

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS

FERNANDA MESQUITA ROESE

METAIS EM ÁGUA, SOLO E HORTALIÇAS PRODUZIDAS NA
REGIÃO URBANA DO MUNICÍPIO DE
CAMPO GRANDE, MS

CAMPO GRANDE
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS

FERNANDA MESQUITA ROESE

**METAIS EM ÁGUA, SOLO E HORTALIÇAS PRODUZIDAS
NA REGIÃO URBANA DO MUNICÍPIO DE
CAMPO GRANDE, MS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Carlos Nobuyoshi Ide

Aprovada em:

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Nobuyoshi Ide
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Profa. Dra. Maria Lúcia Ribeiro
UFMS

Profa. Dra. Marcia Helena de Rizzo da Matta
UFMS

Campo Grande, MS
2008

AGRADECIMENTOS

À Deus, detentor de todo conhecimento, por iluminar sempre o meu caminho.

Ao Professor Carlos Nobuyoshi Ide, pela excelente orientação, por ter me dado a oportunidade de desenvolver este trabalho, pelo apoio e pela confiança desde o início.

À Professora Maria Lúcia Ribeiro, pela fundamental contribuição para a conclusão desse projeto, pela atenção dispensada, pela compreensão e amizade.

Ao meu marido, Peu, companheiro de todas as horas e responsável pelos melhores momentos da minha vida, por seu amor e compreensão.

Aos meus pais, Léia e Roberto, e minhas irmãs, Andréa e Fabiana, sempre presentes em minha vida, pela base que me deram, pelo amor e apoio incondicional de sempre.

Aos meus avós e todos familiares, pela constante presença e incentivo, pelas orações e amor que sempre me dedicaram.

À minha tia Leila, tradutora profissional, pelas colaborações com as traduções e ao meu primo Marcel, pela assistência nos problemas referentes à informática.

À amiga Aline S. Gianini, pela amizade verdadeira, por estar sempre me incentivando e sempre pronta a ajudar.

A todos os professores do PGTA/UFMS, pelos conhecimentos compartilhados e disponibilidade em colaborar.

Aos funcionários do DHT/UFMS, pelo auxílio durante o curso.

Aos colegas do mestrado, em especial à minha amiga Marcelly, pela parceria desde o início, na realização dos trabalhos, nas reuniões do projeto, nas coletas e pelas caronas.

Ao LAQUA/UFMS: José Luiz, Cristina, Maria José, Eliane, Dagmar, Cida e todos graduandos, mestrandos e funcionários que estão sempre por lá, pela disposição em ajudar sempre e, principalmente, pela amizade.

Ao Marcelo Campos, pela experiência compartilhada no laboratório, pela indispensável ajuda nas coletas e nas análises, pela paciência e amizade.

Ao Fernando Guedes, pela contribuição fundamental nos trabalhos de campo e incansável colaboração nas coletas.

Aos acadêmicos Manoel Lucas e Jorge Cassanelli pela colaboração e assistência no laboratório e na adaptação dos mapas, respectivamente.

À Professora Marcia Helena Rizzo da Matta, sempre pronta a nos ajudar nos momentos de dúvidas, pelo carinho e amizade.

Aos colegas do DQI, Émerson, Maxwell, João Batista e ao técnico Luiz Leonardo, pelas contribuições nos trabalhos analíticos.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela bolsa de estudo concedida e financiamento do projeto.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho e alguém que, porventura, tenha me esquecido, muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	ix
RESUMO.....	x
ABSTRACT	xi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Perfil da Agricultura no Brasil e no Mato Grosso do Sul	5
3.2 Contaminação por Metais	7
3.3 Metais em Hortaliças	11
3.4 Os Metais em Estudo e Suas Características	13
3.4.1 Cádmio.....	13
3.4.2 Chumbo.....	14
3.4.3 Cobre.....	17
3.4.4 Cromo	19
3.4.5 Ferro.....	21
3.4.6 Manganês	24
3.4.7 Níquel	27
3.4.8 Zinco	28
3.5 Legislação Pertinente	30
3.6 Métodos de Determinação de Metais.....	34
4 METODOLOGIA.....	35
4.1 Descrição da Área de Estudo	35
4.2 Amostragem	35
4.2.1 Água.....	37
4.2.2 Hortaliças.....	40
4.2.3 Solos	42

