



AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS ATMOSFÉRICOS DE H₂S NA ORLA DO RIO UNA EM VALENÇA-BA E RISCOS À SAÚDE HUMANA

Mayara N. Portela¹; Lícia P. S. Cruz¹; Juliana L. Barbosa¹; Raian F. Sena¹

¹Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Campus Universitário de Ondina, 40170290, Salvador-BA

Palavras-Chave: Ácido sulfídrico; Riscos não carcinogênicos; Rio urbano

Introdução

Na escala mundial, a poluição atmosférica é considerada um dos principais problemas ambientais. O odor é uma das principais percepções humanas da poluição atmosférica e frequentemente está associado a queixas por incômodos e riscos à saúde humana inclusive áreas urbanas próximas a fontes de emissão (Besis et al., 2021).

O sulfeto de hidrogênio ou ácido sulfídrico (H₂S) é um dos principais compostos envolvidos no ciclo do enxofre no meio ambiente e um importante contaminante do ar por causa da sua toxicidade e corrosividade. É um gás incolor, inflamável, com odor muito desagradável de ovos em estado de putrefação, perceptível em concentrações muito baixas (0,7 µg m⁻³), tornando malcheirosas as áreas próximas à fonte emissora. Este gás é irritante, asfíxiante, e atua sobre o sistema nervoso, os olhos e as vias respiratórias (Cruz e Campos, 2006; WHO, 2000). Na troposfera, o H₂S é oxidado principalmente por radicais hidroxila (OH•), sendo convertido inicialmente em SO₂, e depois em H₂SO₄ e íon sulfato (SO₄²⁻), contribuindo para a degradação da qualidade do ar (Finlayson-Pitts e Pitts Jr., 2000).

Rios em áreas urbanas são frequentemente locais de descarte de esgotos domésticos e industriais. Isso causa impactos negativos na qualidade das águas desses rios e na qualidade do ar em escala local, principalmente relacionados a emissões de odores desagradáveis e efeitos adversos à saúde humana. Em condições anaeróbicas, como as encontradas em rios urbanos poluídos predominantemente por esgoto doméstico, o H₂S resultante da redução dissimilatória de sulfato é o principal composto reduzido de enxofre emitido para a atmosfera e um poluente típico que gera odores desagradáveis, contribuindo para efeitos adversos na saúde humana (Aatamila et al. 2011; Stellacci). Os odores também contribuem para efeitos econômicos negativos, como a depreciação de imóveis em áreas vizinhas as fontes emissoras (Cruz et al., 2022).

Para amostragem de H₂S e outros poluentes atmosféricos, técnicas ativas ou passivas são geralmente usadas em diferentes ambientes. Ao contrário da técnica de amostragem ativa, onde o ar é sugado para dentro do amostrador com o auxílio de uma bomba, exigindo um fornecimento contínuo de energia elétrica ou uso de baterias, calibrações constantes, bem como manutenção periódica e equipamentos caros, a amostragem passiva é baseada em processos físicos, como difusão e permeação, sem a necessidade de bombeamento artificial, onde a força motriz para o transporte é a diferença no potencial químico do analito entre o meio amostrado e a superfície de coleta. A aplicação da amostragem passiva, quando comparada às técnicas de amostragem ativa (contínua e descontínua), apresenta vantagens significativas, como baixo custo, não depende de energia elétrica, pequenas dimensões, portabilidade, operação fácil e silenciosa, geralmente combina as etapas de amostragem com o isolamento do analito e a pré-concentração em uma etapa, além de produzir resultados com alta precisão e exatidão (Cruz et al., 2022; Huang et al. 2018).

