

AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA UTILIZANDO-SE FRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO

Kolesnikovas, C.¹ & Duarte, U.²

Resumo - A metodologia utilizada neste trabalho para avaliação de risco à saúde humana, seguiu a metodologia RBCA (Risk Based Corrective Action ou Ação Corretiva Baseada em Risco) [1], que é a base científica utilizada por um grupo de estudos denominado Total Petroleum Hydrocarbon Working Criteria Group (TPHWCG), que desenvolveu os critérios toxicológicos para frações de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), viabilizando a avaliação de risco de acordo com medições de hidrocarbonetos totais [2].

O grupo de trabalho tratou misturas complexas de hidrocarbonetos de petróleo como uma combinação de frações para conduzir uma modelagem ambiental e estimar efeitos adversos (não carcinogênicos) à saúde humana.

A avaliação de locais que sofreram derramamento de produtos de petróleo é dificultada em função da degradação que as misturas complexas sofrem quando no meio ambiente, em função de intemperização. Por esse razão, a tomada de decisões em função de dados de toxicidade de produtos definidos (por ex. gasolina, diesel, óleo combustível) pode ser válida para derramamentos recentes, e não para derramamentos antigos, já intemperizados.

Este trabalho é baseado neste enfoque e mostra a importância da identificação dos parâmetros de toxicidade das frações de número de carbono equivalente, em função de seu comportamento no ambiente.

A avaliação de risco mostra que fica claro que mesmo uma pequena parcela de compostos aromáticos possui uma importância ambiental maior do que uma grande parcela de compostos alifáticos, na mistura total.

¹ Hidroplan – Hidrogeologia e Planejamento Ambiental S/C Ltda. Rua José Félix de Oliveira 828/17 Cotia, SP, CEP 06700-000, 55-11-4612-0480, celso@hidroplan.com.br

² Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo- Rua do Lago, 562, Cidade Universitária 55-11-3091-4226

Abstract - The methodology used by this report to evaluate human risk followed the RBCA methodology (Risk Based Corrective Action), which is the base of the study carried on by the Total Petroleum Hydrocarbon Working Criteria Group (TPHWCG), that developed the toxicological criteria for TPH fractions, permitting the use of total amount of hydrocarbons measurements in risk assessments.

The working group approach treats complex petroleum mixtures as a combination of fractions for conducting environmental modeling and estimating non-cancer risk.

Petroleum release sites are difficult to evaluate because the composition and distribution of complex petroleum products often change following release to the environment media and degrade due to weathering. For this reason, basing site decisions on whole product (e.g. gasoline, diesel, fuel oil) analytical and toxicity data may be appropriate for fresh spills, but not for older spills that have had time to weather.

This work is based on this approach and showed the importance to identify the toxicity of the fractions of equivalent carbon numbers (EC) according to their behavior in the environment.

The risk assessment shows that even a small amount of aromatic compounds have more environment importance than a great amount of aliphatic compounds in the whole mixture.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos, Risco

Introdução

A primeira norma sobre avaliação de risco, para compostos derivados de hidrocarbonetos de petróleo foi lançada em 1995 pela American Society for Testing and Materials (ASTM), denominada *Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites – ASTM E 1739-95* [1].

Embora essa Norma seja a base de todos os estudos relativos à avaliações de risco, a utilização de parâmetros genéricos, como por exemplo HTP (hidrocarbonetos totais de petróleo) é desaconselhada por não considerar as características físico-químicas e toxicológicas dos constituintes individuais da mistura, conforme descrito na página 14, capítulo X.1.5.4. da referida norma.

No entanto, os dados toxicológicos, mais precisamente doses de referências, são definidos para composições frescas e uma vez no ambiente, as misturas complexas sofrem degradação em função de intemperização.

A figura 1 abaixo ilustra o cromatograma de uma gasolina fresca e uma gasolina adulterada, que ilustra que as frações de número de carbono equivalente (CE) mais leves já sofreram uma degradação em função do tempo de permanência no ambiente.

