

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA

Prêmio Ceres 2019

Qualidade Agropecuária

Identificação da origem de contaminação por dioxinas pela avaliação do perfil
de congêneres

2019

Resumo da Iniciativa

A revolução industrial, iniciada no século XVIII trouxe um enorme desenvolvimento científico e tecnológico. No entanto, junto com esse intenso desenvolvimento científico e tecnológico, vieram sérios problemas de poluição do ar, água, solos e contaminação de alimentos (de Assunção et al 1999). Nos últimos anos, a segurança alimentar tornou-se uma questão notória e prioritária para órgãos de regulamentação, indústria, comércio exterior e consumidores. Análises de resíduos contaminantes em alimentos, que podem ser divididos em 4 grupos principais (agrotóxicos, poluentes ambientais persistentes e substâncias naturalmente tóxicas como metais pesados e micotoxinas), cresceram consideravelmente (SUN et al., 2011).

O grupo de contaminantes conhecido como “dioxinas” (dibenzo-p-dioxina [PCDD] policloradas e dibenzofuranos [PCDF] policlorados) constituem uma classe de hidrocarbonetos aromáticos halogenados que formam um grupo de substâncias extremamente tóxicas e persistentes no meio ambiente, cujos efeitos adversos sobre a saúde humana incluem anormalidades cutâneas, imunotoxicidade, desordens no sistema reprodutivo, desregulação endócrina e carcinogenicidade (van den BERG et al., 1998; de Assunção, 1999). Esses contaminantes, de formação principalmente antropogênica, são subprodutos indesejados em vários processos químicos, como na produção de clorofenóis. Além disso, podem ser formados durante a queima de resíduos contendo cloro. (KANAN et al., 2018).

As dioxinas possuem propriedades lipossolúveis, tendendo assim, a se bioacumular na gordura corporal, tanto em animais quanto em seres humanos, sendo assim transmitida através da cadeia alimentar. Para reduzir as quantidades absorvidas pelos seres humanos, é necessário diminuir os níveis das substâncias na cadeia alimentar, sendo que o consumo de alimentos constitui a principal forma de exposição dos seres humanos. Cerca de 90% da exposição média de dioxinas à seres humanos se deve à ingestão de alimentos com origem animal (MALISCH, 2014).

Recentemente, o Brasil sofreu com um evento de contaminação por dioxinas, que afetou parcialmente as exportações de frango (MENDES, 2015). Esse evento, colocou em risco um destacado setor das exportações brasileiras,

que em 2019 totalizou quase 7 bilhões de dólares (1º lugar mundial nas exportações de frango considerando apenas produtos in natura e processados de frango) (COMEX,2020). Tal incidente demandou um grande esforço das autoridades para identificação e mitigação da origem de contaminação, para manter a credibilidade do país frente, ao que é hoje, o principal destino das exportações da carne de frango brasileira. Outro evento brasileiro notório e comumente citado na comunidade científica é o evento de contaminação da polpa cítrica (MALISCH, 2000).

A detecção da fonte “real” de um evento de contaminação na cadeia alimentar é um problema científico complexo e requer conhecimento específico sobre processos de produção, levantamento das possíveis fontes de contaminação e entendimento dos padrões de bioacumulação. Padrões de bioacumulação podem mudar devido à cinética e metabolismo em animais (MALISCH, 2017). A estabilidade de certos congêneres em animais também pode oferecer informações importantes em relação ao início e à duração do incidente de contaminação (HOOGENBOOM et al., 2014). Estudos indicam que os perfis de congêneres de dioxinas em alimentos de localidades distintas são diferentes, sendo que isso pode estar relacionado a diferentes fontes de contaminação (WANG et al., 2016).

Uma vez que a análise de dioxinas apresenta um alto custo, a identificação da fonte de contaminação de gêneros alimentícios é extremamente demorada e requer um alto investimento. Um processo de investigação adequado pode levar semanas, até meses, com possibilidade de não se obter uma conclusão satisfatória ao final.

O principal objetivo desta iniciativa é construir um modelo de classificação que possa identificar a provável origem de contaminação por dioxinas, para funcionar como uma ferramenta suporte para nortear um processo de investigação, correlacionando o perfil de contaminação da amostra com o perfil de congêneres típico de uma fonte específica. Tal iniciativa seria extremamente interessante do ponto de vista financeiro, laboral e de saúde pública, já que a causa do problema pode ser descoberta e mitigada de forma mais ágil.