4.3	Digestão das Amostras	42
4.4	Análises	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Água	44
5.1.1	Cádmio	47
5.1.2	Chumbo	48
5.1.3	Cobre	49
5.1.4	Cromo	51
5.1.5	Ferro	51
5.1.6	Manganês	53
5.1.7	Níquel	54
5.1.8	Zinco	56
5.2	Hortaliças	57
5.3	Solos	59
5.3.1	Cádmio	61
5.3.2	Chumbo	62
5.3.3	Cobre	63
5.3.4	Cromo	65
5.3.5	Níquel	66
5.3.6	Zinco	67
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	69
6.1	Conclusões	69
6.2	Recomendações	70
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.1 – Carta de drenagem de Campo Grande indicando as Bacias de estudo.	36
FIGURA 4.2 – Imagens dos Córregos Bandeira (a) e Segredo (b).	37
FIGURA 4.3 – Tanques utilizados para pré-lavagem de verduras.	37
FIGURA 4.4 – Imagem de satélite da localização dos pontos de amostragem de água na Bacia do Córrego Bandeira.	38
FIGURA 4.5 – Imagem de satélite da localização dos pontos de amostragem de água na Bacia do Córrego Segredo.	39
FIGURA 4.6 – Imagem de satélite da localização dos pontos de amostragem nas hortas da Bacia do Córrego Bandeira.	40
FIGURA 4.7 – Imagem de satélite da localização dos pontos de amostragem nas hortas da Bacia do Córrego Segredo.	41
FIGURA 5.1 – Concentrações de Cd em águas da Bacia do Córrego Bandeira.	47
FIGURA 5.2 – Concentrações de Cd em águas da Bacia do Córrego Segredo.	47
FIGURA 5.3 – Concentrações de Pb em águas da Bacia do Córrego Bandeira.	48
FIGURA 5.4 – Concentrações de Pb em águas da Bacia do Córrego Segredo.	49
FIGURA 5.5 – Concentrações de Cu em águas da Bacia do Córrego Bandeira.	49
FIGURA 5.6 – Concentrações de Cu em águas da Bacia do Córrego Segredo.	50
FIGURA 5.7 – Concentrações de Cr em águas da Bacia do Córrego Segredo.	51
FIGURA 5.8 – Concentrações de Fe em águas da Bacia do Córrego Bandeira.	52
FIGURA 5.9 – Concentrações de Fe em águas da Bacia do Córrego Segredo.	52
FIGURA 5.10 – Concentrações de Mn em águas da Bacia do Córrego Bandeira.	53
FIGURA 5.11 – Concentrações de Mn em águas da Bacia do Córrego Segredo.	54
FIGURA 5.12 – Concentrações de Ni em águas da Bacia do Córrego Bandeira.	55
FIGURA 5.13 – Concentrações de Ni em águas da Bacia do Córrego Segredo.	55
FIGURA 5.14 – Concentrações de Zn em águas da Bacia do Córrego Bandeira.	56
FIGURA 5.15 – Concentrações de Zn em águas da Bacia do Córrego Segredo.	56
FIGURA 5.16 – Concentrações de Cd em solos de hortas da Bacia do Córrego Bandeira.	61
FIGURA 5.17 – Concentrações de Cd em solos de hortas da Bacia do Córrego Segredo.	62
FIGURA 5.18 – Concentrações de Pb em solos de hortas da Bacia do Córrego Bandeira.	62
FIGURA 5.19 – Concentrações de Pb em solos de hortas da Bacia do Córrego Segredo.	63

FIGURA 5.20 – Concentrações de Cu em solos de hortas da Bacia do Córrego Bandeira.	64
FIGURA 5.21 – Concentrações de Cu em solos de hortas da Bacia do Córrego Segredo.	64
FIGURA 5.22 – Concentrações de Cr em solos de hortas da Bacia do Córrego Bandeira.	65
FIGURA 5.23 – Concentrações de Cr em solos de hortas da Bacia do Córrego Segredo.	65
FIGURA 5.24 – Concentrações de Ni em solos de hortas da Bacia do Córrego Bandeira.	66
FIGURA 5.25 – Concentrações de Ni em solos de hortas da Bacia do Córrego Segredo.	67
FIGURA 5.26 – Concentrações de Zn em solos de hortas da Bacia do Córrego Bandeira.	67
FIGURA 5.27 – Concentrações de Zn em solos de hortas da Bacia do Córrego Segredo.	68

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Concentrações de metais em córregos de Campo Grande, MS.	09
TABELA 3.2 – Teores de metais pesados em solos brasileiros.	10
TABELA 3.3 – Classificação das águas doces, conforme seus usos, segundo Resolução CONAMA N° 357/05.	31
TABELA 3.4 – Limites de concentração de metais para as classes estabelecidas no enquadramento da Resolução CONAMA N° 357/05.	32
TABELA 3.5 – Valores orientadores para metais em solos no Estado de São Paulo.	33
TABELA 3.6 – Limite Máximo de Tolerância (LMT) para alguns metais em alimentos.	33
TABELA 4.1 – Descrição dos pontos de amostragem de água na Bacia do Córrego Bandeira e suas coordenadas geográficas.	38
TABELA 4.2 – Descrição dos pontos de amostragem de água na Bacia do Córrego Segredo e suas coordenadas geográficas.	39
TABELA 4.3 – Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem de solo e verdura.	41
TABELA 5.1 – Resultados das análises de metais em águas do Córrego Bandeira.	45
TABELA 5.2 – Resultados das análises de metais em águas do Córrego Segredo.	46
TABELA 5.3 – Resultados das análises de metais em hortaliças de Hortas nas proximidades dos Córregos Bandeira e Segredo.	58
TABELA 5.4 – Resultados das análises de metais em solos de Hortas nas proximidades do Córrego Bandeira.	59
TABELA 5.5 – Resultados das análises de metais em solos de Hortas nas proximidades do Córrego Segredo.	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRACEN	Associação Brasileira de Centrais de Abastecimento
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
CEASA	Central de Abastecimento
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
Cr	Cromo
Cu	Cobre
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
Fe	Ferro
FLV	Frutas, Legumes e Verduras
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
K	Potássio
LAQUA	Laboratório de Qualidade Ambiental
LMR	Limite Máximo de Resíduo
LMT	Limite Máximo de Tolerância
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
MS	Mato Grosso do Sul
MMT	Metilenopentadienil Manganês Tricarbonil
N	Nitrogênio
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
pH	Potencial Hidrogeniônico
UFMS	Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
VI	Valor de Interferência
VP	Valor de Prevenção
VR	Valor de Referência
VRQ	Valor de Referência de Qualidade
Zn	Zinco

RESUMO

ROESE, F. M. (2008). *Metais em água, solo e hortaliças produzidas na região urbana de Campo Grande, MS. Campo Grande, 2008. 86 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil.*

Para atender a demanda por alimentos de um mercado consumidor que exige qualidade e quantidade, o crescimento da agricultura e da indústria alimentícia tem ocorrido sem grandes cuidados e baseado no uso de insumos agrícolas para garantir a produção. Com estes objetivos, diferentes fertilizantes, pesticidas e preservativos são frequentemente utilizados, apesar do pouco conhecimento dos seus efeitos sobre o meio ambiente e a saúde de produtores e consumidores. O uso massivo e inadequado desses compostos pode levar a graves riscos de contaminação. O monitoramento de resíduos contaminantes em solos, alimentos e em corpos de água auxilia na avaliação do potencial de risco destes produtos à saúde do consumidor e do produtor e a preservação dos recursos naturais. Este estudo avaliou a qualidade das águas dos Córregos Bandeira e Segredo, no município de Campo Grande, MS, quanto à presença de metais. Foi analisada também a concentração dos mesmos metais em amostras de solos de áreas produtoras da região e em hortaliças cultivadas neste solo. Foi determinada a concentração de oito metais: Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Níquel (Ni) e Zinco (Zn). A quantificação dos metais foi feita por Espectrometria de Absorção Atômica, seguindo metodologias recomendadas pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (21^a ed.) e pelo Ministério da Saúde. Foi verificada a alteração da qualidade das águas, com altos níveis detectados de Cd, Pb, Cu e Fe em muitos dos pontos amostrados nas duas bacias. Altos teores de Cu e Ni foram encontrados nos solos utilizados para o cultivo de hortaliças. Não foram detectadas altas concentrações dos metais nas amostras de verduras analisadas.

Palavras-Chave: poluição das águas, solo, hortaliças, Córrego Bandeira, Córrego Segredo.

ABSTRACT

ROESE, F. M. (2008). *Metals in water, soil and vegetables produced in the urban region of Campo Grande, MS. Campo Grande, 2008. 86 p. Dissertation (Master's degree) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brazil.*

To serve up the demand for foods of a consuming market, that demands quality and quantity, the growth of agriculture and the nourishing industry has occurred without great cares, and based in the use of agricultural input to guarantee the production. With these objectives, different fertilizers, pesticides and preservatives are frequently used, although the little knowledge of its effect on the environment and the health of producers and consumers. The massive and inadequate use of these composites can take the serious risks of contamination. The observing of contaminating residues in soil, foods and in water bodies assists in the evaluation of the potential of risk of these products to the health of the consumer and the producer and the preservation of the natural resources. This study evaluated the quality of waters of streams Bandeira and Segredo, in the city of Campo Grande, MS, concerning to the metal presence. The concentration of same metals in ground samples of producing areas of the region and in vegetables cultivated in this ground was also analyzed. The concentration of eight metals was determined: Cadmium (Cd), Lead (Pb), Copper(Cu), Chromium (Cr), Iron (Faith), Manganese (Mn), Nickel (Ni) and Zinc (Zn). The quantification of metals was made by Spectrometry of Atomic Absorption, following methodologies recommended for Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (21st ed.) and for the Health department. The alteration of the quality of waters was verified, with high levels detected of Cd, Pb, Cu and Fe in many of the points showed in the two basins. High contents of Cu and Ni had been found in grounds used for the culture of vegetables. High concentrations of metals in the analyzed vegetable samples had not been detected.

Keywords: pollution of waters, soil, vegetables, Stream Bandeira, Stream Segredo.

1 INTRODUÇÃO

Tem-se observado, ao longo dos anos, que o mau uso dos recursos naturais tem levado ao aparecimento de diferentes tipos de resíduos em diferentes compartimentos do meio ambiente (água, solo e ar) e em produtos alimentícios. Diante desse fato e da periculosidade que certos resíduos podem apresentar à saúde humana e à manutenção da biodiversidade há hoje uma necessidade urgente de se intensificarem estudos que possibilitem um monitoramento eficiente de possíveis contaminações do ambiente. Tais estudos são fundamentais para que se estabeleçam estratégias visando à redução dos riscos de contaminação e à recuperação de danos já estabelecidos.

Considerando condições ecológicas locais e habitat, cabe destacar que as condições urbanas são favoráveis para produção intensiva de alimentos perecíveis (frutas, legumes, verduras, etc.). Estes alimentos, ricos em nutrientes essenciais, contribuem para o abastecimento alimentar de sociedades. Além das iniciativas de comercialização, destaca-se que a agricultura urbana deve, também, ser entendida como sendo crucial para a subsistência das pessoas da área.

