



## Determinação de chumbo, cromo, cobre, zinco e arsênio em solos e alimentos na avaliação das potenciais fontes de contaminação humana no Alto Vale do Ribeira

T. Lammoglia<sup>1</sup>, B.R. Figueiredo<sup>1</sup>, A.M. Sakuma<sup>2</sup>, M.L. Buzzo<sup>2</sup>, I.A. Okada<sup>2</sup> & C.S. Kira<sup>2</sup>

1 Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas. R. Jose Pandia Calogeras, 51, CEP 13084-970 (talita.lammoglia@ige.unicamp.br, berna@ige.unicamp.br)

2 Instituto Adolfo Lutz - São Paulo (alice@ial.gov.br).

**Abstract** During the last century several Pb-Zn-Ag ore deposits and a metal smelter (Plumbum Company) were active in the Upper Ribeira Valley. In the same area, previous research indicated a considerable number of inhabitants with elevated blood lead concentrations. Moreover, local soil was indicated as the primary factor of human exposition to lead. In this context, the present study was oriented to assess the concentration of lead, chromium, copper, zinc and arsenic in soils and edibles from Vila Mota (Adrianópolis – PR) and Bairro da Serra (Iporanga – SP). Edibles were analyzed by Atomic Absorption Spectrometry. Topsoil samples, collected from vegetable gardens, were analyzed by X-ray fluorescence spectroscopy for grain fraction below 180  $\mu\text{m}$ . The results are very impressive because 100% of the greens, vegetables and eggs from the Vila Mota village yielded lead concentrations exceeding the 0.5  $\text{mg.kg}^{-1}$  Pb limit established by Brazilian regulations. Lead concentrations up to 1540  $\text{mg.kg}^{-1}$  were found in soil, far exceeding the 180  $\text{mg.kg}^{-1}$  Pb threshold, which is considered the intervention value for agriculture use. Nevertheless, elevated concentrations of lead in edibles collected at the Serra mining district were not recorded in this study. The quality of edibles and soils were also tested for other trace elements such as Cr, Cu, Zn and As, but the results do not indicate that they are potentially hazardous to public health. Concerning the lead contamination at the Vila Mota village, the residents may exceed the maximum tolerable weekly dose of lead about 4 times per week solely through local food consumption based on the local diet. The whole situation for these families can be considered quite unbearable on a long term basis. Immediate environmental intervention is required in order to mitigate contamination effects and human exposure to lead.

**Palavras-chave:** metais pesados, arsênio, solos, alimentos, Vale do Ribeira.

**INTRODUÇÃO** O Vale do Ribeira se insere na faixa de Dobramentos Ribeira, a qual apresenta grande número de falhas que afetam o embasamento (Maciço Mediano de Joinville) e as seqüências metassedimentares e metavulcânicas (Faixa de Dobramentos Apiaí-São Roque) (Fleischer 1976, Moraes 1997).

Ao longo do século passado ocorreu importante atividade de mineração e refino de chumbo, zinco e prata no Alto Vale do Ribeira (SP-PR). A antiga Usina Plumbum (refino de metais), localizada em Adrianópolis-PR, funcionou por 50 anos e fechou suas portas em 1995; todavia ainda são observados passivos ambientais resultantes de sua atividade. Durante o período de beneficiamento e refino do chumbo estima-se que grande quantidade de particulados de chumbo foi emitida para a atmosfera comprometendo a qualidade dos solos nas adjacências da refinaria. Também foram produzidos resíduos sólidos, como escória de forno e rejeito, parte dos quais se encontrava exposta na área.

Paoliello *et al.* (2002) e Cunha (2003) pesquisaram a contaminação humana por chumbo na área de mineração e detectaram que parte da população de crianças avaliadas no estudo apresentavam níveis de

chumbo em sangue superiores a 10  $\mu\text{g/dL}$ , que é o limite para a manutenção da saúde das crianças, segundo o *Center of Disease Control & Prevention e a World Health Organization* (1995). Informações extraídas de questionários aplicados nessas pesquisas indicaram que as crianças que se alimentavam de verduras e frutas cultivadas nas suas casas apresentavam níveis de chumbo em sangue mais elevados que os que declararam não consumi-los. O contato com solo e poeira foi considerado a via principal de exposição dessas crianças.