Em fase final de modelagem matemática, o modelo já se encontra disponível para a aplicação com resultados satisfatórios.

Iniciativa

Uma vez que o Brasil ocupa posição destacada no comércio mundial de proteína animal, sendo líder mundial em exportação de carne bovina e carne de frango (44,5% e 48,1% do comércio mundial, respectivamente), cresce, no âmbito da Defesa Agropecuária, a necessidade de se proteger esse destacado setor da economia. Estimativas, para o setor de frango, apontam para um total de 7 bilhões de dólares, considerando produtos in natura e processados.

O mercado internacional de proteína animal se encontra pressionado especialmente pela demanda asiática, sendo que a China é o principal destino da carne de frango brasileira. Outro importante destino para as exportações brasileiras é o mercado norte americano, que recentemente foi reaberto para a carne in natura brasileira (MAPA, 2020). Um evento de contaminação por dioxinas poderia comprometer esse importante setor da economia, com consequências catastróficas além de, possivelmente, necessitar de um longo tempo e investimento para retomar o tamanho atual.

Em 2015, o Brasil, sofreu com um incidente de contaminação, que afetou parcialmente as exportações desse setor. Tal incidente demandou um grande esforço e investimento das autoridades para identificação e mitigação da origem da contaminação. (MENDES, 2015)

O processo de investigação atual, em caso de verificação da contaminação por uma análise oficial, consiste basicamente em testar todas as possibilidades possíveis para se determinar a origem da contaminação. Uma vez que a análise de dioxina é dispendiosa de tempo, recursos e investimentos, qualquer processo investigatório representa um enorme gasto para a sociedade.

Compilações de resultados de análise de dioxinas não se encontram disponíveis na literatura científica, tampouco modelagens matemáticas e estatísticas que possibilitem alguma afirmação sobre a origem da contaminação.

Com o intuito de proteger esse mercado e criar uma ferramenta que pudesse nortear o processo de investigação fiscal, facilitando a identificação e mitigação do evento de contaminação, surge a iniciativa de produzir um modelo de classificação que sugerisse a provável origem do acontecimento. Esse modelo utiliza modelagens matemáticas com abordagens quimiométrica, que frequentemente são utilizadas para se determinar outras características dos

alimentos, possibilitando assim a observação de padrões de contaminação que dificilmente poderiam ser observados em uma análise simples.

Além da modelagem matemática, a construção de um banco de dados com as possíveis fontes de contaminação por dioxinas e seus respectivos perfis de contaminação consiste em uma valiosa ferramenta para o Ministério, uma vez que esses bancos de dados não estão disponíveis na literatura e foi observado que com certa frequência a falta de respostas quando essas informações são solicitadas.

A avaliação do desempenho dos modelos obtidos será realizada através dos valores das figuras de mérito sensibilidade, especificidade, falso positivo e falso negativo. Assim, quanto maiores os valores de sensibilidade e especificidade e menores os valores de falso positivo e falso negativo em um modelo específico melhor é o desempenho deste.

A intenção inicial é de se trabalhar com a matriz frango, sendo que, uma vez estabelecido o modelo ele será exportado para todas as matrizes em que se monitora a presença desse contaminante. Caso, o desempenho dos modelos seja satisfatório, o intuito é exportar essa iniciativa para o uso em relação à outros resíduos e contaminantes alimentares.

O desempenho satisfatório dessa iniciativa pode promover a economia de recursos e tempo para identificação da origem do evento de contaminação, através do processo de investigação oficial, contribuindo para se manter a imagem e a credibilidade do país frente aos seus principais parceiros econômicos. Resultados do modelo já disponível sem encontram descritos no apêndice I.

Do ponto de vista da utilização de recursos, essa iniciativa se destaca pelo baixo investimento necessário para a aplicação dentro do Ministério, sendo necessário apenas recursos computacionais próprios e um quantitativo pequeno de pessoas envolvidas. Os analistas, do contaminante alvo desta iniciativa, participaram do desenho e elaboração do modelo assim como da avaliação de desempenho. Um fato à se destacar também é que o modelo necessita de constante verificação bibliográfica, de modo a se manter atualizado.

