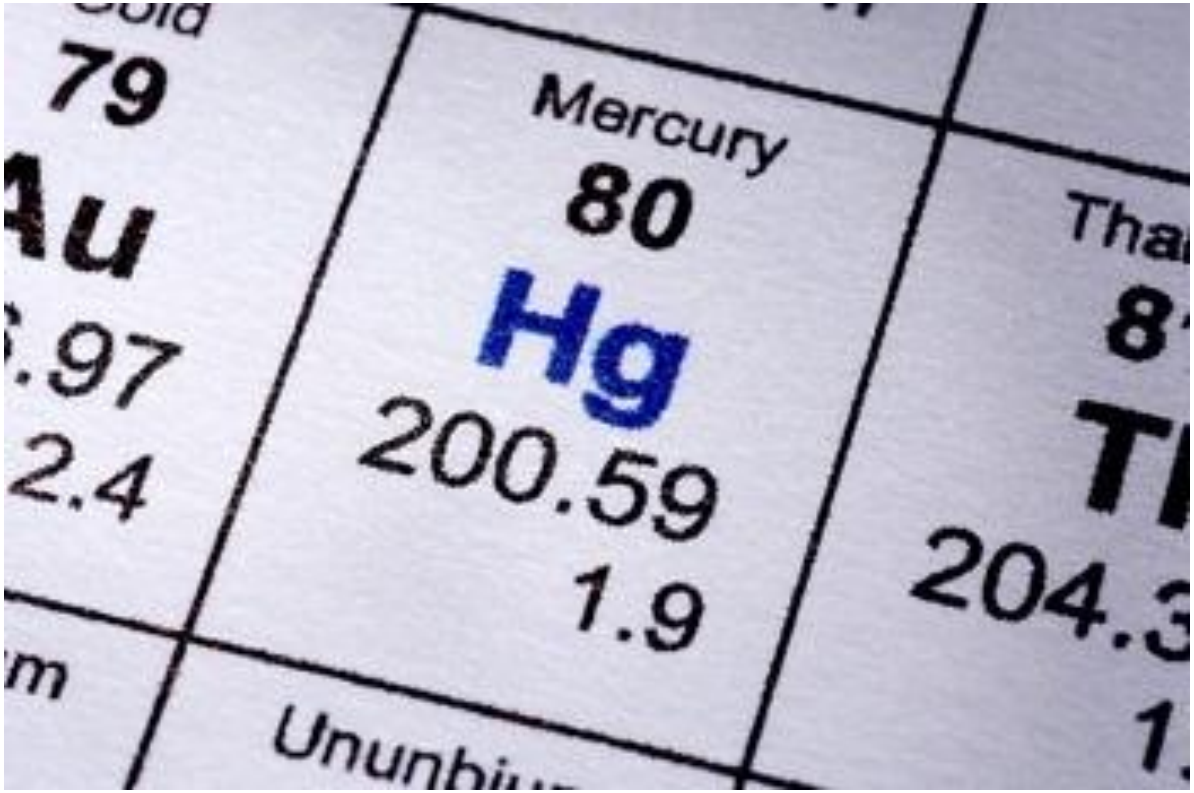
- A presença de resíduos de Pb é particularmente preocupante no leite, visto que é a principal fonte de alimentação de neonatos

Anvisa estabelece um limite aceitável de Pb em leite e produtos lácteos de 0,02 mg/kg



RDC/Anvisa nº 42 de 29 de agosto de 2013

Mercúrio





Mercúrio

- Metilmercúrio é o mais tóxico dos compostos mercuriais
- A contaminação dos alimentos com Hg depende da forma química
- Níveis de Hg na maioria dos alimentos de origem vegetal e nos produtos à base de carne são geralmente baixos (1 a 7 µg/kg)
- Batatas, legumes e cereais normalmente estão abaixo de 50 µg/kg
- Metilmercúrio é responsável pela maior % de compostos de Hg nos pescados
- Mercúrio inorgânico é a principal forma nos alimentos de origem vegetal



Hg - pescado



- Os peixes são a principal entrada de Hg na dieta
- A quantidade de metilmercúrio em relação ao Hg total aumenta com a idade do peixe
- 99% dos peixes capturados em todo o mundo tem concentração de Hg que não excede 0,5 mg/kg (Shibamoto; Bjeldanes, 2013)
- FDA estabeleceu o valor de 0,5 mg/kg como limite máximo de Hg nos peixes e mariscos
- OMS recomendou o limite máximo de 0,05 mg/kg nos produtos alimentícios diferentes do pescado

Sendo a ingestão tolerável de Hg de 0,3 mg total/semana

Consumo semanal de 600 g (86 g/dia) de peixe contendo 0,5 mg/kg de Hg
Não excede a ingestão tolerável

Cromo



ISSN: 2224-0616
Int. J. Agril. Res. Innov. & Tech. 6 (2): 57-60, December, 2016 Available online at http://www.ijarit.webs.com

CHROMIUM AND LEAD CONTAMINATION IN COMMERCIAL POULTRY FEEDS OF BANGLADESH

J.S. Jothi[1,5*], N. Yeasmin[2], I.Z. Anka[3] and S. Hashem[4,6]

Received 21 September 2016, Revised 9 December 2016, Accepted 27 December 2016, Published online 31 December 2016

Abstract

Heavy metals contamination into food chain is considered as an emerging crisis throughout the world especially in developing countries like Bangladesh. The concentration of heavy metals including Cr and Pb in commercial poultry feed samples (protein meal feed, meat and bone meal and fish meal feed) were detected by using Air/ Acetylene Flame Atomic Absorption Spectrophotometer. The mean concentration of heavy metals were found in protein meal feed in a range where Cr 10.63 to 218.10 mg kg^{-1} and Pb 7.37 to 52.25 mg kg^{-1}. In meat and bone meal feed samples, Cr was recorded from 9.15 to 40.59 mg kg^{-1} and Pb 5.0 to 61.42 mg kg^{-1}. Cr was found 17.68 to 78.39 mg kg^{-1} and Pb 3.54to 16.44 mg kg^{-1} in fish meal feed samples. However, results showed that all feed samples contained chromium and lead where both metals were present at alarming levels in most of the samples. It is therefore suggested that regular detection of heavy metals especially Cr and Pb should be done to evaluate the health risks and to protect the end user from food that might harmful for their health.

