

Monitorização de formaldeído (HCHO) em amostras de água: avaliação de eventuais riscos para a saúde pública decorrentes da exposição a este composto

Monitoring of formaldehyde (HCHO) in water samples: assessment of possible risks to public health from exposure to this compound

Sílvia S José, José Grossinho, Helena Rebelo

silvia.jose@insa.min-saude.pt

Unidade de Água e Solos. Laboratório de Química e Toxicologia de águas, Departamento de Saúde Ambiental, Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge, Lisboa, Portugal

_Resumo

A literatura descreve para o formaldeído diversos efeitos nefastos para a saúde. Contudo, não existe, até ao momento, uma limitação legal quanto ao teor máximo admissível em uma água.

Pretende-se com este estudo avaliar a eventual presença e aferir os níveis de formaldeído em amostras de água de diversas origens.

Das 107 amostras de água analisadas, apenas duas revelaram a presença deste composto, uma amostra de água de processo com uma concentração de 0,087 mg/L e uma amostra de água de piscina com 0,058 mg/L. Dado que não existe um valor paramétrico definido legalmente, a interpretação dos resultados baseou-se na Norma NSF/ANSI 60 - 2016 que admite uma concentração máxima admissível de formaldeído em água de 1 mg/L.

Face aos resultados obtidos e por se tratar de um composto indesejável devido ao risco para a saúde, considera-se de todo o interesse a sua monitorização em amostras de água destinadas ao consumo humano de modo a avaliar a eventual exposição e conseqüente risco para a saúde pública.

_Abstract

The literature describes several harmful health effects for formaldehyde. However, to date, there is no legal limitation regarding the maximum permissible content in water.

The aim of this study is to evaluate the possible presence and compare the levels of formaldehyde in water samples from different sources.

Of the 107 proven water samples, only two revealed the presence of this compound, one in a process sample with a concentration of 0.087 mg/L and another in a pool water sample with 0.058 mg/L. Given that there is no legally defined parametric value, the interpretation of the results is based on the NSF/ANSI 60 Standard - 2016, which admits a maximum allowable concentration of formaldehyde in water of 1mg/L.

In view of the results obtained and because it is an undesirable compound due to possible health risk, it is considered to be of great interest to monitor it in water samples intended for human consumption in order to assess possible exposure and risk to public health.

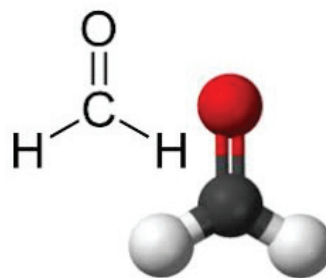
_Introdução

A água é um recurso natural essencial para a existência e sobrevivência das várias formas de vida. No entanto, várias são as atividades de origem antropogénica que podem contribuir para a contaminação das águas, com efeitos frequentemente graves para a saúde humana.

O formaldeído (**figura 1**) é um gás incolor de odor sufocante, solúvel em água e bastante reativo, de elevada volatilidade e extremamente inflamável. Quando inalado, é tóxico podendo causar dificuldade respiratória severa, e lesões na pele por contacto dérmico (1).

Este composto é amplamente utilizado, nomeadamente como conservante em produtos de cosmética e cabeleireiro, como desinfetante em medicação humana e animal, e ainda no fabrico de plásticos e resinas aglomeradas que são parte constituinte de mobiliário.

Figura 1: Estrutura e fórmula molecular do formaldeído (HCHO).



Pode estar presente no ar, como resultado da foto-oxidação natural de hidrocarbonetos emitidos pela combustão automóvel, poluição de fábricas e refinarias. Na água, pode ter origem em descargas de águas residuais ou na lixiviação do plástico utilizado nas redes de distribuição de água potável em caso de desgaste das mesmas. No caso particular das águas tratadas para consumo humano, pode ocorrer a sua formação em resultado da oxidação da matéria orgânica durante o processo de desinfeção (2,3).

Este composto constitui um fator de risco ambiental com repercussões na saúde humana, podendo causar lesões carcinogénicas no trato respiratório e leucemias bem como irritação no nariz, garganta e olhos. Em altas concentrações pode causar falta de ar, salivação excessiva, espasmos musculares, danos da córnea, coma e morte. Está classificado no grupo 1 pela Agência de Investigação para o Cancro (IARC) como carcinogénico em humanos.