Para complementar essas pesquisas, o presente estudo contemplou a determinação de concentrações de chumbo, cromo, cobre, zinco e arsênio em solos e alimentos com o objetivo de testar se os alimentos constituíam uma via de contaminação humana. A área de amostragem incluiu exclusivamente Vila Mota (Adrianópolis – PR), onde se localizava a antiga usina Plumbum, e o Bairro da Serra (Iporanga – SP), próximo à mina de Furnas.

O estudo desses metais pesados e do arsênio se coloca bastante relevante, uma vez que os mesmos podem causar sérios problemas de saúde caso haja contaminação da população. A contaminação por chumbo causa desde diarreia e anemia até



retardamento mental (WHO 1995, Paoliello *et al.* 2002). Cromo, cobre e zinco são necessários para o homem, porém em grandes quantidades são tóxicos, podendo causar desde problemas respiratórios, hepáticos, imunológicos até câncer (Pedrozo 2003, Silva 2003a, Silva 2003b). A contaminação por arsênio, dentre outros, deflagra câncer de pele e pulmões, lesão do sistema nervoso e falência dos rins (Figueiredo 2000).

**MATERIAIS E MÉTODOS** Foram realizados dois trabalhos de campo em estações diferentes, durante os quais foram coletadas 39 amostras de alimentos, sendo 23 verduras, 7 raízes, tubérculos e rizomas, 3 amostras com 5 ovos cada, 3 de grãos e 3 amostras de leite. Para cada horta ou local de amostragem de alimento, foram também coletadas amostras de solos superficiais (0-20 cm), totalizando 10 amostras de solos. As análises das hortaliças foram realizadas nos laboratórios da Seção de Equipamentos Especializados da Divisão de Bromatologia e Química do Instituto Adolfo Lutz em São Paulo. As amostras de alimentos foram preparadas para análise simulando o modo caseiro, ou seja, foram lavados com água corrente própria para consumo e homogeneizados.

Para determinação de chumbo, cromo, cobre e zinco o procedimento seguiu as normas da AOAC (1995). As amostras foram estudadas em triplicatas de 25 g em peso úmido. A matéria orgânica foi destruída por via seca. O chumbo, em especial, foi pré-concentrado por complexação com APDC (pirrolidina ditiocarbamato de amônio) e posteriormente extraído com MIBC (metil-isobutilcetona). A determinação do chumbo foi realizada por espectrometria de absorção atômica com chama em equipamento com corretor de background, utilizando nebulizador de pérola de impacto e lâmpada de cátodo oco. A determinação de cromo, cobre e zinco foi feita com espectrômetro de emissão atômica com plasma de argônio indutivamente acoplado.

A determinação de arsênio baseou-se em Leblanc & Jackson (1973). Após a homogeneização, as amostras foram pesadas em duplicatas de 10 g em peso úmido. Para cada amostra, seis gramas de celulose, três gramas de óxido de magnésio e três gramas de nitrato de magnésio foram adicionados. A matéria orgânica, tal como para os metais, foi destruída por via seca. Foi também adicionado ácido clorídrico, iodeto de potássio e ácido ascórbico para reduzir o AsV para AsIII nas amostras (Yamamoto *et al.* 1985). O arsênio foi determinado por Espectrometria de Absorção Atômica com injeção de fluxo e geração de hidretos.

As análises de solo foram realizadas nos laboratórios do Instituto de Geociências da

Universidade Estadual de Campinas. O procedimento analítico incluiu secagem do solo a temperatura ambiente, desagregação, peneiramento na fração granulométrica inferior a 180  $\mu\text{m}$ , homogeneização e quarteamento, moagem da fração grossa em moinho de bolas, perda ao fogo, preparação de pastilhas prensadas e análise química por fluorescência de raios X, em pastilhas prensadas, num espectrômetro do tipo sequencial (Potts 1992, Enzweiler 2004).