Keywords: Heavy Metal, Protein Meal Feed, Meat and Bone Meal, Fish Meal Feed, Bangladesh

[1]Department of Food Processing and Engineering, Chittagong Veterinary and Animal Sciences University, Bangladesh
[2]Department of Applied Food Science & Nutrition, Chittagong Veterinary and Animal Sciences University, Bangladesh
[3]Department of Aquaculture, Chittagong Veterinary and Animal Sciences University, Bangladesh
[4]Department of Aquaculture, Bangladesh Agricultural University, Bangladesh
[5]Department of Biofunctional Science and Technology, Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University, Japan
[6]Department of Bioresource Science, Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University, Japan

*Corresponding author's email: juthi.engg.bau@gmail.com (J.S. Jothi)

- Foram analisadas amostras de alimentos para aves de Bangladesh
- Farinha de carne e ossos (n=12) e farinha de peixes (n=7)

- **Farinha de carne e ossos:**
- Cr variou de 9,15 a 40,59 mg/kg enquanto Pb variou de 5,0 a 61,42 mg/kg

- **Farinha de peixes:**
- Cr variou de 17,68 a 78,39 mg/kg enquanto Pb variou de 3,54 a 16,44 mg/kg

- Embora não tenha um limite estabelecido, Cr foi determinado em altas concentrações, especialmente nas farinhas de peixe.
- 79% das amostras (n=15) excederam o limite máximo (5,0 mg/kg) estabelecido para Pb (EU, 2003)



- Cr pode ser proveniente de resíduos sólidos de curtume
- Em fosfatos, Cr pode variar de 60 a 500 mg/kg
- Após ingestão oral por animais Cr (VI) é convertido em Cr (III) no trato digestivo
- Absorção de Cr (III) é limitada, em torno de 2%
- Somente em casos acidentais Cr causa intoxicação em animais (EU, 2003)



ELEMENTOS TÓXICOS

EM *PET FOOD*



Qualidade e segurança das rações

- São adicionados na formulação das rações
  - Subprodutos de origem animal
  - Subprodutos da agricultura
  - Substâncias minerais



- Podem apresentar uma variedade de contaminantes, incluindo elementos químicos com potencial tóxico
- Contaminação química ocorre de várias formas e fontes
- Causa desequilíbrios nutricionais, ou mesmo sérios danos à saúde dos animais
- Pode não ser manifestada de forma aguda, mas ao longo do tempo, como resultado da acumulação no organismo

Amostragem



Rações do tipo seca para cães (95)

- Diferentes marcas
- Filhotes (n=32) e adultos (n=63)

Alumínio


5
B
10.811
6
C
12.011
aluminium
13
Al
26.982
silicon
14
gallium
31
inc

Alumínio

- Alguns aditivos usados na alimentação animal contém alumínio (bentonita e zeólita - aluminossilicatos hidratados)

- Absorção via TGI é baixa, menor do que 1% em animais

- Apesar da sua baixa biodisponibilidade no organismo, ainda não se sabe completamente como o Al e seus compostos interagem no mecanismo de absorção do TGI (Berthon, 2002; Codex 2011).

- Os fatores que influenciam a absorção são: solubilidade, pH e espécie química

Al – alimentação animal

Alimentação animal	Al (mg/kg) MS
Batata e beterraba	20 a 140
Farinha de carne e ossos	100 a 500
Farinha de peixe	35 a 350
Fosfatos	15000
Grãos	5 a 68
Leguminosas, forrageiras, cereais	80 a 350
Polpa de beterraba e melaço	115 a 550



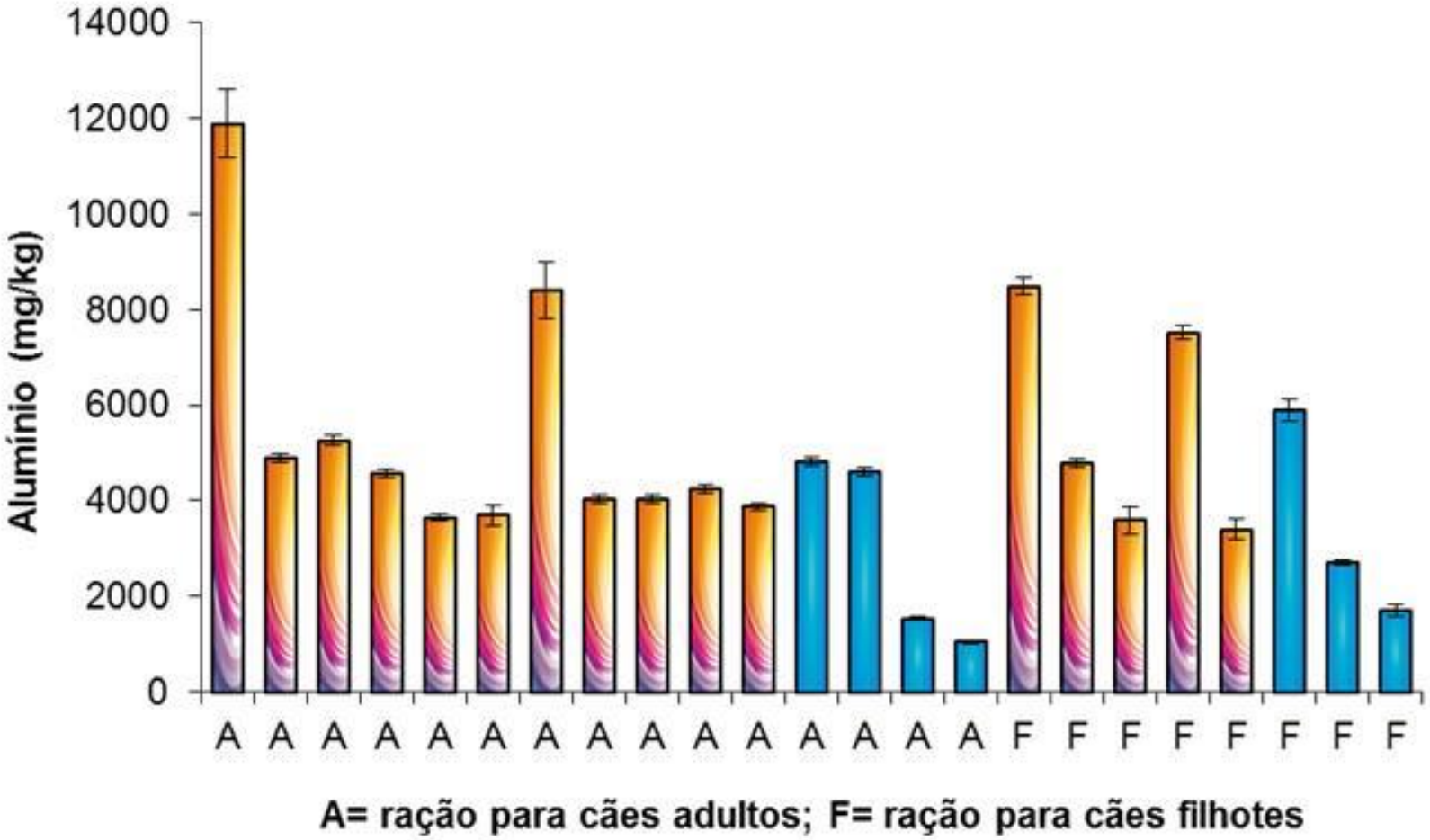




Dados da EU, 2003

Al

Valores de Al nas amostras de ração para cães que apresentaram resultados de concentração ≥ 1000 mg/kg



Ração para adultos (n=63): Concentração de Al variou de < 21 mg/kg a 11900 mg/kg

Ração para filhotes (n=32): Concentração de Al variou de 49 mg/kg a 8500 mg/kg



Alumínio

- O alumínio é extremamente reativo com carbono e oxigênio, tendo imensas implicações para a saúde de seres humanos e animais (Shaw e Tomljenovic 2013).