No caso específico da água, a literatura refere que a formação deste composto ocorre habitualmente em concentrações abaixo dos valores considerados prejudiciais para a saúde, pelo que, até ao momento não há legislação aplicável para a sua monitorização.

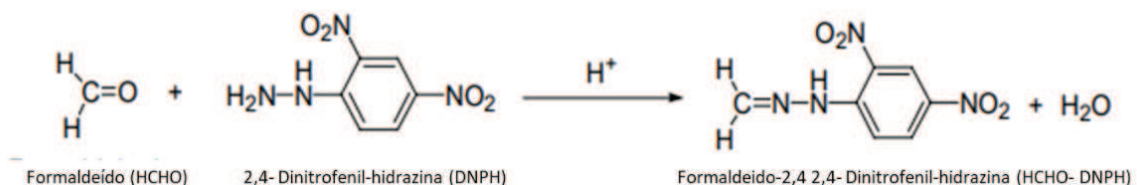
_Objetivo

Este trabalho teve como objetivo estudar a eventual presença de formaldeído e respetiva concentração em amostras de água de diferentes origens: rede pública de abastecimento, piscinas, residuais, processo, minerais naturais e nascente e naturais doces (superficiais e subterrâneas) de modo a avaliar eventuais riscos para a saúde pública decorrentes da exposição a este composto.

_Método de análise

Foi desenvolvida e validada no laboratório uma metodologia para a determinação e quantificação do formaldeído em amostras de água. O método inclui uma reação prévia de derivatização com o agente derivatizante dinitrofenil-hidrazina (DNPH), dando origem ao produto formaldeído 2,4-2,4-dinitrofenilhidrazina (HCNO-DNPH) (figura 2). Para a identificação e a quantificação do composto foi usada a cromatografia líquida em fase reversa (HPLC) com detetor de ultravioleta (VWD). Como fase móvel foi utilizada uma mistura de acetonitrilo/água e como fase estacionária uma coluna C18 (4).

Figura 2: Mecanismo de reação proposto entre Formaldeído e (DNPH) originando o produto de derivatização (HCHO-DNPH) (5).



_Amostragem

Este estudo decorreu entre março e outubro de 2023. Foram analisadas um total de 107 amostras de água obtidas de diferentes localizações geográficas (**tabela 1**) e diferentes naturezas: água residual (R), água de consumo tratada (ACT), água de consumo não tratada (ACNT), água de processo (PRO), água de piscina (PIS), água mineral natural e de nascente (MNN) e água natural doce (ND).

Tabela 1: ↓ Distribuição geográfica das amostras de água estudadas.

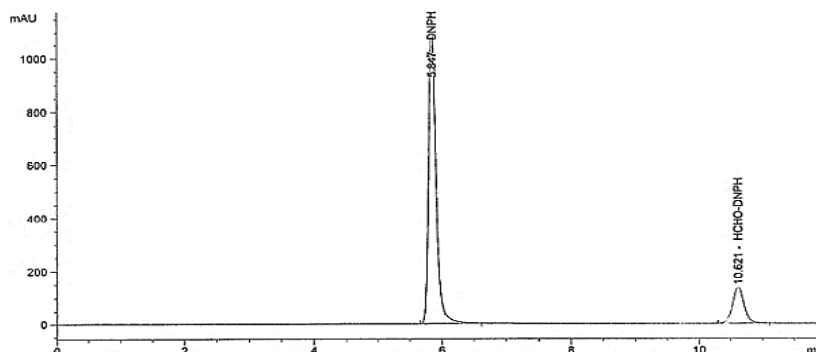
Distribuição de amostras estudadas	
Distrito	Conselho
Braga	Guimarães, Terras Bouro
Bragança	Vila Flor
Porto	V. N. Gaia
Aveiro	Albergaria-a-velha, Mealhada
Viseu	Tondela
Guarda	Gouveia
Coimbra	Arganil
Leira	Caldas da Rainha
Castelo Branco	Fundão
Santarém	Chamusca, Mação, Santarém
Lisboa	Amadora, Cascais, Lisboa, Loures, Mafra, Malveira, Sacavém, Sintra, V. F. Xira
Portalegre	Crato, Ponto de Sor, Portalegre
Setúbal	Almada, Grândola, Palmela, Sesimbra
Évora	Évora
Beja	Moura
Faro	Faro