Os limites de quantificação em alimentos foram de 0,05  $\text{mg.kg}^{-1}$  para chumbo e 0,1  $\text{mg.kg}^{-1}$  para cromo, zinco, cobre e arsênio. O limite de quantificação em solos foi de 2  $\text{mg.kg}^{-1}$  para arsênio e chumbo; 1,5  $\text{mg.kg}^{-1}$  para cobre e zinco e 2,5  $\text{mg.kg}^{-1}$  para cromo.

**RESULTADOS Vila Mota (Adrianópolis –SP)** Os resultados mostram que a concentração de chumbo nos solos e alimentos excede substancialmente os valores recomendados. Os solos apresentaram concentrações entre 56 e 1.292  $\text{mg.kg}^{-1}$  Pb, ou seja, superam em até 76 vezes o valor de referência de qualidade da CETESB (2005); 100% e 80% das amostras de solo apresentaram concentração de chumbo acima do valor de referência de qualidade e de intervenção, respectivamente, recomendados pela CETESB (2005). Foram também observadas concentrações de chumbo em hortaliças entre 0,037 e 30,76  $\text{mg.kg}^{-1}$ , superiores ao valor recomendado pela Secretária da Vigilância Sanitária (Brasil 1990, Brasil 1998) em até 60 vezes.

As concentrações de cromo nas amostras de solo variam de 46 a 61  $\text{mg.kg}^{-1}$ , com 100% delas apresentando concentrações acima do valor de referência da CETESB (2005). As concentrações de cromo nos alimentos variaram de <2,5 a 0,92  $\text{mg.kg}^{-1}$ , com 50% das amostras exibindo concentrações acima do valor máximo indicado pela legislação (Brasil 1987).

A determinação de cobre, zinco e arsênio demonstrou que, apesar de considerável porcentagem das amostras de solo apresentar concentração acima dos valores de referência, nenhum dos alimentos amostrados apresentou concentração desses elementos acima do indicado pela legislação brasileira. Em solo, as concentrações de cobre variam de 25 a 120  $\text{mg.kg}^{-1}$ , as concentrações de zinco variam de 50 a 395  $\text{mg.kg}^{-1}$  e as concentrações de arsênio variam de <2 a 10,5  $\text{mg.kg}^{-1}$ .

**Bairro da Serra (Iporanga – SP)** As concentrações de chumbo em solo variaram de 39 a 1.520  $\text{mg.kg}^{-1}$ , de modo que 100% das amostras apresentaram concentrações de chumbo acima do valor de referência, todavia apenas uma amostra apresentou concentração acima do valor de intervenção



estabelecido pela CETESB (2005). A concentração de chumbo em alimentos variou de 0,02 a 2,09 mg.kg<sup>-1</sup>, com distribuição tal que apenas uma amostra apresenta concentração de chumbo acima do recomendado pela legislação (Brasil 1998).

A determinação de cromo em solos indicou valores entre 40 e 73 mg.kg<sup>-1</sup>, com 60% das amostras apresentando concentrações acima dos valores de referência de qualidade estabelecidos pela CETESB (2005), mas nenhuma apresentando concentração acima do valor de intervenção. As amostras de alimento apresentaram valores variando de <2,5 a 1,26 mg.kg<sup>-1</sup> de tal modo que 45% delas está acima do indicado pela legislação brasileira (Brasil 1987). Com relação ao cobre, zinco e arsênio, a despeito de 100% das amostras de solo apresentar concentração acima dos valores respectivos de referência, nenhuma amostra de alimento apresenta concentração acima do determinado pela legislação. Em solo, as concentrações de cobre variaram de 36 a 74 mg.kg<sup>-1</sup>; as concentrações de zinco variaram de 87 a 890 mg.kg<sup>-1</sup> e as concentrações de arsênio variaram de 7,3 a 21,0 mg.kg<sup>-1</sup>.

Um resumo dos resultados obtidos para ambas as áreas é mostrado na Tabela 1. As variações das concentrações de metais em várias espécies de alimentos em função dos teores de metais em solo encontram-se representadas na Fig. 1.