- Os efeitos adversos ocorrem a longo prazo no organismo, sendo o sistema nervoso central o mais sensível ao elemento (Yokel 2000; Exley 2014)

- O alumínio é o elemento tóxico mais comum encontrado em níveis elevados em cães e sua principal fonte é a alimentação (Martisen e Casper 2013).

- Limite de ingestão diária para humanos é de 1 mg por kg de peso corporal (Codex, 2011) para todos os compostos de alumínio (aditivos)

Ingestão tolerável diária de Al é de
1 mg por kg de peso*

Ração com ~ 11.900 mg/kg de Al

Quantidade diária ingerida



Chihuahua
(1 kg)
30 g ração por dia

↓

357 mg de Al

↓

357 mg por kg de peso



Beagle
(25 kg)
350 g ração por dia

↓

4165 mg de Al

↓

167 mg por kg de peso



Great Dane
(+ 40 kg)
500 g ração por dia

↓

5950 mg de Al

↓

149 mg por kg de peso

** Codex (2011)*

Arsênio



Arsênio (mg/kg)
n=95

	Ração para cães	
Elemento	Min.	Max.
As	<0,29	0,49



Elemento essencial para várias espécies (NRC,2006)

Intervalo de concentração considerado essencial próximo dos níveis tóxicos

Limite máx. de As em produtos destinados à alimentação animal é de 2 mg/kg*

* Diretiva da União Européia (2002)

Cromo



Cromo (mg/kg) n=95

	Ração para cães	
Elemento	Min.	Max.
Cr	0,52	6,47

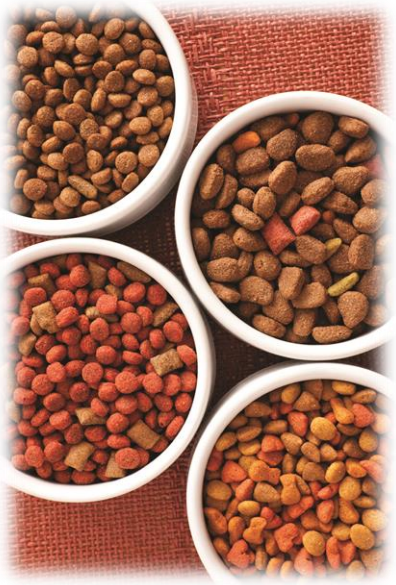


Cr é importante no metabolismo da glicose

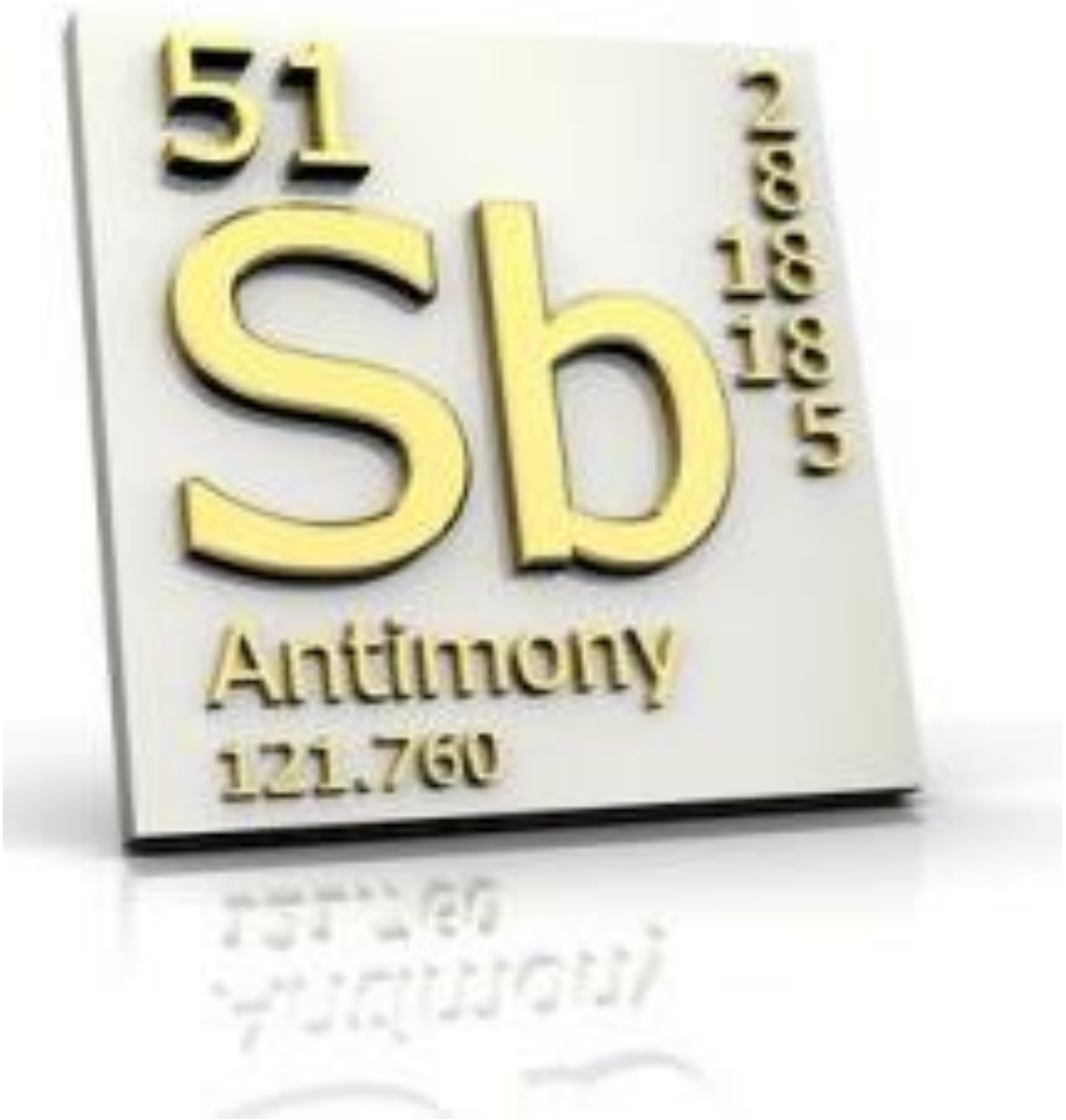
Cr pode ser proveniente do equipamento utilizado no processo de fabricação de ração

Cr é tóxico em níveis elevados (óxido ou cloreto)

Não há limites fixados em legislação para animais



Antimônio



Antimônio



- Pode migrar de embalagens para o próprio alimento
- No Brasil, a regulamentação foi estabelecida com limites de migração específica para Sb de 0,04 mg/kg (Anvisa, 2010)
- Concentrações elevadas do elemento podem ser encontradas nos pulmões, tireóide, fígado e rins
- Distúrbios reprodutivos, lesões cromossômicas e oncogênese podem estar associados à exposição crônica (Tylenda e Fowler 2007)