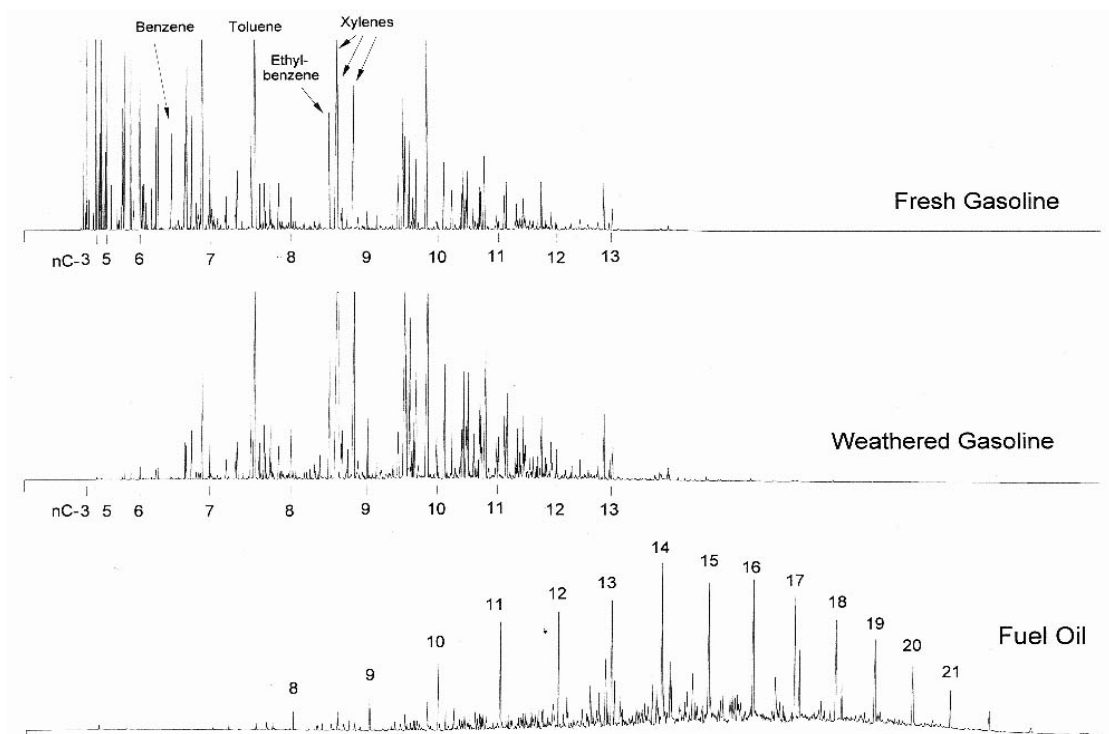


Figura 1 – Cromatogramas de Alguns Derivados de Petróleo (ASTM – E1739, 1995)

Para determinação destes dados toxicológicos, o grupo de estudos denominado Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group (TPHCWG) relatou um estudo denominado Human Health Risk-Based Evaluation of Petroleum Release Sites – Vol. 5, em 1999 [2].

A metodologia utilizada pelo grupo para a determinação da avaliação de toxicidade levou em conta dois importantes mecanismos de transporte, lixiviação/solubilização para a água subterrânea e volatilização para o ar. Portanto fez-se uma analogia, agrupando-se compostos individuais com as mesmas características perante os mecanismos de transporte acima citados, objetivando a determinação das frações.

Assim, os fatores de volatilização e de solubilização/lixiviação foram plotados contra os números de carbono equivalentes (EC) para cada composto. Isso mostra que compostos alifáticos e aromáticos apresentam características distintas no meio ambiente. Os aromáticos tendem a ser mais solúveis em água e pouco menos voláteis do que os alifáticos de número de carbono equivalente.