**Chumbo e cromo & hábitos alimentares** Sabendo-se que a média de consumo semanal de verduras e legumes, para a população brasileira, são, respectivamente, 660 e 750 gramas por semana (IBGE 1996) e tendo sido determinadas as concentrações de chumbo e cromo nos alimentos, calculou-se a quantidade de chumbo ou cromo que as pessoas podem estar ingerindo por semana na região. Levando-se em conta que a média de peso das pessoas adultas é de 70 kg, estima-se que em Vila Mota as pessoas estejam ingerindo 7,22 mg e 168 µg de chumbo e cromo, respectivamente, por semana. A ingestão semanal tolerável é de 0,025 mg e 1.440 mg para chumbo e cromo, respectivamente, por kilograma de peso corpóreo (Brasil 1989, FAO/WHO 2006).

Assim, observa-se que somente por meio do consumo das hortaliças cultivadas em suas próprias residências, os moradores de Vila Mota podem exceder em 4,12 vezes o máximo semanal recomendado para chumbo. Quanto ao cromo, apesar de alguns alimentos apresentarem concentração acima do recomendado pela legislação brasileira, a dose semanal não é excedida por intermédio do consumo dos mesmos. No bairro da Serra os máximos tolerados para chumbo e para cromo não são alcançados por

meio apenas do consumo das hortaliças cultivadas em suas hortas.

**CONSIDERAÇÕES FINAIS** Vila Mota (Adrianópolis-PR), onde a Plumbum estava localizada, apresenta resultados importantes de contaminação ambiental por chumbo. As condições humanas no bairro parecem insustentáveis em longo prazo, uma vez que os moradores, caso consumam vegetais cultivados em suas residências, podem estar ingerindo até 4,12 vezes mais chumbo que o máximo tolerável, sem se considerar exposição a outras fontes de chumbo. Além disso, face às altas concentrações de chumbo em solo, há risco potencial de efeito adverso à saúde humana, havendo necessidade de ação imediata na área e adoção de medidas visando à minimização das vias de exposição. Ainda em Vila Mota, a despeito de diversos alimentos apresentarem concentração de cromo acima do determinado pela legislação, os cálculos indicaram que as quantidades máximas recomendadas de cromo não são excedidas, ou seja, não há riscos para a população por meio do consumo desses alimentos. O consumo dos alimentos também não oferece riscos de contaminação por cobre, zinco ou arsênio. Quanto aos solos, no que se refere a todos os elementos estudados, observa-se alteração da qualidade natural dos mesmos, tal qual requer monitoramento periódico.

No Bairro da Serra a situação é menos preocupante. São também observados alimentos com concentração de chumbo e cromo acima do recomendado, mas os valores de ingestão semanais máximos tolerados não são excedidos com o consumo desses alimentos. Assim, quanto ao chumbo, cromo, cobre, zinco e arsênio, não há riscos de contaminação por intermédio da ingestão das hortaliças plantadas nas residências. Também no Bairro da Serra percebe-se alteração da qualidade natural dos solos para metais o que requer trabalhos de monitoramento periódico.

Avaliando-se a quantidade dos elementos determinados em solos e respectivos alimentos, percebeu-se que existe uma tendência geral de maior concentração dos elementos estudados em alimentos cultivados nos solos também com maiores concentrações. Essa tendência geral, no entanto, foi consideravelmente melhor observada para o chumbo e para alimentos específicos, como alfavaca (*Ocimum basilicum*) e manjerona (*Origanum majorana*). Não obstante, sabe-se que a absorção dos elementos pelas plantas depende não somente da quantidade dos elementos no solo, mas também de diversas características físico-químicas da planta e do solo, tal como descrito na literatura. Os fatores relevantes às plantas envolvem principalmente a espécie vegetal, capacidade de troca catiônica pelas raízes, transporte



intra-celular e efeito da rizoesfera. Quanto ao solo também são importantes o pH, capacidade de troca catiônica, quantidade de argila, matéria orgânica, clima, dentre outras propriedades.