A Avaliação de Risco à Saúde (HRA) associada à exposição a compostos odoríferos como o H_2S , pode ser usada como uma ferramenta para determinar a influência desses compostos na saúde humana (Niu et al. 2014). O método de HRA desenvolvido pela USEPA com base em uma abordagem toxicológica é o mais utilizado e abrangente, e pode ser estimado pelo método determinístico o qual considera que todas as variáveis relacionadas com a exposição, como duração e frequência de exposição, peso corporal, e concentração dos poluentes são representadas por valores constantes conhecidos (USEPA, 2019).

A cidade de Valença na Bahia, está situada em uma região estuarina possuindo manguezais em seu entorno. Segundo o último censo realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística esta cidade possui 85.655 habitantes (IBGE, 2022), e apesar de 90% dos esgotos da cidade serem coletados, apenas 2% recebem algum tipo de tratamento, sendo o restante despejado diretamente no rio UNA sem nenhum tipo de tratamento (INEMA, 2022).

O Rio Una faz parte da bacia hidrográfica do Recôncavo Sul, situada no limite norte da Região Sudeste da Bahia, com área de 1.185 km². Sua foz se dá no município de Valença, no sistema estuarino Tinharé-Boipeba. Este rio é muito significativo para a economia da cidade de Valença, pela exploração e produção do pescado, e por ser rota turística, sendo navegável por canoas, escunas e lanchas, e apresenta odores desagradáveis, característicos das emissões de H_2S , que causam grande desconforto a população exposta e frequentes reclamações.

Assim, o objetivo deste trabalho foi determinar as concentrações de H_2S na atmosfera de cinco locais na orla do rio Una na cidade de Valença-BA utilizando amostradores passivos difusivos, visando comparar os níveis atmosféricos encontrados a padrões/ recomendações nacionais e internacionais, bem como avaliar os riscos não cancerígenos à saúde da população adulta.

Material e Métodos

Amostragens para determinação de H_2S no ar ambiente em cinco locais (L1-L5) na orla do rio Una na cidade Valença-BA foram realizadas durante 7 dias em períodos seco e chuvoso de 2023, usando amostradores passivos (APs) difusivos (Figura 1). Esses APs são baseados em difusão molecular do gás através da camada de ar estática, sendo compostos de um corpo cilíndrico de polietileno, fechado no fundo, contendo na entrada de ar uma membrana de Teflon; após o espaço de difusão, um filtro de celulose impregnado com reagente específico é colocado para fixar o H_2S amostrado (Campos et al. 2010; Cruz et al., 2022).

Após a exposição dos APs, o H_2S absorvido nos filtros impregnados com a solução de acetato de zinco $5,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ / NaOH $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ / citrato trisódico $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, foi extraído em banho de ultrassom sem aquecimento com 1,5 mL de água ultrapura, por 15 min, e posteriormente determinado como sulfeto por espectrofotometria molecular UV-Vis utilizando o método do azul de metileno ($\lambda = 670 \text{ nm}$) (Shanthi e Balasubramanian, 1996), como representado na Figura 1.

O método de HRA recomendado pela USEPA foi usado neste estudo para estimar os riscos à saúde para a população devido à exposição ao H_2S por inalação, considerando os riscos não cancerígenos, expressos como quociente de perigo (HQ), através do método determinístico segundo as equações 1 e 2 propostas pela USEPA (USEPA, 2019). Três grupos da população exposta com diferentes períodos de exposição foram considerados: P1 – representa os residentes que vivem e trabalham próximos aos locais de amostragem; P2 - para residentes que moram perto dos locais avaliados, mas estudam ou trabalham em outro lugar; e P3- para pessoas que trabalham ou estudam próximos aos locais de amostragem, mas residem em outro local, conforme sugerido por outros autores (Godoi et al., 2018; Cruz et al., 2022).