Esse aspecto nos induz a entender a ponderação nas concentrações encontradas normalmente no fracionamento de faixas de HTP, tendendo, com o tempo da disposição das misturas no meio, a ser de cadeias mais pesadas (maior peso molecular) alifáticas e praticamente ausência de frações aromáticas. Os gráficos abaixo ilustram essa condição.

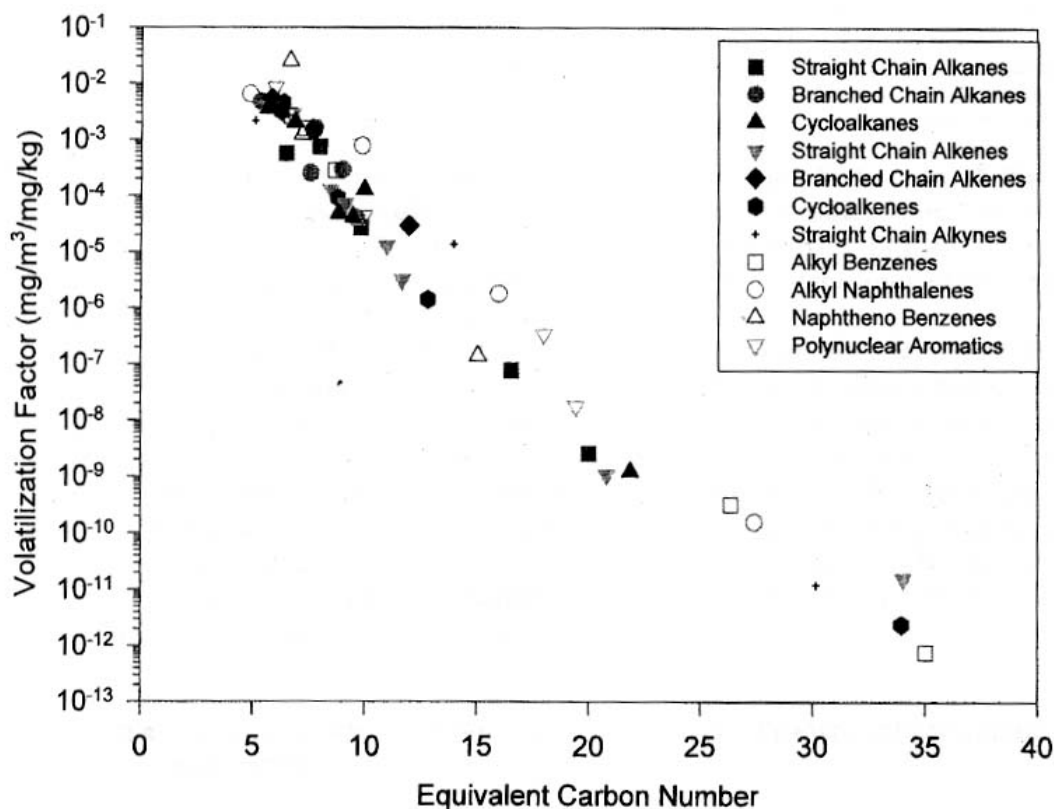


Figura 2 – Fatores de Lixiviação e Volatilização (modificado de TPHWCG,1999)

Dividindo-se a faixa total de hidrocarbonetos nestes dois grupos principais, verifica-se que os fatores de volatilização e solubilização variam ordens de magnitude. Consequentemente, estes grupos foram subdivididos em sub-grupos e para cada fração foram atribuídos os coeficientes de particionamento (transporte ambiental) baseado na correlação com seu número equivalente de carbono (CE), e finalmente, através dessa correlação foi possível estabelecer os fatores de exposição humana para misturas complexas petróleo.

A Tabela 1 exibe as propriedades de transporte.