Sb

Rações para cães que apresentaram Sb acima do limite de detecção



Ração para adultos (n=63):
Concentração de Sb variou de < 0,01 mg/kg a 5,04 mg/kg

Ração para filhotes (n=32):
Concentração de Sb variou de < 0,01 mg/kg a 5,14 mg/kg

Antimônio

Sb em rações secas para cães (n=18)*

Min: 0,05 mg/kg
Max: 1,0 mg/kg

* Atkins et al. (2011) Spectroscopy



Ingestão tolerável diária de Sb é de
6 µg por kg de peso*

Ração com ~ 5,14 mg/kg de Sb

Quantidade diária ingerida



Chihuahua
(1 kg)
30 g ração por dia

↓

154 µg de Sb

↓

154 µg por kg de peso



Beagle
(25 kg)
350 g ração por dia

↓

1800 µg de Sb

↓

72 µg por kg de peso



Great Dane
(+ 40 kg)
500 g ração por dia

↓

2570 µg de Sb

↓

64 µg por kg de peso

** World Health Organization (WHO) - Antimony (2003)*



Um ano depois…

Concentração de Sb

Ração para cão adulto

De: 5,04 mg/kg

Para: 0,03 mg/kg

Ração para cão filhote

De: 5,14 mg/kg

Para: < 0,02 mg/kg

Antimônio

É considerado potencialmente tóxico mesmo em baixas concentrações (Thompson 2008)

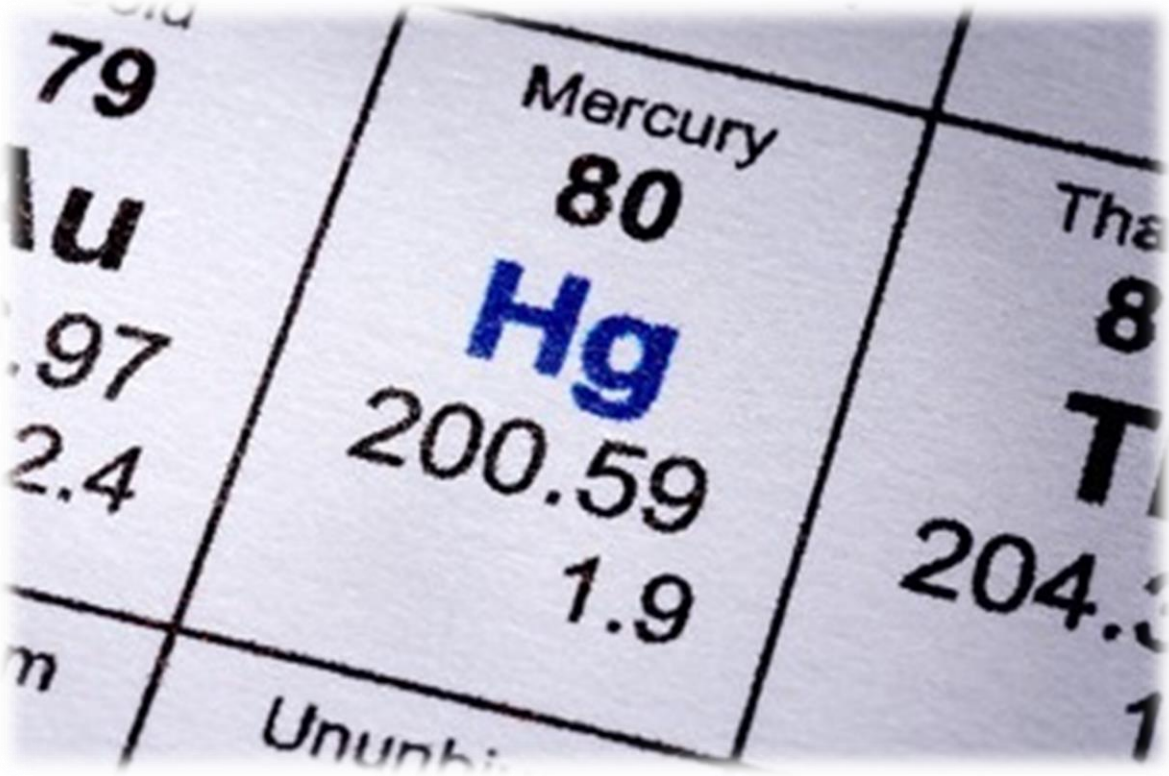
O rim pode sofrer danos irreversíveis devido à ingestão crônica de Sb

A maior parte do antimônio absorvido é excretada através da urina e das fezes, mas uma pequena parte pode ter uma meia-vida biológica longa.





Mercúrio



Animal Feed Science and Technology 222 (2016) 190–193

Contents lists available at ScienceDirect

Animal Feed Science and Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/anifeedsci

Short communication

Mercury concentrations in wet and dry cat and dog food

Adriel Luippold, Mae Sexauer Gustin*

Department of Natural Resources and Environmental Science, University of Nevada Reno, MS 186, Reno NV 89557, United States

ARTICLE INFO

Article history:
Received 19 March 2016
Received in revised form 14 October 2016
Accepted 30 October 2016

Keywords:
Mercury consumption advisories
Brands
Lots

ABSTRACT

Given that mercury (Hg) concentrates in fish, and this is an important ingredient in pet food, we hypothesized that Hg concentrations could be of concern. To address this hypothesis, total Hg concentrations were measured in a variety of brands of cat (n = 47) and dog (n = 54) food. Since most of the Hg in fish is methylmercury, we assume that this is the form in the pet food. However, this still needs to be tested. Mercury concentrations ranged from 1 to 604 ng g^{-1}. There are no standards for pet food, so values were compared to available consumption advisories: 300–1000 ng g^{-1} for humans, 30 ng g^{-1} for kingfishers (fish eating birds), small mammals (70 ng g^{-1}), and river otters (100 ng g^{-1}). Thirty one of the pet food samples had concentrations >30 ng g^{-1}, and 14 > 100 ng g^{-1}. More studies are necessary to understand the health implications of Hg concentrations observed.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

Hg em rações

- Os autores atribuíram um limite de referência de 0,1 mg/kg de Hg
- Rações úmidas e secas para cães (n=54) e gatos (n=47)
- Concentrações de Hg variaram de 0,001 a 0,6 mg/kg (média = 0,043 mg/kg)
- De 101 *pet foods* analisadas, 14 tiveram valores acima de 0,1 mg/kg
- Maior valor encontrado na ração para gato
- De acordo com o rótulo, todas continham peixe como principal ingrediente
- As maiores concentrações apresentavam como ingredientes: atum, camarão e salmão
- Essas concentrações estão acima dos valores da EPA para humanos

United States Environmental Protection Agency (EPA)