Apêndice I

Desempenho dos modelos obtidos para a classificação da contaminação de dioxinas quanto à origem.

Os resultados obtidos através da revisão bibliográfica da literatura científica existente foram compilados e classificados em 9 grupos, de acordo com possíveis similaridades entre os processos industriais a que estão submetidos. A tabela 1 apresenta as classes e os códigos adotados, em que os dados compilados na literatura foram classificados.

Tabela 1: Tabela de correlação do código adotado e o processo industrial.

CÓDIGO DA CLASSE	DESCRIÇÃO
AGR	Perfis de contaminação em agrotóxicos
PCB	Perfis de contaminação em PCBs comerciais
PGM	Perfis de contaminação em corantes e pigmentos
CIM	Perfis de emissão e contaminação em cimenteiras
MTL	Perfis de emissão e contaminação em processos metalúrgicos de fundição de metais primários e secundários
MIN	Perfis de contaminação de minerais obtidos pela indústria extrativista
CMB	Perfis de emissão de processos de combustão de termoelétricas e motores
INC	Perfis de emissão de incineradores
PLT	Perfis de contaminação e emissão de processos de produção e emissões de queimas de plásticos

A figura 1 apresenta a hierarquia de classificação utilizada no modelo I, composto por três etapas de classificação, sendo que a primeira etapa (I) separa as amostras em dois grandes conjuntos, um contendo os grupos AGR, MIN, PCB e PGM e o outro contendo os grupos MTL, INC, PTL, CMB e CIM. A segunda etapa (II) separa o grupo AGR e o grupo MTL e a terceira etapa (III) separa os grupos restantes. Essa hierarquia de classificação foi sugerida com o intuito de reduzir o desbalanceamento entre as classes, condição que é possível de se criar um viés de classificação, podendo assim levar a considerações errôneas quanto à origem de contaminação. A figura 2 apresenta a hierarquia de classificação utilizada no modelo II, também composto por três etapas de classificação, sendo que a primeira etapa (I) separa as amostras em dois grandes conjuntos, um contendo os grupos AGR, MIN e PGM e o outro contendo os grupos MTL, INC, PTL, CMB, CIM e PCB. Essa hierarquia de classificação foi

sugerida respeitando-se a distribuição observada na análise exploratória inicial (análise de componentes principais)