Table 1. Fate & Transport Properties of TPHCWG Petroleum Fractions								
Equivalent Carbon Number^a	Solubility (mg/L)	Vapor Pressure (atm)	log K_{oc} (c/c)	Boiling Point (°C)	Henry's Law Constant^b (cm³/cm³)	Molecular Weight (g/mole)	Diffusivity In air (cm²/s)	Diffusivity In water (cm²/s)
Aliphatic Fractions								
>5-6	3.6E+01	3.5E-01	2.9E+00	5.1E+01	3.3E+01	8.1E+01	1.0E-01	1.0E-05
>6-8	5.4E+00	6.3E-02	3.6E+00	9.6E+01	5.0E+01	1.0E+02	1.0E-01	1.0E-05
>8-10	4.3E-01	6.3E-03	4.5E+00	1.5E+02	8.0E+01	1.3E+02	1.0E-01	1.0E-05
>10-12	3.4E-02	6.3E-04	5.4E+00	2.0E+02	1.2E+02	1.6E+02	1.0E-01	1.0E-05
>12-16	7.6E-04	4.8E-05	6.7E+00	2.6E+02	5.2E+02	2.0E+02	1.0E-01	1.0E-05
>16-21	2.5E-06	1.1E-06	8.8E+00	3.2E+02	4.9E+03	2.7E+02	1.0E-01	1.0E-05
Aromatic Fractions								
>5-7 (benzene)	1.8E+03	1.3E-01	1.9E+00	8.0E+01	2.3E-01	7.8E+01	1.0E-01	1.0E-05
>7-8 (toluene)	5.2E+02	3.8E-02	2.4E+00	1.1E+02	2.7E-01	9.2E+01	1.0E-01	1.0E-05
>8-10	6.5E+01	6.3E-03	3.2E+00	1.5E+02	4.8E-01	1.2E+02	1.0E-01	1.0E-05
>10-12	2.5E+01	6.3E-04	3.4E+00	2.0E+02	1.4E-01	1.3E+02	1.0E-01	1.0E-05
>12-16	5.8E+00	4.8E-05	3.7E+00	2.6E+02	5.3E-02	1.5E+02	1.0E-01	1.0E-05
>16-21	6.5E-01	1.1E-06	4.2E+00	3.2E+02	1.3E-02	1.9E+02	1.0E-01	1.0E-05
>21-35	6.6E-03	4.4E-10	5.1E+00	3.4E+02	6.7E-04	2.4E+02	1.0E-01	1.0E-05
Source: TPHCWG Volume 3, Table 8 and Section 4.3.5.								
Notes: ^a Equivalent Carbon Number (EC)—carbon number correlated with the retention time of constituents in a boiling point gas chromatography (GC) column, normalized to the <i>n</i> -alkanes. ^b Calculated Henry's law constant based on vapor pressure, solubility, and molecular weight relationship.								

Tabela 1 – Propriedades de comportamento das frações de HTP (modificado de TPHWCG,1999)

Verifica-se que a solubilidade e a pressão de vapor são inversamente proporcional ao aumento do número de carbono equivalente (CE) e a hidrofobicidade (Koc) diretamente proporcional.

Para a determinação das doses e concentrações de referência, foram adotadas algumas premissas:

- A toxicidade da fração não irá variar significativamente entre os compostos da mistura;
- A toxicidade da fração não muda de acordo com fontes diversas do produto de petróleo, ou seja a toxicidade da faixa alifática CE-10 a 12 de um derramamento de gasolina é a mesma da faixa alifática de um óleo combustível tipo #2.

A Tabela 2 exhibe as doses e concentrações de referência para as frações determinadas pelo Grupo.