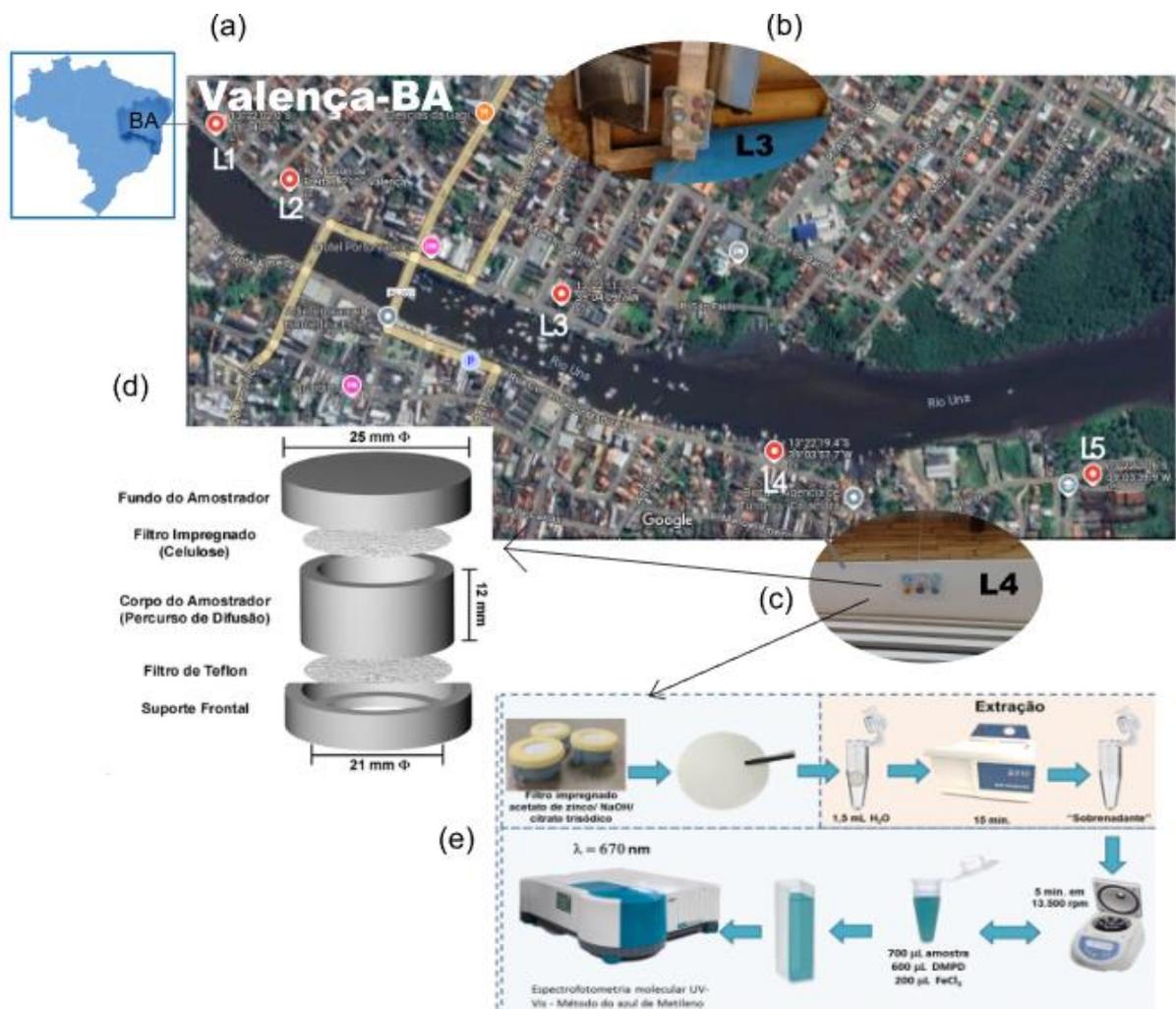
$$EC = \frac{C \cdot ET \cdot EF \cdot ED}{AT} \quad (1)$$