Localidade	Quantidade de amostras		Metal	Amostras de alimento com concentração acima dos valores máximos estabelecidos pela	Amostras de solo com concentração acima do Valor de Referência de Qualidade da CETESB (2005)	Amostras de solo com concentração acima do Valor de Intervenção da CETESB
	Alimento	Solo				
Vila Mota	17	5	Chumbo	15	5	4
			Cromo	6	5	0
			Cobre	0	4	0
			Zinco	0	4	0
			Arsênio	0	1	0
Bairro da Serra	22	5	Chumbo	1	5	1
			Cromo	10	3	0
			Cobre	0	5	0
			Zinco	0	5	1
			Arsênio	0	5	0

Tabela 1. Quantidade de amostras de alimentos e solos com concentrações de metais superiores aos valores recomendados

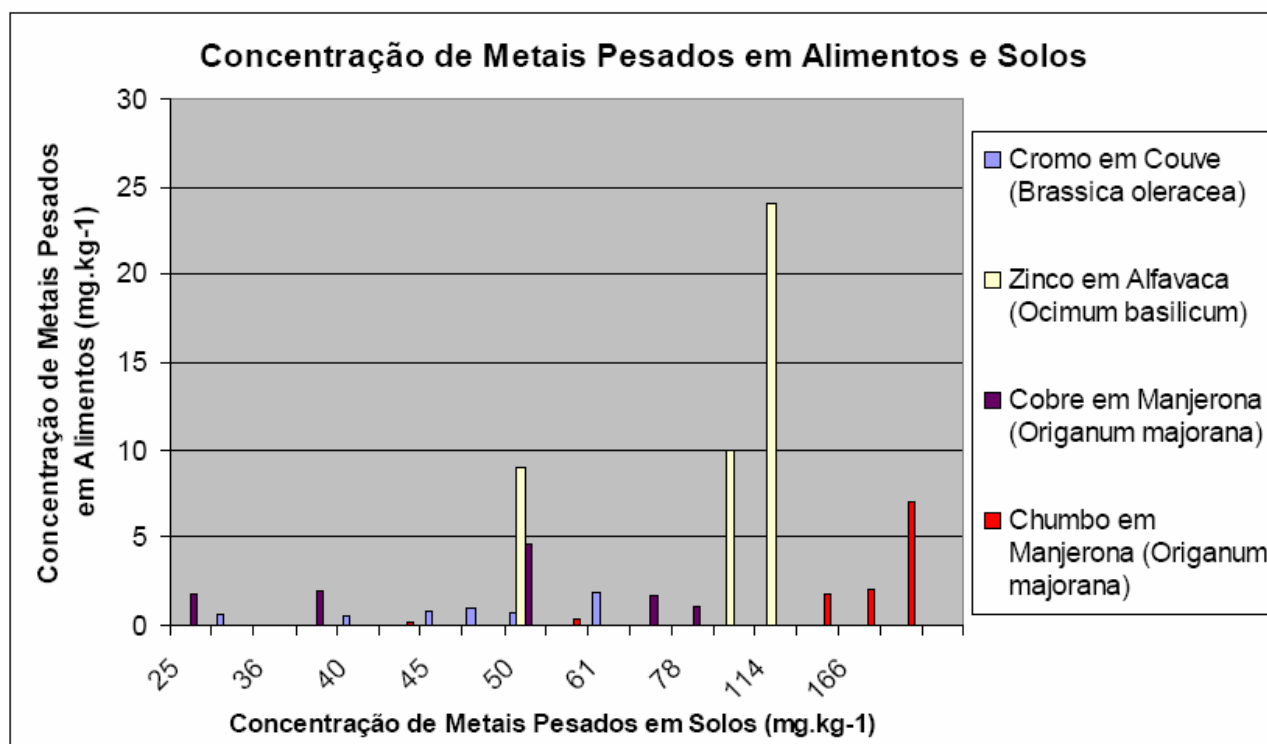


Figura 1. Concentração de metais em solos e em alimentos em Vila Mota e Bairro da Serra, Vale do Ribeira





## Referências

- ALLOWAY B.J. 2005. Bioavailability of Elements in Soil. In *Essential of Medical Geology*. Elsevier Academic Press, p. 348-372.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. 1995. *Official Methods of AOAC*. International Gaithersburg, Maryland, 16th ed, Chapter 9, p.16.
- BRASIL. 1965. Ministério da Agricultura. Secretaria de Vigilância Sanitária (Leis, Decretos, etc. Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos – DINAL) Decreto de lei nº 55871, de 26 de março de 1965.
- BRASIL. 1987. Ministério da Agricultura. Secretaria de Vigilância Sanitária (Leis, Decretos, etc. Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos – DINAL). Portaria nº 11, de 15 de maio de 1987.
- BRASIL. 1989. Ministério da Agricultura. Secretaria de Vigilância Sanitária (Leis, Decretos, etc. Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos – DINAL). Portaria nº 33, de 1989.
- BRASIL. 1990. Ministério da Agricultura. Secretaria de Vigilância Sanitária (Leis, Decretos, etc. Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos – DINAL) Portaria nº 16, de 15 de março de 1990.
- BRASIL. 1998. Ministério da Agricultura. Secretaria de Vigilância Sanitária (Leis, Decretos, etc. Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos – DINAL -) Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 24 de agosto de 1998.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2005. Decisão de Diretoria no195-2005- E, de 23 de novembro de 2005
- CASARINI D.C.P., DIAS C.L. LEMOS M.M.G. 2001. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. CETESB, São Paulo, Brasil, 232 p.
- CUNHA F.G. 2003. *Contaminação Humana e Ambiental por Chumbo no Vale do Ribeira, nos Estados de São Paulo e Paraná, Brasil*. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.
- ENZWEILER J. & VENDEMIATTO M. A. 2004. Analysis of Sediments and Soil by X-Ray Fluorescence Spectrometry Using Matrix Corrections Based on Fundamental Parameters. *Geostandards and Geoanalytical Research*. **28** (1):103-112.
- FAO/WHO (Food and Agriculture Organization of the United Nations/ World Health Organization). 2006. Codex Alimentarius Commission. General Standards For Contaminants and Toxins in Food.
- FIGUEIREDO B.R. 2000. *Minérios e o Ambiente*. Ed. da Unicamp. Campinas, SP. 401p.
- FLEISCHER R. 1976. A pesquisa de chumbo no Brasil. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 29, 1976, Ouro Preto. *Anais...* Ouro Preto: SBG, v.1, p.19-32.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 1996. Pesquisa de Orçamento Familiar. Disponível em: Banco de Dados Agregados - SIDRA: <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/listabl.asp?c=417&z=t&o=16> Acessado em Fevereiro de 2006.
- LEBLANC J.P. E JACKSON A.L. 1973. Dry Ashing Technique for Determination of Arsenic in Marine Fish. *Journal of the AOAC*. **56**(2):383 – 386.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1992. Trace Elements in Soils and Plants. 2 ed. Florida: CRC Press, Boca Raton, 315 p.
- MORAES R.P. 1997. *Transporte de Chumbo e Metais Associados no rio Ribeira de Iguape*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.
- PAOLIELO M.M.B., CAPITANI E.M., CUNHA F.G., MATSUO T., CARVALHO M.F., SAKUMA A. & FIGUEIREDO B.R. 2002. Exposure of children to lead and cadmium from a mining area of Brazil, *Environmental Research*, Section A **88**:120-128.
- PEDROZO M.F.M. 2003. Cobre. In AZEVEDO F.A. & CHASIN A.A.M. (eds) *Metais: Gerenciamento de Toxicidade*. São Paulo-SP pp. 143-186.
- POTTS P. J. 1992. A. *Handbook of Silicate Rock Analysis*. 2 ed. London, Glasgow. 70p.
- SILVA C.S. 2003a. Cromo. In AZEVEDO F.A. & CHASIN A.A.M. (eds) *Metais: Gerenciamento de Toxicidade*. São Paulo-SP pp. 35-65.
- SILVA E.S. 2003b. Zinco. In AZEVEDO F.A. & CHASIN A.A.M. (eds) *Metais: Gerenciamento de Toxicidade*. São Paulo-SP pp. 187-201.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. 1995. Inorganic Lead. Geneva: IPCS – International Programmer on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 165, 300 p.
- YAMAMOTO M., YASUDA M., YAMAMOTO Y. 1985. Hydride-generation atomic absorption spectrometry coupled with flow injection analysis. *Anal. Chem.*, **57**: 1382-1385.