Equivalent Carbon Number^a	RfD (mg/kg/d)	RfC (mg/m³)	Critical Effect
Allphatic Fractions			
>5-6 and >6-8	5.0	18.4	nephrotoxicity, hepatotoxicity (neurotoxicity if >53% n-hexane)
>8-10, >10-12, and >12-16	0.1	1.0	hepatic and hematological changes
>16-35	2.0	NA ^b	hepatic (foreign body reaction) granuloma
Aromatic Fractions			
>5-7 (benzene)	— ^c	— ^c	— ^c
>7-8 (toluene)	0.2	0.4	hepatotoxicity, nephrotoxicity
>8-10, >10-12, and >12-16	0.04	0.2	decreased body weight
>16-21 and >21-35	0.03	NA ^b	nephrotoxicity
Source: TPHCWG Volume 4, modified Table 1.			
Notes:			
^a Equivalent Carbon Number (EC)—carbon number correlated with the retention time of constituents in a boiling point gas chromatography (GC) column, normalized to the <i>n</i> -alkanes.			
^b NA—not available.			
^c Table 1 was modified by excluding RfDs and RfCs for the aromatic EC ₅₋₇ -EC ₇ fraction (i.e. benzene) because benzene's non-cancer toxicity is being reviewed by US EPA. USEPA (1998) developed provisional values for benzene: RfD = 0.002 mg/kg/d and RfC = 0.009 mg/m ³ .			

Tabela 2 – Parâmetros Toxicológicos para as frações de HTP (modificado de TPHWCG,1999)

Como esperado, as doses de referência e as concentrações de referência são mais permissíveis para os compostos alifáticos do que para os aromáticos, uma vez que a pressão de vapor e solubilidade dos compostos aromáticos são mais elevadas, características essas essenciais no particionamento para as fases vapor e dissolvida.

TRABALHOS DESENVOLVIDOS

Foram coletadas amostras subsuperficiais de solo contaminado e amostras superficiais de resíduos de hidrocarbonetos de petróleo em área (confidencial) onde ocorreu a prática de disposição há mais de 20 anos.

As maiores concentrações de hidrocarbonetos totais de petróleo apresentaram com valores máximos de 27.000 mg/kg, em profundidade de coleta entre 1,00 e 1,50 m, sendo que os valores de amostras superficiais, a concentração atinge valores superiores a 143.000 mg/kg.

Analisando-se os laudos individuais das amostras chega-se à conclusão de que a fração de TPH desta concentração corresponde aos compostos alifáticos de maior peso molecular, no caso C21 a C34, em função das particularidades do particionamento dos compostos ou faixa de compostos, uma vez que a disposição ocorreu há muito tempo e a contaminação sofreu ação biológica e intempérica.

A fracionamento indicou a seguinte composição da amostra com presença de resíduo: 127.270 mg/kg para a faixa alifática C16-C34; 12.870 mg/kg para a faixa alifática C12-C16, 1.430 mg/kg para a faixa aromática C12-C16 e também 1.430 mg/kg faixa aromática C16-C21.

A Tabela 3, apresenta as características dos contaminantes de interesse acima definidos.