$$HQ = \frac{EC}{RfC} \quad (2)$$

De acordo com a equação 1, EC é a concentração de exposição ($\mu\text{g m}^{-3}$); C é a concentração do contaminante no ar ($\mu\text{g m}^{-3}$); ET é o tempo de exposição diário (h dia^{-1}); EF é a frequência de exposição (dia ano^{-1}), sendo os valores de ET = 24, 15 e 8 h dia^{-1} , e EF = 350, 350 e 225 dia ano^{-1} , considerando P1, P2 e P3, respectivamente; ED é a duração da exposição (25 anos); e AT é a vida útil média em horas ($ED \times 365 \text{ dias ano}^{-1} \times 24 \text{ h dia}^{-1}$). A equação 2 inclui as variáveis EC e RfC, que é a concentração de referência ($\mu\text{g m}^{-3}$), específica para cada composto, definida como nível abaixo da qual é improvável que ocorram efeitos adversos à saúde humana, que no caso do H_2S é igual a 2,0 ($\mu\text{g m}^{-3}$) (USEPA 2003).

Valores de $HQ \leq 1$ indicam risco aceitável, enquanto valores de $HQ > 1$ correspondem a exposições que são capazes de causar efeitos adversos à saúde humana (USEPA, 2019).

Figura 1. (a) Localização dos 5 pontos de amostragem na orla do rio Una em Valença-BA; (b) e (c) APs expostos em 2 locais; (d) esquema amostrador passivo; (e) etapas da extração e determinação do H_2S

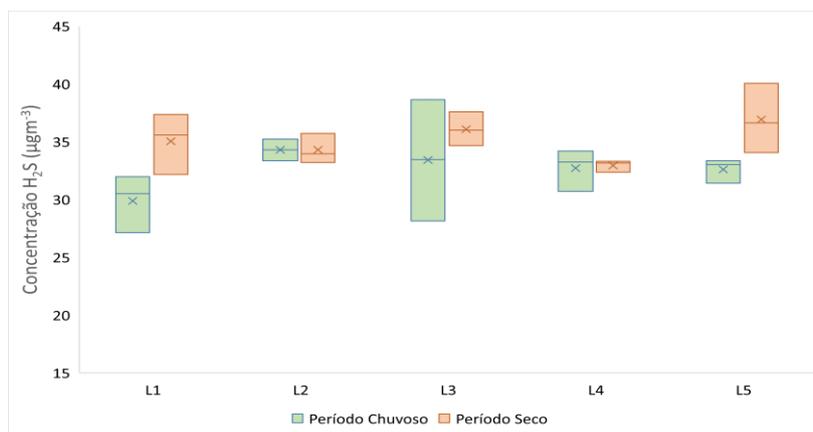


Resultados e Discussão

A Figura 2 apresenta as distribuições das concentrações de H_2S no ar obtidas em cinco locais na orla do rio Una na cidade Valença-BA durante os períodos seco e chuvoso. As concentrações médias de H_2S encontradas apresentaram uma pequena variação sazonal com valores menores no período chuvoso ($32,58 \pm 1,66 \mu\text{g m}^{-3}$) do que no período seco ($35,05 \pm 1,55 \mu\text{g m}^{-3}$), provavelmente devido aos menores valores de temperatura da água e do ar, que favorecem a menor evaporação desses compostos da superfície da água para o ar, e dos maiores valores de precipitação que contribuem a remoção do H_2S da atmosfera durante a estação chuvosa.

Resultados semelhantes foram encontrados em áreas urbanas próximas de estações de tratamento de esgoto (ETEs) (Godoi et al., 2018; Niu et al., 2014). Um estudo realizado por Aatamila et al (2011) constatou que a população residente em locais próximos a cinco estações de tratamento de esgoto na Finlândia, relatava vários sintomas associados com os incômodos causados por odores, tais como: falta de ar, irritação nos olhos, garganta seca, fadiga, tremores e dores nas articulações e musculares. Outro estudo constatou que a exposição de populações a baixos níveis de H_2S em torno de $40 \mu\text{g m}^{-3}$, tem sido associada ao aumento da prevalência de efeitos neurológicos, e além de efeitos respiratórios (Batterman et al., 2023). Desta maneira, os valores encontrados neste estudo na orla do rio Una na cidade de Valença indicam a possibilidade de efeitos deletérios na saúde das populações expostas.