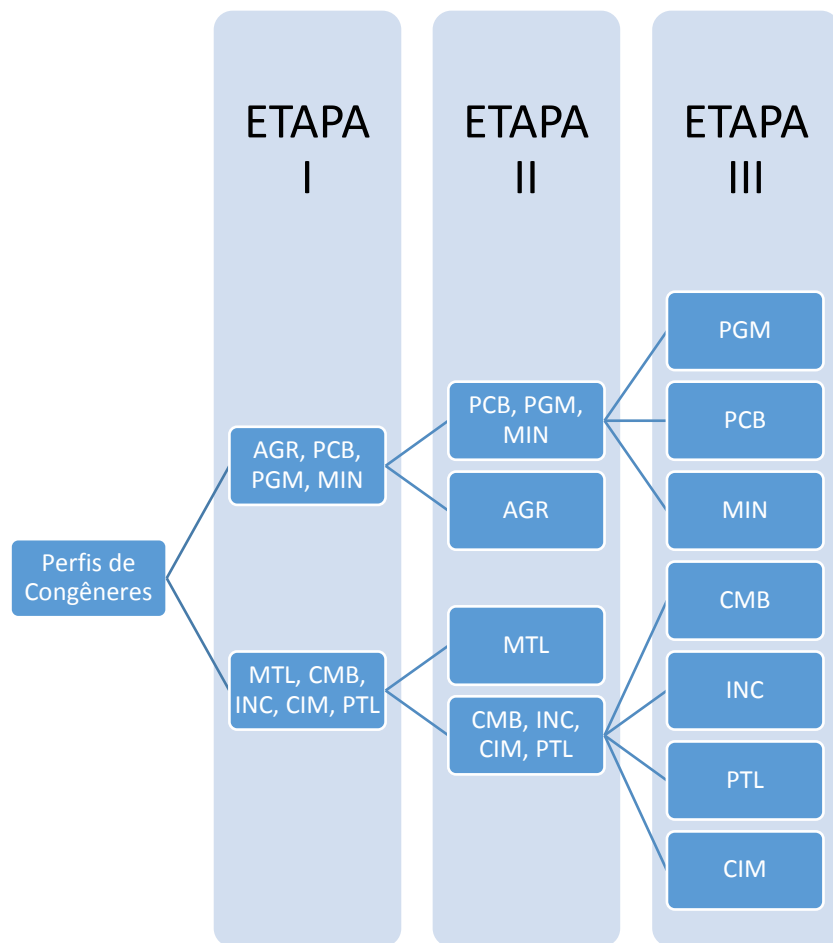


Figura 1: Hierarquia de classificação adotada para a classificação do perfil de contaminantes quanto à sua provável origem (modelo I).

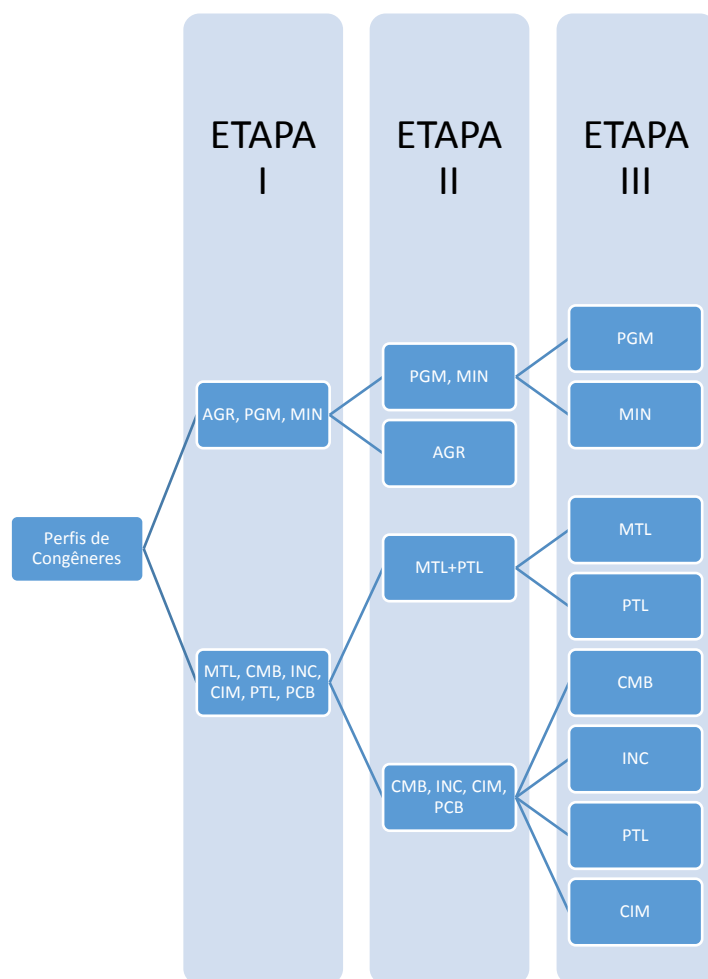


Figura 2: Hierarquia de classificação adotada para a classificação do perfil de contaminantes quanto à sua provável origem (modelo II).

A tabela 2 e a tabela 3 apresentam os valores obtidos para as figuras de mérito avaliadas para o modelo I e II respectivamente com os dados da revisão bibliográfica.

Tabela 2: Figuras de mérito estimadas para etapa do modelo de classificação – Conjunto de teste

ETAPA	GRUPOS SEPARADOS	SENSIBILIDADE (%)	ESPECIFICIDADE (%)	FALSO POSITIVO (%)	FALSO NEGATIVO (%)
I	AGR, PCB, PGM, MIN	72.3	94.0	27.7	6.0
I	MTL, CMB, INC, CIM, PTL	94.0	72.3	6.0	27.7
II	AGR	57.7	61.9	42.3	38.1
II	PCB, PGM, MIN	61.9	57.7	38.1	42.3
II	MTL	40.0	84.0	60.0	16.0
II	CMB, INC, CIM, PTL	84.0	40.0	16.0	60.0
III	PGM	90.0	100.0	10.0	0.0
III	MIN	100.0	85.7	0.0	14.3
III	CMB	91.7	100.0	8.3	0.0
III	INC	100.0	75.0	0.0	25.0
III	CIM	100.0	87.0	0.0	13.0
III	PTL	66.7	89.5	33.3	10.5