Chemical Parameters	VarName	Units	TPH Aliphatic C12-16	TPH Aliphatic C16-35	TPH Aromatic C12-16	TPH Aromatic C16-21
Molecular Weight	MW	g/mol	200	270	150	190
Density	Density	g/cm ³	0,76	0,79	1,00	1,10
Vapor Pressure	VP	mmHg	3,6E-02	5,8E-03	3,6E-02	5,8E-03
Solubility	Sol	mg/L	7,60E-04	1,30E-06	5,80E+00	5,10E-01
Henry's Law Constant (no NDs)	Henrys	-	5,40E+02	6,40E+03	5,40E-02	1,30E-02
Koc (for organics -- ND for inorganics)	Koc	ml/g	5,0E+06	1,0E+09	5,0E+03	1,6E+04
Kd (partition coefficient for inorganics)	Kd	ml/g	ND	ND	ND	ND
log Kow -- Octanol/Water Partition Coefficient	Kow	L/kg	6,8E+00	8,9E+00	3,9E+00	4,7E+00
Diffusion Coeff. in Air	DAir	cm ² /s	1,0E-01	1,0E-01	1,0E-01	1,0E-01
Diffusion Coefficient in Water	Dwater	cm ² /s	1,0E-05	1,0E-05	1,0E-05	1,0E-05
Degradation Rate -- high end of range	Degrade_hi	1/day	ND	ND	ND	ND
Degradation Rate -- low end of range	Degrade_lo	1/day	ND	ND	ND	ND
Uptake Factor for Plants	Bva	-	Use Kow	Use Kow	Use Kow	Use Kow
Toxicity Parameters						
EPA Classification	EPAClass	-	D	D	D	D
Slope Factor Oral	SFo	1/(mg/kg-d)	ND	ND	ND	ND
Slope Factor Inhalation	SFi	1/(mg/kg-d)	ND	ND	ND	ND
Slope Factor Dermal (Don't use -- Oral values are used)	SFd	1/(mg/kg-d)	ND	ND	ND	ND
RfD Oral	RfDo	mg/kg-d	1,0E-01	2,0E+00	4,0E-02	3,0E-02
RfD Inhalation	RfDi	mg/kg-d	2,7E-01	ND	5,5E-02	ND
RfD Dermal (Don't use -- oral values are used)	RfDd	mg/kg-d	1,0E-01	2,0E+00	4,0E-02	3,0E-02
Absorption Adjustment Factor: Oral-Soil	AAFos	-	1	1	1	1
Absorption Adjustment Factor: Oral-Water	AAFow	-	1	1	1	1
Absorption Adjustment Factor: Dermal-Soil	AAFds	-	0,1	0,1	0,1	0,1
Absorption Adjustment Factor: Dermal-Water	AAFdw	-	1	1	1	1
Absorption Adjustment Factor: Inhalation	AAFi	-	1	1	1	1
Skin Permeability Coefficient	Kp	cm/hr	8,2E+00	9,2E+01	1,4E-01	3,0E-01

Tabela 3 – Características físicas, químicas e toxicológicas dos contaminantes de interesse

Avaliação de risco

O conceito fundamental de avaliação de risco está baseado em três componentes essenciais: contaminantes perigosos, vetores de exposição e receptores. Todos estes componentes devem estar presentes para que haja a presença do risco.

O desenvolvimento do estudo baseia-se na execução de três fases principais, que resultam numa avaliação dos riscos provocados pela exposição ao contaminante, que seja cientificamente defensável:

Formulação do Problema é a primeira fase da avaliação de risco e envolve a definição dos três principais componentes do risco à saúde humana: compostos químicos, vetores (rotas) de exposição e receptores.

A Análise da Exposição e da Toxicidade envolve a estimativa da assimilação (ingestão, inalação ou absorção cutânea) diária, pelo receptor, de compostos químicos associados ao local contaminado.

A Caracterização do Risco envolve a quantificação dos riscos aos receptores potenciais associados à exposição aos compostos químicos de interesse e a descrição destas estimativas de risco.

A caracterização de risco é realizada para todos os compostos químicos de interesse, neste caso para todas as frações de HTP e rotas de exposição identificados na formulação do problema como apresentando os maiores potenciais para contribuir em riscos mensuráveis para receptores sensíveis.

Uma vez que a abordagem de utilização de frações de hidrocarbonetos totais de petróleo quantifica os efeitos não cancerígenos para a avaliação de risco.

O quociente de risco (QR, em inglês HQ *hazard quotient*) é baseado na Dose de Referência (Rfd), que é a estimativa da exposição diária (mg/Kg.dia) em que uma população humana não está sujeita a nenhum efeito adverso durante uma vida inteira de exposição, associada à dose de ingresso diária média pelo receptor. Caso o DDI seja maior de o Rfd, o quociente de risco é positivo.

A equação 1 exhibe essa condição.

$$QR = DDI/Rfd \tag{1}$$

Sendo a dose de referência um parâmetro advindo de concentrações em que não são observáveis efeitos adversos a saúde, chamados NOAEL (non observed adverse effect level), adicionado de um fator de incerteza de pelo menos uma ordem de grandeza, fica claro o conservadorismo dos estudos baseados em risco.