Figura 2. Diagrama de boxplot para a distribuição das concentrações H_2S ($\mu\text{g m}^{-3}$) no ar de 5 locais na orla do rio Una na cidade Valença-BA, durante os períodos seco e chuvoso. As barras superior e inferior mostram os valores máximo e mínimo. As linhas dentro das caixas mostram os valores medianos e o “x” representa os valores médios



No Brasil, a atual legislação ambiental (CONAMA, 2018) que determina os padrões nacionais de qualidade do ar em ambientes externos, apesar de estabelecer que compostos inconvenientes ao bem-estar público devido aos odores desagradáveis gerados podem ser considerados poluentes atmosféricos, não estabelece limites para o H_2S , exigindo, assim, a utilização de legislações ou diretrizes internacionais para a avaliação dos dados obtidos neste estudo.

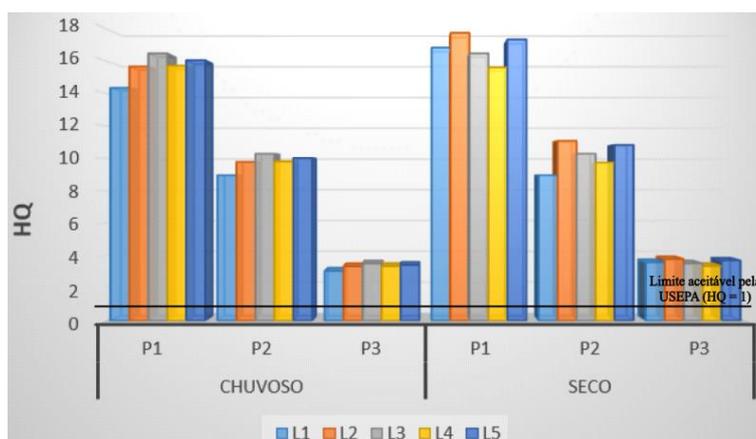
A Organização Mundial da Saúde (WHO, 2000) recomenda como diretriz para evitar queixas substanciais de incômodo com odores entre a população exposta, que as concentrações de H_2S não excedam $7,0 \mu\text{g m}^{-3}$ para um período de exposição de 30 min. Os resultados obtidos neste estudo mostraram que as concentrações médias de H_2S nos dois períodos estão cerca de 5 vezes acima deste limite. Além disso, o limiar de odor, que é a concentração mínima de uma

substância odorífera que pode afetar a percepção olfativa humana, para H_2S é $0,7 \mu g m^{-3}$. Neste estudo as concentrações médias de H_2S ultrapassaram 46,5 e 50 vezes o limiar de odor nos períodos chuvoso e seco, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com as frequentes queixas da população relacionadas a incômodos por odores nos locais avaliados, e com estudos anteriores onde o H_2S foi apontado como o principal composto responsável por odores em áreas próximas a ETEs e esgotos a céu aberto (Lasaridi et al. 2010), e também em áreas urbanas próximas a rios poluídos (Cruz et al., 2022).

De acordo com o sistema de classificação da Agência de Proteção Ambiental dos EUA -USEPA para carcinogenicidade, o H_2S é classificado no Grupo D, com evidência inadequada ou inexistente de carcinogenicidade para humanos (USEPA, 2003). Assim, neste trabalho foi utilizado o método padrão de avaliação de risco à saúde recomendado pela USEPA, considerando apenas os riscos não carcinogênicos associados com a exposição da população adulta ao H_2S por inalação em 3 diferentes períodos de exposição, 24, 15 e 8 h, denominados P1, P2 e P3, respectivamente.