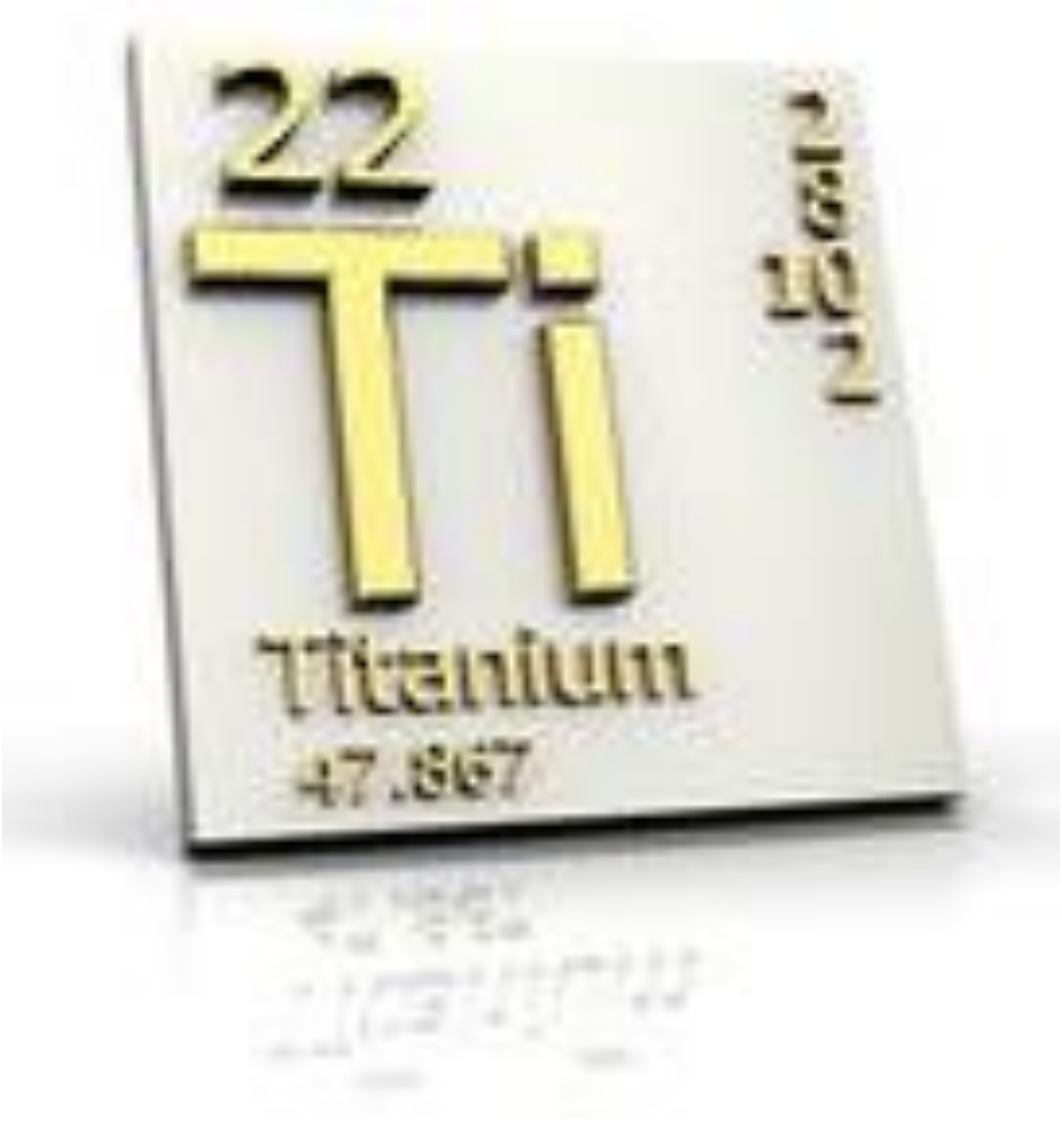
Ulianna | BigStockPhoto

BY TIM WALL ON NOVEMBER 29, 2016

Mercury levels in cat, dog food may depend on fish species

- Conhecer as espécies de peixes na escolha da matéria prima
- Espécies de peixes carnívoros acumulam Hg e outros contaminantes
- Altas concentrações de Hg em rações podem ser evitadas se utilizar peixes que se alimentam do plâncton