Modelo Conceitual

Uma vez considerada a concentração do resíduo, serão consideradas as rotas de contato direto com solo contaminado.

Também não será considerado nenhum parâmetro de decaimento de 1ª ordem (linear) envolvido em mecanismos de transporte.

Logo, o modelo de avaliação de risco será conservador, prevendo cenários reais para receptores potenciais, no caso trabalhadores da área em exposição máxima.

Determinação do Cenário de Exposição

A determinação do cenário é função das características de contorno da fonte e também das características físico-químicas que regem o particionamento dos contaminantes de interesse.

No presente caso, como já elucidado neste estudo, os contaminantes pertencem a cadeias de número equivalente de carbono elevadas, possuindo baixa pressão de vapor, que infere em baixa volatilização de produto puro para a fase vapor, baixa constante de Henry, que infere em baixa volatilização de produto em fase dissolvida na água para a fase vapor, baixa solubilidade, e alta hidrofobicidade, que infere na preferência dos contaminantes ficarem adsorvidos na matriz do solo.

Assim, as rotas de exposição dos contaminantes ficam restritas às rotas advindas do solo, no caso:

- contato dermal com solo contaminado;
- ingestão de solo contaminado

Descartam-se as seguintes rotas:

- ingestão de água contaminada;
- inalação de compostos durante banho
- ingestão de água de irrigação;
- contato dermal com água contaminada (irrigação e subterrânea);
- ingestão de vegetais cultivados em solo contaminado;
- inalação em ambiente aberto
- inalação em ambiente fechado

A área apresenta a possibilidade de receptores sendo transeuntes eventuais ou trabalhadores. Nesta última hipótese, a USEPA (United States Environmental Protection Agency) define dois cenários específicos, trabalhadores em exposição típica ou trabalhadores em máxima exposição razoável (RME – reasonable maximum exposure) [3]. Na hipótese dos trabalhadores residirem na área durante as obras de remediação, pode-se assumir os valores de exposição para residentes sendo um receptor adulto, também em máxima exposição razoável. Essa última hipótese foi assumida,

dando um caráter mais conservador ao estudo

Os valores “default” de exposição e características estão resumidas na Tabela 5.

Receptor Adulto em Ambiente Residencial - Máxima Exposição Razoável	
Tempo de Vida (anos)	70
Peso Corpóreo (kg)	70
Frequência de Exposição ao Solo (eventos/ano)	350
Duração da Exposição (anos)	30
Taxa de Ingestão de Solo Contaminado (mg/dia)	100
Área Total da Superfície da Pele (cm ²)	23000
Fração de Pele Exposta ao Solo (-)	0.25
Fator de Aderência Solo/Pele (mg/cm ²)	0.2

Tabela 5 – Valores de exposição o cenário considerado

Cálculo do Risco

O gráfico 1 exibe os quocientes de risco (efeito não carcinogênico) associados à contaminação existente na área estudada, efetuado com o software de apoio RISC 4.0 [4].

As concentrações foram definidas a partir das ponderações atribuídas a cada fração de acordo com a análise química. Assim, definiu-se 127270 mg/kg para a faixa alifática C16-C34; 12870 mg/kg para a faixa alifática C12-C16, 1430 mg/kg para a faixa aromática C12-C16 e também 1430 mg/kg faixa aromática C16-C21.