Os valores máximos de HQ obtidos para os grupos P1, P2 e P3 foram cerca de 16 e 18, 10 e 11, e 3,5 e 4 vezes maiores do que o limite aceitável estabelecido pela USEPA ($HQ = 1$) nos períodos chuvoso e seco, respectivamente, conforme a Figura 3. Estes resultados indicam que riscos não carcinogênicos para todos os grupos da população avaliados devido à exposição ao H_2S por inalação são muito elevados considerando um período de 25 anos, e que esta população é passível de sofrer efeitos adversos à saúde como irritação ocular, dores de cabeça, náuseas, problemas respiratórios, entre outros.

Figura 3. Valores de riscos não carcinogênicos considerando os 3 grupos da população exposta (P1, P2 e P3) associados à exposição ao H_2S por inalação em 5 locais na orla do rio Una em Valença- BA nos períodos seco e chuvoso



Outros estudos também realizaram a avaliação de risco à saúde (HRA) associada à exposição ao H_2S . Godoi et al. (2018) mostraram que os riscos não cancerígenos devido às emissões de H_2S são significativos ($HQ > 1$) para trabalhadores de ETEs anaeróbicas na cidade de Curitiba, Brasil e moradores locais. Cruz et al. (2022) realizaram um estudo para avaliar os riscos não carcinogênicos considerando também três grupos diferentes da população adulta (P1, P2 e P3) associados à exposição ao H_2S por inalação em cinco locais próximos a rios poluídos na cidade de Salvador, Bahia, durante dois períodos diferentes (chuvoso e seco) do ano. Todos



os valores médios de HQ encontrados para H₂S no período seco (3,1; 2,1; 1,1) e a maioria no período chuvoso (2,5; 1,7; 0,57) estavam acima do limite estabelecido pela USEPA, e portanto, indicavam uma ameaça à saúde da população avaliada com diferentes períodos de exposição.

Conclusões

Neste estudo, as concentrações de compostos H₂S foram medidas em 5 locais da orla do Rio Una na cidade de Valença-BA pela primeira vez usando amostragem passiva. As concentrações de H₂S variaram de 29,87 a 36,91 µg m⁻³. Em todos os locais avaliados os níveis atmosféricos de H₂S excederam cerca de 5 vezes o limite estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (7,0 µg m⁻³) para a prevenção de incômodo por odores. Além disso, as concentrações médias de H₂S ultrapassaram 46,5 e 50 vezes o limiar de odor nos períodos chuvoso e seco, respectivamente. Os resultados obtidos para os riscos não carcinogênicos para o composto em estudo, considerando a exposição de 3 grupos da população durante 25 anos, mostraram valores HQ muito maiores do que o limite aceitável da USEPA (HQ = 1), indicando a possibilidade de efeitos deletérios para a saúde humana.

Os resultados obtidos neste estudo mostram a necessidade de implementação de ações para minimizar o lançamento de esgoto não tratado no rio Una da cidade de Valença-BA, bem como a revisão da legislação ambiental brasileira para introduzir padrões de qualidade do ar para compostos odoríferos, a fim de evitar reclamações dos população devido ao desconforto causado por odores.