_Resultados

A gama de trabalho situa-se entre 0,05 mg/L e 4 mg/L com um critério de linearidade correspondente a um coeficiente de correlação $r \geq 0,995$. O valor da incerteza expandida ($k=2$) calculado para um intervalo de confiança de 95% é de 14%.

A identificação do composto é feita através do tempo de retenção obtido na corrida cromatográfica. A **figura 3** representa um cromatograma típico em que o pico aos 5,847min correspondente ao reagente de derivatização, em excesso na reação, e o pico aos 10,621min corresponde ao composto derivatizado, cuja área é proporcional ao teor de formaldeído nas amostras.

Figura 3: ↓ Cromatograma obtido nas condições otimizadas para a metodologia de determinação do HCHO-DNPH derivatizado, por HPLC - UV ($\lambda=360\text{nm}$) para uma concentração de 4,0 mg/L de formaldeído, com um tempo de retenção (t_r) de 10,621min.



artigos breves_ n. 13

Os resultados obtidos revelam a presença de formaldeído em teores quantificáveis ($> 0,05$ mg/L) em 2 amostras, correspondendo uma a água de processo (unidade de tratamento de ar) com um teor de 0,087 mg/L e outra a água de piscina de utilização coletiva com um teor de 0,058 mg/L. Em 48 amostras foi detetada a presença deste composto, mas em teores não quantificáveis ($> 0,017$ mg/L $< 0,05$ mg/L).

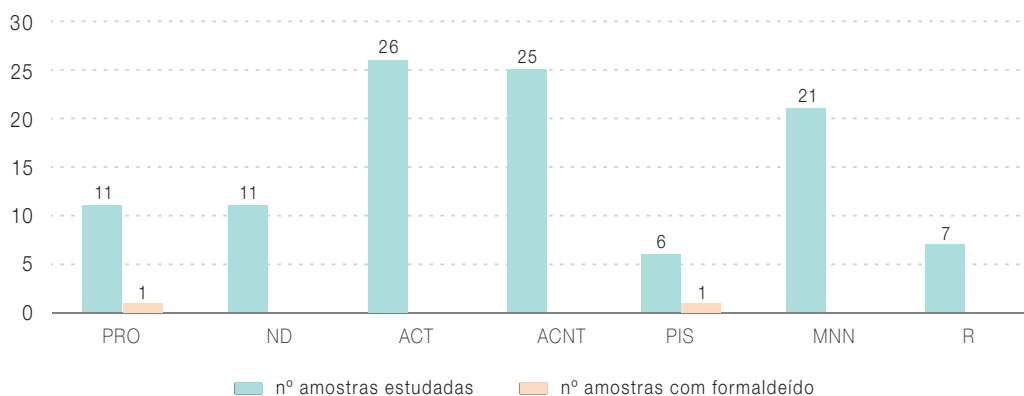
O gráfico 1 (a-b) traduzem a representação dos resultados obtidos.

Baseado no risco para a saúde a 4MS da *Umwelt Bundesant* recomenda uma concentração máxima tolerável de 0,75 mg/L e a Norma NSF/ANSI 60 de 2016 define uma concentração máxima admissível em água de 1 mg/L (6-7).

Considerando o valor indicado pela referida Norma, as duas situações encontradas com valores quantificáveis são consideradas aceitáveis. Assim sendo, estes resultados sugerem que seria conveniente alargar o trabalho de amostragem, dando eventualmente especial enfoque às águas de processo e piscina.