Titânio



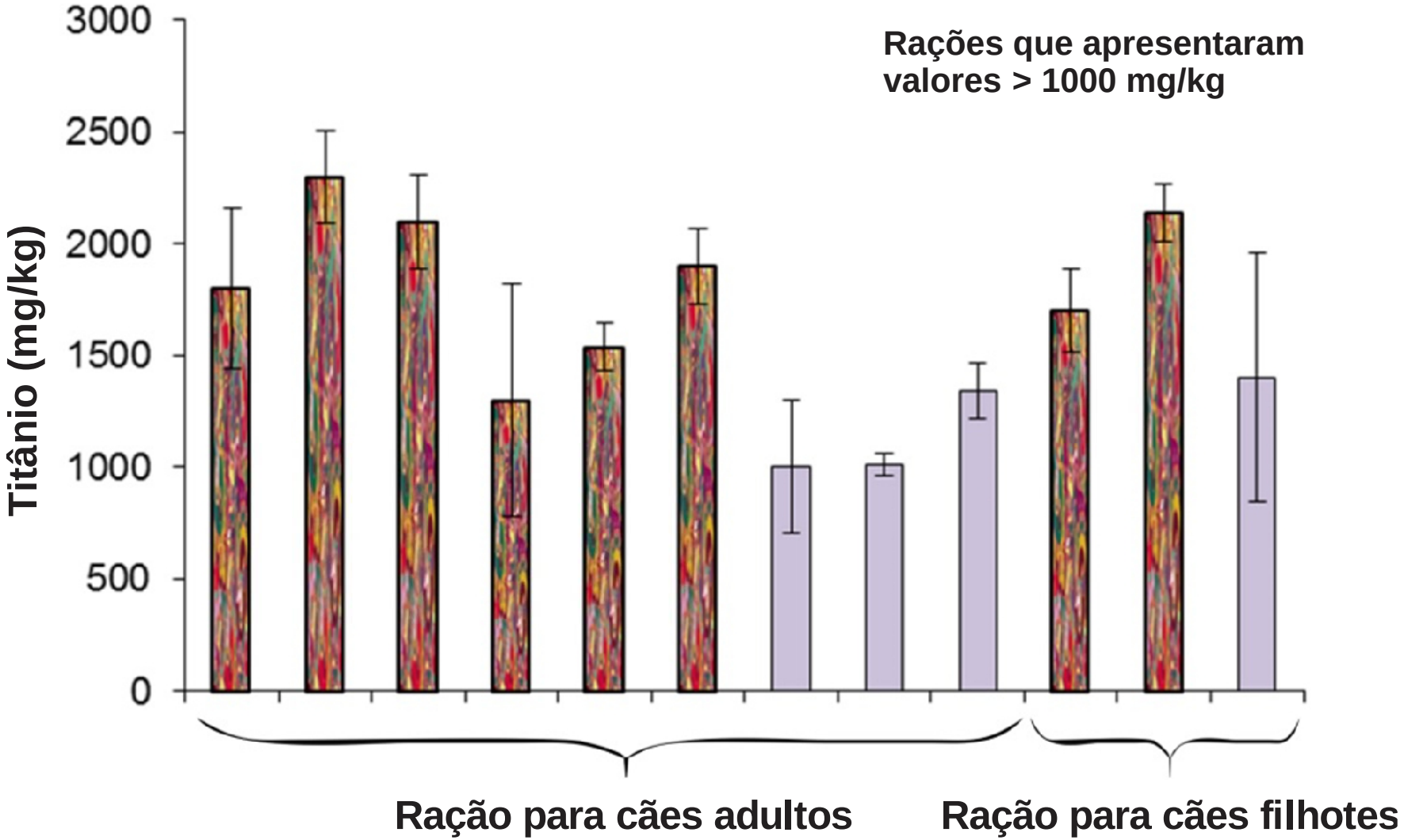
Titânio

- Dióxido de titânio (TiO_2) é amplamente usado como corante em *pet foods*
- Não há evidência indicando que Ti é um elemento essencial para animais
- Pouco se conhece sobre o metabolismo de Ti





Ti


Rações que apresentaram valores > 1000 mg/kg
Titânio (mg/kg)
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
Ração para cães adultos
Ração para cães filhotes

Com exceção das rações para filhotes, todas as outras apresentam os grãos coloridos artificialmente



Titânio



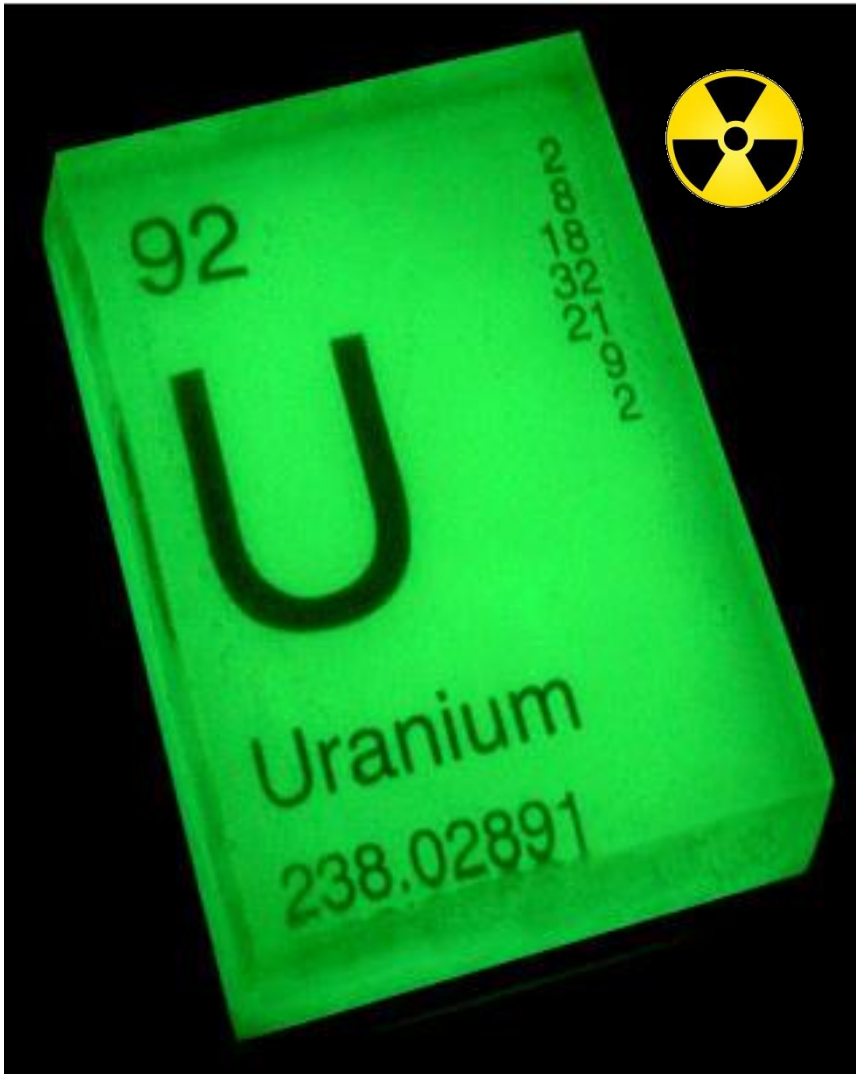
De acordo com a classificação da *International Agency for Research on Cancer* (IARC), o TiO_2 na forma nano é considerado como possivelmente carcinogênico para humanos (Grupo 2 B)*

Há evidências dos efeitos carcinogênicos em animais

Cerca de 10 a 36 % das partículas de dióxido de titânio em corante alimentar estão em escala nano**

** International Agency for Research on Cancer. Carbon black, titanium dioxide and talc (2010); ** Weir et al. (2012) Environ Sci Technol*

Urânio



Urânio

- A maior parte do U entra no organismo pela ingestão de alimentos e água
- De acordo com a *European Food Safety Authority* (EFSA, 2009) a biodisponibilidade do U é limitada, com uma faixa de absorção de 1 a 2% para o U solúvel e de 0,2% para compostos insolúveis
- Cerca de 1/3 do U é retido nos rins, fígado e ossos
- O tempo de meia-vida biológica do U em humanos é de 180 a 360 dias (EFSA, 2009)

Urânio

- Os produtos derivados de rochas fosfatadas, como o fosfato dicálcico (DCP), são comumente utilizados como aditivos para alimentação animal