Referências

- Aatamila M.; Verkesalo P. K.; Korhonen M. J.; Suominen A. L.; Hirvonen M. R.; Viluksela M. K.; Nevalainen A. Odour annoyance and physical symptoms among residents living near waste treatment centres. **Environmental Research**, 111, 164-70, 2011.
- Batterman, S.; Grant-Alfieri, A.; Seo, S-H. Low level exposure to hydrogen sulfide: a review of emissions, community exposure, health effects, and exposure guidelines. **Critical Reviews in Toxicology**, 53, 244-295, 2023
- Besis A.; Georgiadou, E.; Samara, C. Odor-active volatile organic compounds along the seafront of Thessaloniki, Greece. Implications for sources of nuisance odor. **Science of the Total Environment**, 799, 149388, 2021.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 491 de 19 de novembro de 2018. <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=740>.
- Campos, V. P.; Cruz, L. P. S.; Godoi, R. H. M.; Godoi, A. F. L., Tavares, T. M. Development and validation of passive samplers for atmospheric monitoring of SO₂, NO₂, O₃ and H₂S in tropical areas. **Microchemical Journal**, 96, 132, 2010.
- Cruz L. P. S.; Campos V. P. Sampling and analytical methods for atmospheric reduced sulphur compounds. **Química Nova**, 31, 1180-1189, 2008.
- Cruz L. P. S.; Alves R.S.; Da Rocha F. O. C.; Moreira M. S.; Santos Júnior A. Atmospheric levels, multivariate statistical study, and health risk assessment of odorous compounds (H₂S and NH₃) in areas near polluted urban rivers in the city of Salvador, in Northeastern Brazil. **Air Quality, Atmosphere and Health**, 15, 159–176, 2022.



dos Santos, S. S.; Pacheco, W. G. S.; Lemos, I. dos S.; Souza, J. C.; dos Santos, E.; Paes, T. A. S.V., dos Santos, P. O. Análise Físico-química e Microbiológica das Águas Estuarinas da APA Planície Costeira do Guaibim, Baixo Sul da Bahia, Brasil. **Revista Brasileira de Geografia Física**, 16, 2197-2211, 2023.

EU - European Union. Directive 2008/50/EC Official Journal of the European Communities, 2008. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2008/50/oj>

Finlayson-Pitts B. J.; Pitts Jr J. N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications. San Diego, USA, 2000.

Godoi A. F. L.; Grasel A. M.; Polezer G.; Brown A.; Potgieter-Vermaak S.; Scremim D. C.; Yamamoto C. I.; Godoi R. H. M. Human exposure to hydrogen sulphide concentrations near wastewater treatment plants. **Science of The Total Environment**, 610-611, 583-590, 2018.

Huang C.; Shan W.; Xiao H. Recent advances in passive air sampling of volatile organic compounds. **Aerosol and Air Quality Research**, 18, 602–622, 2018.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Censo demográfico 2022. <http://www.ibge.gov.br>.

INEMA – Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Plano de Recursos Hídricos das Bacias do Reconcavo Sul, 2022. <http://www.inema.ba.gov.br/wp-content/uploads/2021/04/PF-04-Enquadramento-dos-Corpos-de-%C3%81gua-das-BHRS.pdf>.

Lasaridi K.; Katsabanis G.; Kyriacou A.; Maggos T.; Manios T.; Fountoulakis M.; Kalogerakis N.; Karageorgos P.; Stentiford E. I. Assessing odour nuisance from wastewater treatment and composting facilities in Greece. **Waste Management & Research**, 28, 977-984, 2010.

Niu Z. G.; Xu S. Y.; Gong Q. C. Health risk assessment of odors emitted from urban wastewater pump stations in Tianjin, China. **Environmental Science and Pollution Research**, 21, 10349-10360, 2014.

Shanthi K.; Balasubramanian N. Method for sampling analysis of hydrogen sulfide. **Analyst**, 121, 647-650, 1996.

Stellacci P.; Liberti I.; Notarnicola M.; Haas C. N. Hygienic sustainability of site location of wastewater treatment plants: A case study. I. Estimating odour emission impact. **Desalination**, 253, 51–56, 2010.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS). Chemical Assessment Summary. Hydrogen sulfide, 2003. https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0061_summary.pdf#nameddest=rfd.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Guidelines for Human Exposure Assessment. EPA/100/B-19/001, 2019. https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-01/documents/guidelines_for_human_exposure_assessment_final2019.pdf.

WHO - World Health Organization. Air Quality Guideline for Europe. Ed 2. Regional Publications, European Series, No. 91, Copenhagen, 2000. https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf.