ISSN: 2594-6153

A presença de Cafeína em águas superficiais brasileiras representa um risco ecológico?

Vinicius Roveri [1,2,5], Técia Regiane Bérgamo[2]; Luciana Lopes Guimarães [3], Alberto Teodorico Correia [4,5,6]

[1]Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Fernando Pessoa (FCT-UFP), Porto, Portugal.
[2]Universidade Metropolitana de Santos (UNIMES), Santos, São Paulo, Brasil.
[3]Laboratório de Pesquisa em Produtos Naturais, Universidade Santa Cecília (UNISANTA), Santos, São Paulo, Brasil.
[4]Faculdade de Ciências da Saúde da Universidade Fernando Pessoa (FCS-UFP), Porto, Portugal.
[5]Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental (CIIMAR/CIMAR), Matosinhos, Portugal.
[6] Unidade de Investigação da Universidade Fernando Pessoa em Energia, Ambiente e Saúde (FP-ENAS), Porto, Portugal.
E-mail: viniciusroveri@bol.com.br

Resumo: Na última década, os estudos com o objetivo de detectar os produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PPCPs, do inglês, *Pharmaceuticals and Personal Care Products*), em águas superficiais e, também, de mensurar os seus potenciais riscos ecológicos têm aumentado em todo o mundo. Entretanto, no Brasil, estes estudos ainda estão em estágio embrionário. Diante do exposto, o objetivo deste estudo foi estimar o risco ecológico da Cafeína em águas superficiais brasileiras, utilizando como referência estudos que já detectaram este PPCP no país. A avaliação de risco ecológico para organismos aquáticos foi realizada através do cálculo do quociente de risco (QR), estimado pelo programa *Ecological Structure Activity Relationships* (ECOSAR) da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. Dos 10 estudos encontrados no Brasil, 9 sugerem um potencial risco da Cafeína para algum nível trófico verificado (alga, invertebrado ou peixe), o que reforça a urgência da realização de novos estudos ecotoxicológicos (agudos e crônicos), de preferência com espécies nativas, para um aprofundamento sobre estes riscos.

Palavras Chave: Águas superficiais brasileiras; Poluentes emergentes; Cafeína; Riscos ecológicos.

Does the presence of Caffeine in Brazilian surface waters represent an ecological risk?

Abstract: Over the past decade, studies to detect Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in surface waters and also to measure their potential ecological risks have increased throughout the world. However, in Brazil, these studies are still in the embryonic stage. Given the above, the objective of this study was to estimate the ecological risk of caffeine in Brazilian surface waters, using as reference studies that have already detected this PPCP in the country. The ecological risk assessment for aquatic organisms was performed by calculating the risk quotient (RQ) estimated by the United States Environmental Protection Agency's Ecological Structure Activity Relationships (ECOSAR) program. Of the 10 studies found in Brazil, 9 suggest a potential caffeine risk for some trophic level (algae, invertebrates or fish), which reinforces the urgency of further studies. ecotoxicological (acute and chronic), preferably with native species, to further study these risks.

Keywords: Brazilian surface waters; Emerging pollutants; Caffeine; Ecological risks.

ISSN: 2594-6153

Introdução

O crescente consumo mundial de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PPCP, do inglês, *Pharmaceuticals and Personal Care Products*), além também, do seu consequente descarte em recursos hídricos por todos os continentes, tem gerado grandes preocupações ambientais [1,2]. Ao contrário dos poluentes convencionais, os PPCPs são biologicamente ativos, e podem causar severas alterações em organismos aquáticos [2,3].

Para avaliar o risco dos PPCPs no ambiente aquático, a União Europeia emitiu um documento de orientação técnica, sugerindo uma análise quantitativa de riscos com foco em três níveis tróficos (alga, microcrustáceo e peixe) [3]. Dentre os PPCPs detectados em ecossistemas aquáticos mundiais, está a Cafeína. A Cafeína (Fórmula: $C_8H_{10}N_4O_2$) e registro CAS (do inglês, *Chemical American Society*) nº 58-08-2, é um importante indicador antropogênico, e tem a sua presença em esgotos e corpos de água relacionado ao consumo e ao descarte de bebidas (exemplo: refrigerantes, chá e café), além também, da sua combinação com outros PPCPs [4,5]. Após o consumo, ela é rapidamente metabolizada pelo fígado e convertida em um ou mais metabólitos. Estima-se que cerca de 0.5% a 10% sejam excretados pela urina e fezes [4,5].

Em escala global, as pesquisas sobre a detecção de PPCPs (como a Cafeína) em águas superficiais já estão bem documentadas na Europa, América do Norte e Ásia [1,4,5]. Já na América do Sul (especificamente no Brasil) existem poucos estudos investigando a ocorrência de PPCPs em ambientes aquáticos e, o conhecimento sobre os riscos ecológicos desses compostos, são ainda menores [1,2,4]. Diante do exposto, o objetivo deste estudo foi estimar o risco ecológico da Cafeína em águas superficiais brasileiras, utilizando como referência estudos que já detectaram este PPCP no país.

Materiais e Métodos

Seleção dos estudos brasileiros

Para a seleção de estudos que se dedicaram a detectar a Cafeína em águas superficiais brasileiras, foi realizada uma revisão da literatura considerando apenas trabalhos publicados (até 2019) em revistas indexadas. A base de dados utilizada foi: (i) *Science Direct*; (ii) SciELO e (iii) Scopus. Para a busca destes dados, foram utilizadas as seguintes palavras-chave: Brasil, água superficial, ocorrência, fármacos, Cafeína (tanto em português quanto em inglês). Após a seleção destes estudos, foi aplicada a avaliação (quantitativa) de riscos ecológicos para as concentrações de Cafeína detectadas no Brasil, conforme descrito a seguir.

ISSN: 2594-6153

Avaliação do risco ecológico

A avaliação de risco ecológico para organismos aquáticos foi realizada através do cálculo do quociente de risco (QR), que pode foi obtido através das seguintes equações: (a): Toxicidade aguda QR = CMMA/CPSE/1000; (b) Toxicidade crônica: QR = CMMA/CPSE/100. Onde: CMMA: Concentração máxima medida no ambiente (ng/L); CPSE: concentração prevista sem efeito (mg/L) [3]. Os valores de CPSE foram estimados pelo programa ECOSAR/EPA (versão 2.0) da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. O programa estima o risco ecológico baseando-se em 3 níveis tróficos do ecossistema (alga, microcrustáceo e peixe). Com base no ECOSAR, o CPSE estimado para a Cafeína foi: (i) Toxicidade aguda: [algas verdes - CE50 (96h): 6,63 mg/L; microcrustáceo - CL50 (48h): 164 mg/L e peixe - LC50 (96h): 694 mg/L]; (ii) Toxicidade crônica: [algas verdes (ChV: representa valor crônico): 2,63 mg/L; microcrustáceo (ChV): 2,80 mg/L e peixe (ChV): 0,914 mg/L]. Para a interpretação dos resultados, o QR foi classificado em: "baixo" (QR <0,1); "médio" (0,1 ≤ QR <1) ou "alto" (QR > 1) [6].

Resultados e discussão

A revisão da literatura apresentou 10 artigos publicados em revistas indexadas (período entre 2005 e 2017) que detectaram a Cafeína em águas superficiais brasileiras nos estados do Paraná, Rio de Janeiro e São Paulo (range 0,3 – 129585 ng/L).

A Tabela 1 apresenta o detalhamento destes estudos e os resultados das avaliações de riscos:

Tabela 1 – A tabela apresenta: (i) nome do composto; (ii) referência literária e (iii) local de coleta; (iv) CMMA: concentração máxima medida no ambiente (ng/L) e (v) Quocientes de Risco (QR) para os testes agudos e crônicos (em negrito, indicado os riscos médios e altos).

Composto	Referência	Local	Máxima concentração detectada (ng/L)	Quociente de risco (QR) (Teste agudo)			Quociente de risco (QR) (Teste crônico)		
				Alga EC50(96h)	Microcrustáceo LC50(48h)	Peixe LC50(96h)	Alga (ChV)	Microcrustáceo (ChV)	Peixe (ChV)
Cafeína	[1]	Represa do Guarapiranga (SP)	4726	**0.71 (médio)**	0.03 (baixo)	0.00 (baixo)	0.09 (baixo)	**17.97 (alto)**	**51.70 (alto)**
Cafeína	[4]	Rio Jundiá (SP)	19329	**2.91 (alto)**	**0.12 (médio)**	0.02 (baixo)	**73.49 (alto)**	**69.03 (alto)**	**211.47 (alto)**
Cafeína	[5]	Rio Monjolinho (SP)	129585	**19.54 (alto)**	**0.79 (médio)**	**0.18 (médio)**	**492.71 (alto)**	**462.80 (alto)**	**1417.78 (alto)**
Cafeína	[7]	Bacia da Leopodina (RJ)	357	0.05 (baixo)	0.00 (baixo)	0.00 (baixo)	**1.36 (alto)**	**1.27 (alto)**	**3.90 (alto)**
Cafeína	[8]	Rio Barigui (PR)	73500	**11.08 (alto)**	**0.44 (médio)**	0.10 (baixo)	**279.47 (alto)**	**26.25 (alto)**	**804.15 (alto)**
Cafeína	[9]	Rio Atibaia (SP)	127000	**19.15 (alto)**	**0.77 (médio)**	**0.18 (médio)**	**482.88 (alto)**	**453.57 (alto)**	**1389.49 (alto)**

ISSN: 2594-6153

Cafeína	[10]	Bacia do Alto Iguaçu (PR)	22	0.00 (baixo)	0.00 (baixo)	0.00 (baixo)	0.08 (baixo)	0.07 (baixo)	**0.24 (médio)**
Cafeína	[11]	Rio Capivari (SP)	42000	**6.33 (alto)**	**0.25 (médio)**	0.06 (baixo)	**159.69 (alto)**	**150.00 (alto)**	**459.51 (alto)**
Cafeína	[12]	Rio Iguaçu (PR)	0,3	0.00 (baixo)	0.00 (baixo)	0.00 (baixo)	0.00 (baixo)	0.00 (baixo)	0.00 (baixo)
Cafeína	[13]	Baía de Santos (SP)	649	0.05 (baixo)	0.00 (baixo)	0.00 (baixo)	**2.46 (alto)**	**2.32 (alto)**	**7.10 (alto)**

Os resultados dos testes agudos demonstraram que, dos 10 estudos, 60% indicaram potenciais riscos para as algas; 50% risco para os microcrustáceos e 20% risco para os peixes (Tabela 1). Já com relação aos testes crônicos, a indicação de risco foi ainda maior, sendo que 90% indicaram potenciais riscos para peixes; 80% para microcrustáceos e 70% para algas (Tabela 1). Estas altas concentrações detectadas em rios, reservatórios, estuários e oceanos, comprovam a deficiência do saneamento no Brasil, já que a Cafeína é um importante marcador de esgotos domésticos [4]. O cenário se mostra ainda mais preocupante, pelo fato de que destes 10 estudos, 9 apresentaram concentrações ambientais acima dos limites de segurança para águas superficiais (que é de 10,0 ng/L) [14], o que já sinaliza atenção devido aos potenciais riscos ecológicos. A título de exemplo destes potencias riscos, a concentração da Cafeína em 8 estudos aqui identificados, seriam capazes de bioacumular no mosquitofish (*Gambusia holbrooki*), pois uma concentração média de Cafeína tecidual (range: 1,3 – 4,5 ng/g), foi observado nesta espécie após exposição a concentrações de 81 ng/L de Cafeína [15]. Além disso, 7 destas 8 concentrações seriam capazes de alterar a capacidade regenerativa do anelídeo *Diopatra neapolitana*, conforme descrito por PIRES et al. (2016) [2] que detectou efeito crônico à 500 ng/L.

Conclusões

O presente estudo demonstrou que a Cafeína em águas superficiais brasileiras representa um risco ecológico, o que reforça a urgência da realização de novos estudos ecotoxicológicos (agudos e crônicos), de preferência com espécies nativas, para um aprofundamento sobre estes riscos.

Referências

1. López-Doval, J. C., Montagner, C. C., de Alburquerque, A. F., Moschini-Carlos, V., Umbuzeiro, G., Pompêo, M. 2017. Nutrients, emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir: Spatial distributions and risk assessment. Science of The Total Environment, 575, 1307–1324.

2. Pires, A., Almeida, Â., Correia, J., Calisto, V., Schneider, R. J., Esteves, V. I., Freitas, R., 2016. Long-term exposure to caffeine and carbamazepine: Impacts on the regenerative capacity of the polychaete Diopatra neapolitana. Chemosphere, 146, 565–573.
3. Thomaidi, V. S., Stasinakis, A. S., Borova, V. L., Thomaidis, N. S. 2015. Is there a risk for the aquatic environment due to the existence of emerging organic contaminants in treated domestic wastewater? Greece as a case-study. Journal of Hazardous Materials, 283, 740–747.
4. De Sousa, D. N. R., Mozeto, A. A., Carneiro, R. L., Fadini, P. S. 2014. Electrical conductivity and emerging contaminant as markers of surface freshwater contamination by wastewater. Science of The Total Environment, 484, 19–26.
5. Campanha, M. B., Awan, A. T., de Sousa, D. N. R., Grosseli, G. M., Mozeto, A. A., Fadini, P. S. 2014. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. Environmental Science and Pollution Research, 22(10), 7936–7947.
6. Hernando, M.D., Mezcua, M., Fernandez-Alba, A.R., Barcelo, D. 2006. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. Talanta, 69(2), 334–342.
7. Ferreira, A.P. Cafeína como indicador ambiental prospectivo para avaliar ecossistemas aquáticos urbanos. 2005. Caderno de Saúde Pública. 21(6), 1884-1892.
8. Froehner, S., Souza, D. B., Machado, K. S., da Rosa, E. C. 2009. Tracking Anthropogenic Inputs in Barigui River, Brazil Using Biomarkers. Water, Air, & Soil Pollution, 210(1-4), 33–41.
9. Montagner, C. C. and Jardim, W. F. 2011. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). Journal of the Brazilian Chemical Society, 22(8), 1452-1462.
10. Ide, A.H., Cardoso, F.D., Santos, M.M., Kramer, R.D., Azevedo, J.C.R., Mizukawa A. 2013. Use of caffeine as indicator of contamination by sewage in Alto Iguaçu Bay. Revista Brasileira de Recursos Hídricos, 18, 201–211.
11. Montagner, C. C., Jardim, W. F., Von der Ohe, P. C., Umbuzeiro, G. A. 2013. Occurrence and potential risk of triclosan in freshwaters of São Paulo, Brazil—the need for regulatory actions. Environmental Science and Pollution Research, 21(3), 1850–1858.
12. Bueno-Krawczyk, A. C. D., Guiloski, I. C., Piancini, L. D. S., Azevedo, J. C., Ramsdorf, W. A., Ide, A. H., Silva de Assis, H. C. 2015. Multibiomarker in fish to evaluate a river used to water public supply. Chemosphere, 135, 257–264.
13. Pereira, C. D. S., Maranho, L. A., Cortez, F. S., Pusceddu, F. H., Santos, A. R., Ribeiro, D. A., Guimarães, L. L. 2016. Occurrence of pharmaceuticals and cocaine in a Brazilian coastal zone. Science of The Total Environment, 548-549, 148–154.
14. EMA - European Medicines Agency, Committee For Medicinal Products For Human Use (CHMP). 2006. Guideline On The Environmental Risk Assessment Of Medicinal Products For Human Use. Doc. Ref.: EMEA/CHMP/SWP/4447/00 corr 1, London, UK.
15. Wang, J., Gardinali, P. R. 2012. Analysis of selected pharmaceuticals in fish and the fresh water bodies directly affected by reclaimed water using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 404(9), 2711–2720.