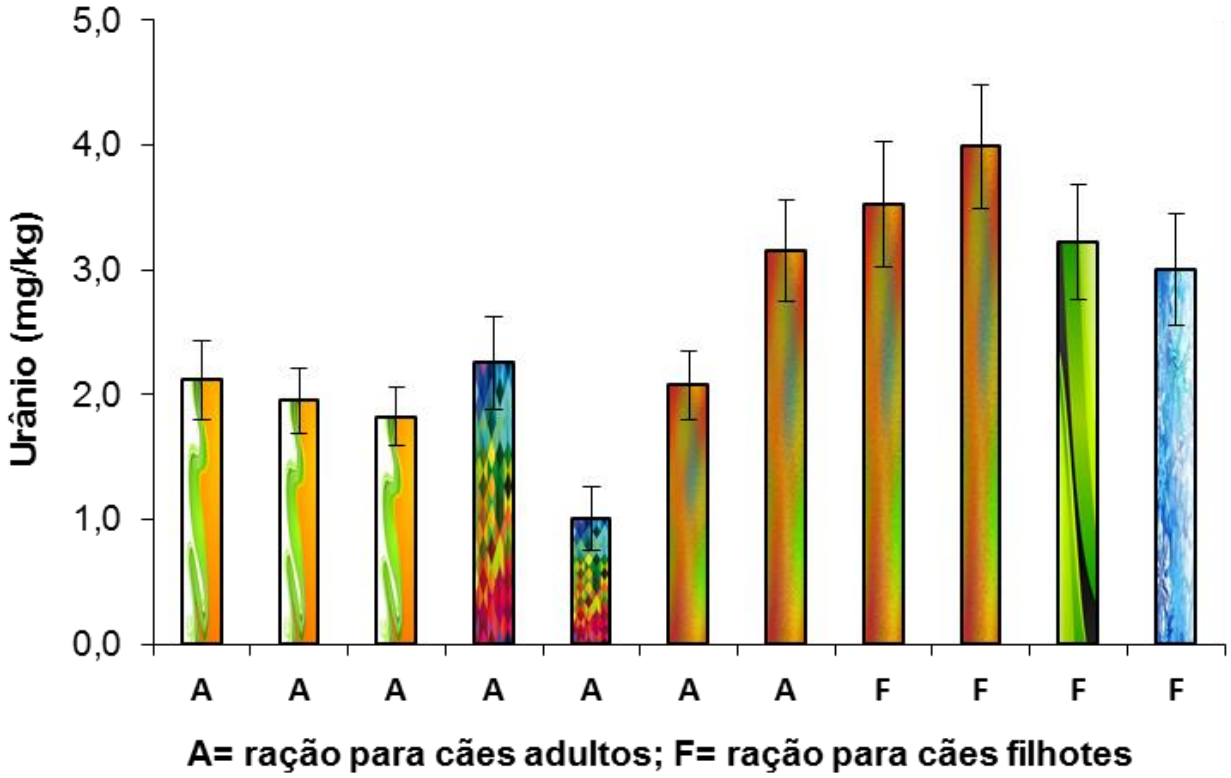
- Material proveniente da rocha fosfórica também pode conter quantidades relativamente elevadas de U (Casacuberta et al., 2009).

- Fosfato com 18% de P, a concentração de U variou de 70-180 mg/kg
  Representa 0,7 a 1,8 mg/kg de U na dieta de animais (NRC, 2005)

- Experimentos com cães, coelhos e ratos mostraram que os animais são sensíveis à inalação e ingestão de compostos de urânio com acumulação principalmente nos ossos, fígado e rins (Keith et al., 2013).

U

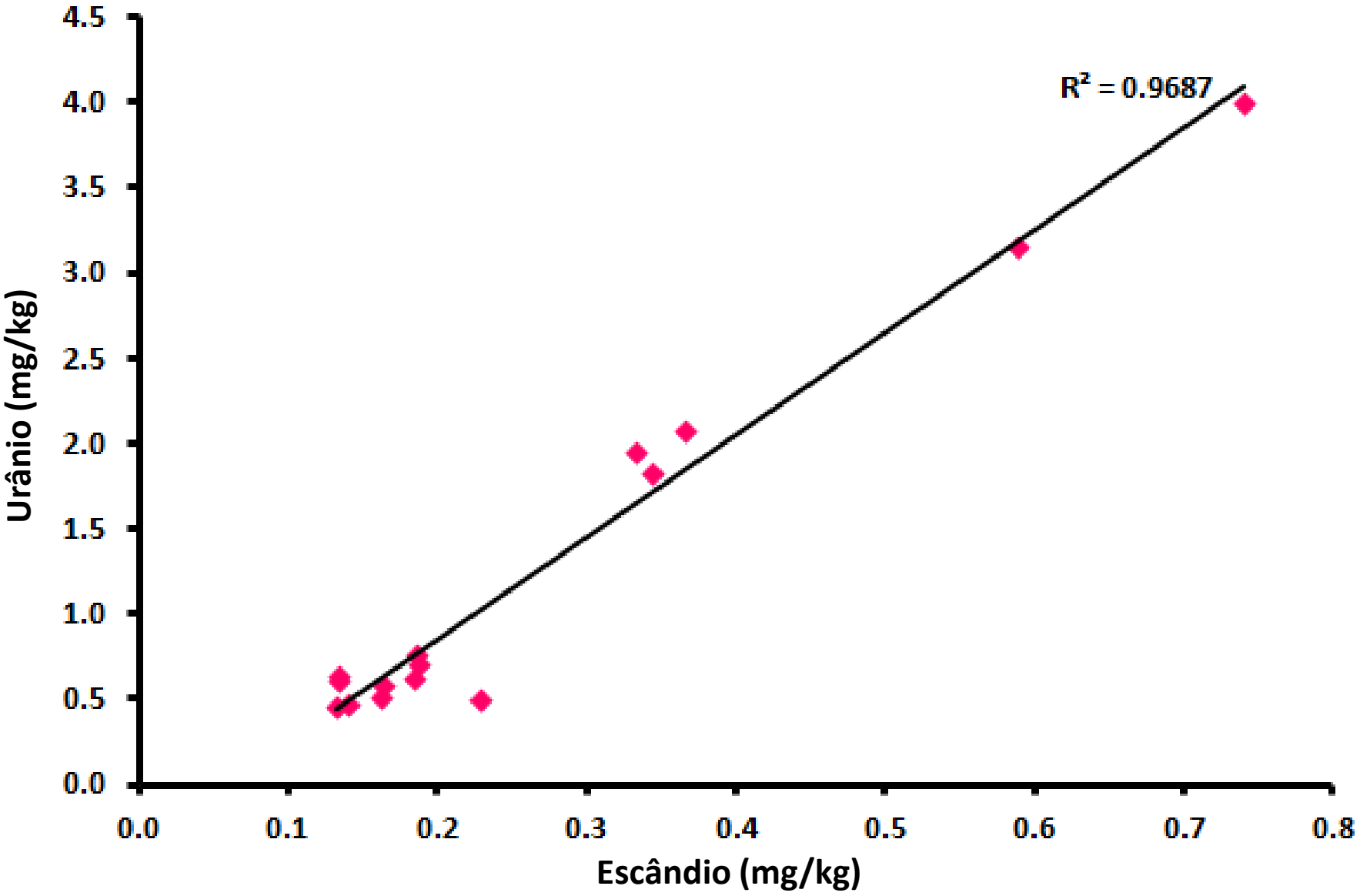
Concentrações de U nas doze amostras de ração para cães que apresentaram resultados ≥ 1,0 mg/kg