Para garantir a alimentação de um povo é necessário fazer com que os alimentos cheguem à mesa desses indivíduos em quantidade suficiente e sejam seguros sanitariamente. Com isso, atores de toda a cadeia produtiva, bem como os envolvidos no ambiente institucional, tais como as autoridades locais, instituições governamentais, pesquisadores, deveriam, em conjunto, promover estratégias que pudessem diminuir o risco de contaminação humana e ambiental e a propagação de doenças associadas a plantios irregulares. Para tanto, ensinamentos de métodos de cultivos adequados, campanhas sobre melhores modos de preparo e ensinamentos quanto ao acondicionamento dos alimentos deveriam ser promovidos junto aos produtores e consumidores finais.

Acredita-se que a realização do monitoramento da qualidade da água e do solo utilizados nas plantações de hortaliças pode ser a partida no processo de buscas por melhorias desses produtos e garantia de um padrão de qualidade. Entende-se como monitoramento desses recursos o esforço em obter informações quantitativas e qualitativas das características físicas, químicas e biológicas da água e do solo, através de amostragem estatística. O tipo de informação procurada depende dos objetivos do monitoramento e variam, desde a detecção de violações dos padrões de qualidade, até a determinação de suas tendências temporais. Em

resposta a isso, estão sendo formuladas estratégias inovadoras para produção de alimentos em áreas urbanas e periurbanas, associadas com cidades e regiões metropolitanas. Frequentemente, estas estratégias de produção são iniciadas sem análises suficientes dos recursos e oportunidades disponíveis, para sustentar atividades agrícolas em uma determinada área urbana.

O monitoramento de resíduos de metais em compartimentos ambientais e em alimentos auxilia na avaliação do potencial de risco destes produtos à saúde e ao meio ambiente. Neste trabalho foram pesquisados oito diferentes metais, Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Níquel (Ni) e Zinco (Zn), em amostras de água, solos e hortaliças de duas regiões produtoras da cidade de Campo Grande, MS. Dentre esses metais, alguns (como o ferro e o zinco) são benéficos e até essenciais para as plantas e a saúde humana em determinadas concentrações e outros (como cádmio e chumbo) podem causar poluição ambiental em função da toxicidade, mesmo em pequenas concentrações.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar amostras de água, solo e hortaliças produzidas na região urbana de Campo Grande, MS, ao redor dos córregos Bandeira e Segredo, em relação à presença dos metais: Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn.

2.2 Objetivos Específicos

- Comparar os níveis de resíduos de metais encontrados nas amostras de água, solo e hortaliças com os respectivos LMRs (Limites Máximos de Resíduos) estabelecidos pelas legislações específicas.
- Propor ações de melhoria de qualidade e do monitoramento dos recursos hídricos e produção de hortaliças na área urbana de Campo Grande.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presença de contaminantes em água e alimentos é um assunto que vem crescendo cada vez mais, juntamente com as exigências por alimentos seguros. O consumidor que antes baseava sua compra em aspectos de variedade, fixação de preços e valor da marca tem adotado um comportamento diferente, avaliando as características intrínsecas como a qualidade dos produtos, valor nutritivo e aspectos ambientais. Informações adicionais contidas nas embalagens também são consideradas atributos importantes para o consumidor na escolha da mercadoria (Benites & Oliveira, 2004).

O monitoramento de resíduos tóxicos em frutas e vegetais é essencial para proteger consumidores, obter dados para avaliação de risco, verificar conformidade para boas práticas agrícolas e garantir as atividades de comércio. Boa prática agrícola pode ser entendida como o emprego correto e eficaz de agrotóxicos, fertilizantes e água de irrigação, considerados os possíveis riscos toxicológicos envolvidos em sua aplicação, de modo que os resíduos sejam os menores possíveis e toxicologicamente aceitáveis.

O problema também deve ser visto como uma questão econômica. A agricultura e as indústrias alimentícias beneficiam-se do contínuo desenvolvimento de químicos que aumentam o rendimento e o tempo de vida dos vegetais e frutas. Com o objetivo de aumentar os lucros, diferentes fertilizantes, pesticidas e preservativos são freqüentemente utilizados. O uso massivo desses compostos e o pouco conhecimento dos seus efeitos secundários em humanos conduzem a novos riscos à saúde dos consumidores.