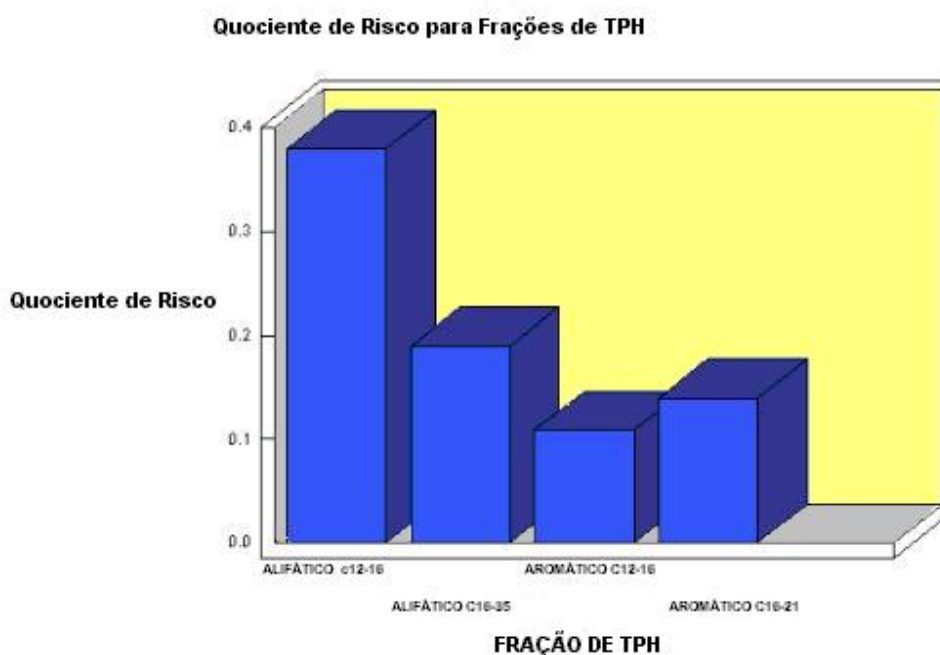


Gráfico 1 – Quocientes de Risco

Interessante notar que a maior ponderação de quociente de risco se dá para a faixa mais leve dos alifáticos (C12-C16), que apresenta uma concentração 10 vezes mais baixa que a faixa mais pesada de alifáticos (C16-C35).

Do mesmo modo, nota-se que mesmo com uma concentração de apenas 1% da concentração total, as frações de aromáticos tem praticamente o mesmo peso da faixa de alifáticos responsável por 89% da concentração total (alifáticos C16-C35).

A Tabela 4 ilustra a quantificação individual e total dos quocientes de risco apresentados no gráfico anterior.

Sumário de Quocientes de Risco - FRAÇÕES DE TPH
Solo Superficial

Adulto em Ambiente Residencial - Máxima Exposição Razoável

	Ingestão de Solo	Contato Dermal c/ Solo	TOTAL
TPH Alifático C12-16	1.8E-01	2.0E-01	3.8E-01
TPH Alifático C16-35	8.7E-02	1.0E-01	1.9E-01
TPH Aromático C12-16	4.9E-02	5.6E-02	1.1E-01
TPH Aromático C16-21	6.5E-02	7.5E-02	1.4E-01
TOTAL	3.8E-01	4.3E-01	8.1E-01

Tabela 4 – Quocientes de risco – TPH

CONCLUSÕES

A abordagem da avaliação de risco utilizando-se frações de hidrocarbonetos totais de petróleo é bastante interessante e mostra que a adoção de parâmetros genéricos pode levar a decisões equivocadas quanto à necessidade de remediação de áreas. Como exemplo, uma lista orientadora bastante difundida no meio consultivo é a Lista Holandesa [3], que define como limite de intervenção para HTP o valor de 5000 mg/kg em solos.

O presente estudo mostrou a necessidade da discretização das concentrações quando analisado HTP, uma vez que uma concentração total de 143000 mg/kg não apresentou risco e conseqüentemente a não necessidade de remediação da área, uma vez que a maior ponderação da concentração se encontrava na faixa alifática C16-C35.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]ASTM 1739 - Standard Guide for Risk-Based Corrective Action, ,1995.
- [2]TPHCWG Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group, Volume 5 - Human Health Risk-Based Evaluation of Petroleum Release Sites, 1999.
- [3]RISC 4.0 “Risk Integrated Software for Clean-up” – Groundwater Software Inc. 2001.
- [4]UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). “Framework for Ecological Risk Assessment” 1992.