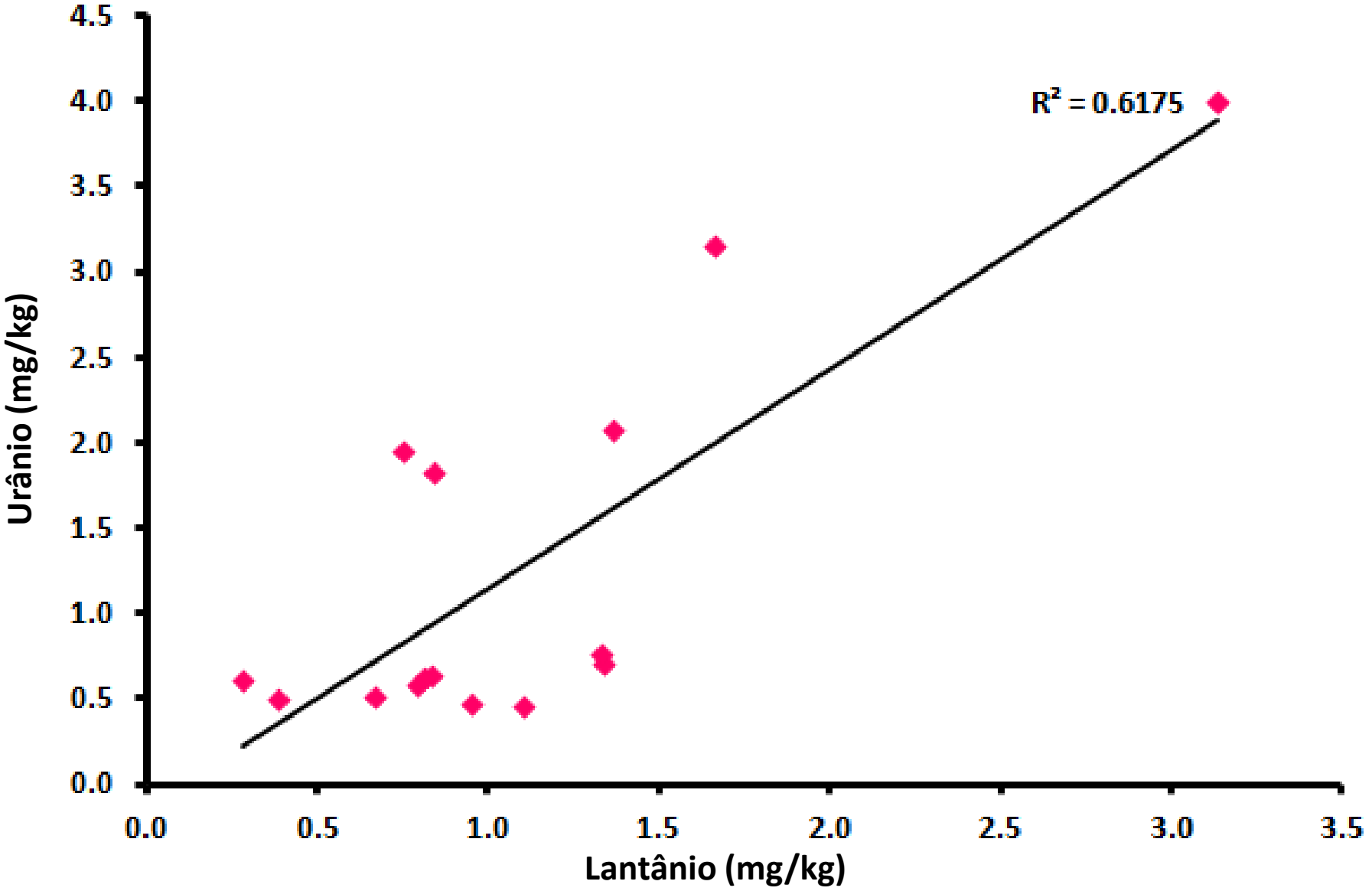
Ração para adultos (n=63): Concentração de U variou de < 0,13 mg/kg a 2,25 mg/kg

Ração para filhotes (n=32): Concentração de U variou de < 0,13 mg/kg a 3,99 mg/kg

Correlação U-Sc



Correlação U-La



Urânio

Urânio em fosfatos destinados a alimentação
Dados disponíveis em literatura*

Animais
Fosfato bicálcico (DCP) = 80 mg/kg a 250 mg/kg (n=12)

Humanos
Fosfato tricálcico (TCP) = 0,2 mg/kg a 2,0 mg/kg (n=4)

** Casacuberta et al. (2009) J. Hazard. Mater.*



Consumo diário de U em alimentos varia de 0,07 µg a 1,1 µg para humanos*

Ração com ~ 4,0 mg/kg de U

Ingestão tolerável de U em humanos**

Solúvel: 0,5 µg por kg de peso
Insolúvel: 5,0 µg por kg de peso

Quantidade diária ingerida



Chihuahua
(1 kg)
30 g ração por dia

↓

120 µg de U

↓

120 µg por kg de peso



Beagle
(25 kg)
350 g ração por dia

↓

1400 µg de U

↓

56 µg por kg de peso



Great Dane
(+ 40 kg)
500 g ração por dia

↓

2000 µg de U

↓

50 µg por kg de peso

** United States Environmental Protection Agency (EPA, 2010);*
** World Health Organization (WHO) Depleted uranium (2001)

Urânio



Um ano depois…

Concentração de U nas rações para filhotes

Marca 1

De: 3,15 mg/kg

Para: 0,82 mg/kg

Marca 2

De: 3,99 mg/kg

Para: 3,53 mg/kg

Urânio

Cães são sensíveis a inalação e ingestão de compostos derivados de U, havendo acúmulo nos ossos, rins e fígado

A superexposição pode causar insuficiência renal crônica (Batista, 2009; Vicente et al., 2010)



CONSIDERAÇÕES



Considerações

- O mercado pet cresce em média 8% ao ano (Euromonitor International, 2015), e os consumidores estão cada vez mais exigentes, pois os animais de companhia são considerados hoje como membros da família

- Assim, seus donos reconhecem cada vez mais a necessidade de fornecerem cuidados adequados, sobretudo, para garantir que seus animais recebam uma alimentação segura

- Considerando que o animal consome a mesma ração, da mesma marca/fabricante em boa parte de sua vida, ao ingerir a ração com níveis inadequados de elementos tóxicos (Al, As, Cd, Cr, Hg, Pb, Sb, Ti e U) poderá apresentar algum efeito, que será manifestado (ou não) ao longo do tempo (efeito acumulativo)

Considerações

Exemplos recentes de metais pesados em *pet food*

- Em 2016, a Itália impediu a entrada de 27 toneladas de ração para gatos enviada pela Tailândia. Foram encontrados resíduos de Hg em quantidade superior a de 0,12 mg/kg (Rocha, 2016)

- Nos EUA, rações para cães e gatos (principalmente) apresentaram elevados níveis de Hg, relacionados a peixe como ingrediente

- Em rações para cães comercializadas no Brasil, foram notados elementos com potencial tóxico (Al, Sb e U) em níveis muito superiores aos recomendados para dietas humanas. Além de Ti em elevados níveis

Considerações

- A presença de elementos tóxicos em rações pode ser causada pela falta de medidas de controle dos ingredientes utilizados, principalmente:
  - suplemento mineral
  - peixe e subprodutos
  - subprodutos da produção animal

- É importante a implantação de programas que promovam o entendimento e conscientização dos fornecedores/fabricantes quantos aos efeitos dos metais pesados na saúde dos animais e humanos

Obrigada pela atenção!!!

celias@cena.usp.br