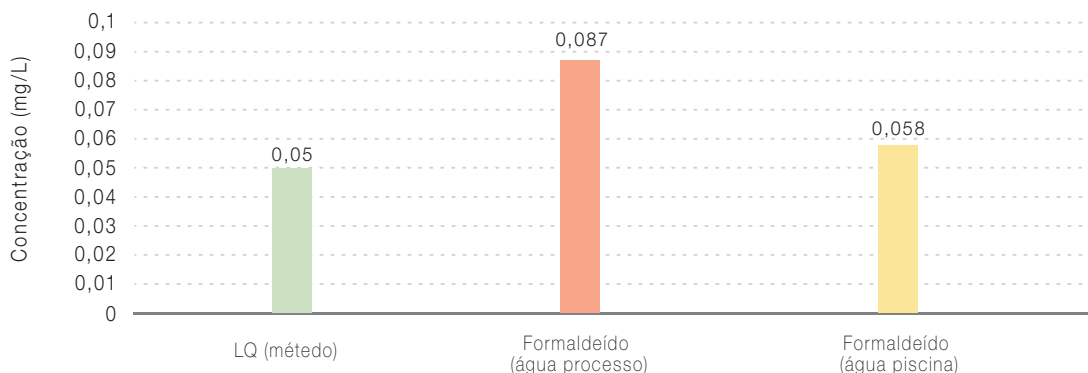
Gráfico 1 (a-b): Resultados da monitorização de formaldeído (HCHO) nas amostras de água estudadas, em função da quantidade e natureza das amostras.

A - Total de amostras analisadas, agrupadas pela natureza



B - Caso particular das amostras onde se encontrou formaldeído

(água de processo - Unidade de tratamento de ar, UTA e água de piscina - utilização coletiva)



De acordo com a Norma NSF/ANSI 60 - 2016, a concentração máxima admissível de formaldeído na água é 1mg/L.

_Conclusões

Face aos resultados obtidos para a amostragem estudada, podemos dizer que não foi encontrada evidência da presença regular desta substância na água. Contudo, esta ilação não exclui a possibilidade de eventual risco para a saúde pública, uma vez que se trata de um composto de uso mais ou menos generalizado.

Estando cientificamente comprovada a toxicidade do formaldeído, que o relaciona com ocorrências cancerígenas, considera-se pertinente a continuidade de estudos de monitorização, nomeadamente em amostras de piscinas, residuais e naturais doces, para avaliar o eventual risco de exposição a este contaminante orgânico nas águas.

Agradecimentos:

Os autores agradecem à equipa de amostragem: Carla Ferreira, Ana Elisabete Carvalho, Filipe Marques e João Sousa do Departamento de Saúde Ambiental da Unidade de Água e Solos (DSA-UAS) pela colaboração na recolha das amostras.

Referências bibliográficas:

- (1) World Health Organization. Formaldehyde in Drinking-water. In: Guidelines for drinking-water quality. Vol. 2, Health criteria and other supporting information : addendum, 2nd ed. Geneva: World Health Organization, 1996. <https://iris.who.int/handle/10665/63844>
- (2) APHA/AWWA/WEF. Standard methods for examination of water and wastewater. 21st ed. Washington, DC: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, 2005.
- (3) World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating first addendum, 4th ed + 1st add. Geneva: World Health Organization, 2017. <https://iris.who.int/handle/10665/254637>
- (4) Soman A, Qiu Y, Chan Li Q. HPLC-UV method development and validation for the determination of low level formaldehyde in a drug substance. J Chromatogr Sci. 2008 Jul;46(6):461-5. <https://doi.org/10.1093/chromsci/46.6.461>
- (5) Yilmaz B, Küçükoğlu K, Asci A, et al. Determination of Formaldehyde in human tissue through derivatization with 2,4-Dinitrophenylhydrazine by square wave polarography method. Int'l J Int J Adv Chem Eng & Biol Sci. 2016;3(1):168-173. <http://iicbe.org/upload/7650EAP616203.pdf>
- (6) 4MSI Joint Mangement Committee. 4MSI Common Approach on Organic Materials in contact with Drinking Water. 2nd rev. 2020. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5620/dokumente/common_approach_on_organic_materials_-_part_a_methodologies_for_testing_and_accepting_starting_substances_0.pdf
- (7) NSF International Standard/American National Standard. NSF/ANSI 60-2016: Drinking water treatment chemicals - health effects. https://d2evkimvhatqav.cloudfront.net/documents/NSF-ANSI_60_watemarked.pdf?v=1594929800