Tabela 3: Figuras de mérito estimadas para etapa do modelo de classificação – Conjunto de teste

ETAPA	GRUPOS SEPARADOS	SENSIBILIDADE (%)	ESPECIFICIDADE (%)	FALSO POSITIVO (%)	FALSO NEGATIVO (%)
I	AGR, PGM, MIN	76,7	92,6	23,3	7,4
I	MTL, CMB, INC, CIM, PTL, PCB	92,6	76,7	7,4	23,3
II	AGR	50,0	76,5	50,0	23,5
II	PGM, MIN	76,5	50,0	23,5	50,0
II	MTL, PTL	41,9	82,6	58,1	17,4
II	CMB, INC, CIM, PCB	82,6	41,9	17,4	58,1
III	PGM	90.0	100.0	10.0	0.0
III	MIN	100.0	90,0	0.0	10.0
III	PTL	66,7	100	33,3	0
III	MTL	100	66,7	0	33,3
III	INC	83,3	66,7	16,7	33,3
III	CIM	100	71,4	0	28,6
III	PCB	20	100	80,0	0
III	CMB	92,3	100	7,7	0

Referências Bibliográficas

1. DE ASSUNÇÃO, João V.; PESQUERO, Célia R. Dioxinas e furanos: origens e riscos. **Revista de Saúde Pública**, v. 33, p. 523-530, 1999.
2. COMEX. Vendas externas de carne de frango têm alta em 2019 e receita se aproximou de US\$ 7 bilhões. Disponível em <<https://www.comexdobrasil.com/vendas-externas-de-carne-de-frango-tem-alta-em-2019-e-receita-se-aproximou-de-us-7-bilhoes>>. Acesso em 20 fev. 2020.
3. HOOGENBOOM, Ron et al. European developments following incidents with dioxins and PCBs in the food and feed chain. **Food Control**, v. 50, p. 670-683, 2015.
4. KANAN, Sofian; SAMARA, Fatin. Dioxins and furans: A review from chemical and environmental perspectives. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 17, p. 1-13, 2018.
5. MALISCH, Rainer. Increase of the PCDD/F-contamination of milk, butter and meat samples by use of contaminated citrus pulp. **Chemosphere**, v. 40, n. 9-11, p. 1041-1053, 2000.
6. MALISCH, Rainer; KOTZ, Alexander. Dioxins and PCBs in feed and food—review from European perspective. **Science of the Total Environment**, v. 491, p. 2-10, 2014.
7. MALISCH, Rainer et al. Incidents with Dioxins and PCBs in food and feed—investigative work, risk management and economic consequences. **Journal of Environmental Protection**, v. 8, n. 06, p. 744, 2017.
8. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Estados Unidos reabrem mercado para carne in natura do Brasil. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/noticias/estados-unidos-reabrem-mercado-para-carne-in-natura-do-brasil>>. Acesso em 25 fev. 2020.
9. MENDES, Luiz Henrique, ZAIA, Cristiano. Dioxinas em frango deve afetar vendas do Brasil à China. Disponível em: <<https://valor.globo.com/agronegocios/noticia/2015/09/21/dioxina-em-frango-deve-afetar-vendas-do-brasil-a-china.ghtml>>. Acesso em 20 fev. 2020.
10. MENDES, Luiz Henrique. Missão irá à China este mês para esclarecer contaminação de frango. Disponível em: <<https://valor.globo.com/agronegocios/noticia/2015/10/07/missao-ira-a-china-este-mes-para-esclarecer-contaminacao-de-frango.ghtml>>. Acesso em 20 fev. 2020.
11. SUN, Hanwen et al. Application of accelerated solvent extraction in the analysis of organic contaminants, bioactive and nutritional compounds in food and feed. **Journal of Chromatography A**, v. 1237, p. 1-23, 2012

12. VAN DEN BERG, Martin et al. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. **Environmental Health Perspectives**, v. 106, n. 12, p. 775-792, 1998.
13. WANG, Lingyun et al. Patterns and dietary intake of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in food products in China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 51, p. 165-172, 2017.