Ainda sobre iniciativas de comercialização, acredita-se que pequenos horticultores fazem de suas plantações domésticas fonte de renda do domicílio ou uma renda complementar. É provável que muitas dessas produções urbanas sejam administradas por mulheres que buscam a melhoria da qualidade de vida da família e da vida social, em áreas urbanas. Entretanto, buscando aumentar as vendas, famílias migram para áreas de maior concentração populacional, áreas urbanas, onde acabam cultivando, consumindo e comercializando produtos sem nenhuma instrução ou conhecimento a respeito dos riscos à saúde ocasionados por produções realizadas em locais indevidos.

Inúmeros benefícios podem ser destacados quanto à atividade da agricultura urbana voltados à saúde humana. Realizações de práticas alimentares mais nutritivas, além da redução da fome e da pobreza podem ser apontadas como os principais benefícios. Entretanto,

irregularidades de produção, como a realização de irrigação com águas contaminadas por esgotos, poluição do ar e uso de solos contaminados, podem causar riscos à saúde devido ao surgimento de organismos patogênicos e substâncias tóxicas nos produtos que serão disponibilizados para consumo.

A poluição das águas é um problema crescente, principalmente nos grandes centros urbanos. Pode-se notar que vários são os problemas em diversos corpos d'água do Brasil, destacando-se como principais a eutrofização, o acúmulo de materiais tóxicos (como metais e agrotóxicos), o acúmulo de sedimentos e a acidificação. Estudos realizados por Dias (2005) mostrou que a maioria dos cursos de água urbana de Campo Grande, MS, está contaminada por esgotos sanitários e industriais e apresentam altos níveis de coliformes termotolerantes, desde a sua nascente. Também foram encontrados metais, fenóis e outros poluentes, que remetem o enquadramento dessas águas às classes 3 e 4, segundo a Resolução CONAMA Nº 357/05. Em Campo Grande existe uma grande preocupação das autoridades competentes e pesquisadores, pois é sabido que essas águas, quando utilizadas para irrigação de hortaliças de ciclo curto podem representar riscos para o produtor e consumidores em geral.

3.1 Perfil da Agricultura no Brasil e no Mato Grosso do Sul

Os hábitos de produzir e consumir hortaliças no Brasil foram introduzidos pelos portugueses na época da colonização e foram intensificados, posteriormente, por correntes imigratórias européias e asiáticas. Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul adquiriram notoriedade no cultivo desses alimentos (Makishima, 2000).

O uso e a ocupação do solo e os recursos terrestres e hídricos estão exigindo cada vez mais um planejamento adequado, sob o ponto de vista multidisciplinar para o desenvolvimento de uma bacia hidrográfica e da população nela inserida. O meio ambiente sofre impactos com os possíveis despejos domésticos e industriais, de cargas de pesticidas de uso agrícola e controle de pragas, e de depósito de resíduos sólidos nos centros urbanos (Dias, 2005). No Brasil, o cenário atual é caracterizado pela progressiva contaminação das águas superficiais e subterrâneas devido às deficiências de infra-estrutura dos serviços de esgotamento sanitário (IBGE, 2000).

Ações de conscientização quanto aos efeitos nocivos de más condutas em produções agrícolas devem ser incitadas em todo o Brasil. Entre os motivos mais evidentes, além dos cuidados com a saúde humana, deve-se ressaltar o potencial produtivo brasileiro desses alimentos. Segundo Pessoa *et al.* (2002), atreladas ao setor hortifruti, as 26 CEASAS

(Centrais de Abastecimento), então filiadas à Associação Brasileira de Centrais de Abastecimento (ABRACEN), movimentaram na época mais de 12 milhões de toneladas/ano, gerando mais de 7 bilhões de reais, empregando cerca de 100 mil funcionários diretos. Toda essa produção provinha de 50 mil produtores, sendo distribuída por cerca de 20 mil empresas atacadistas. Para incrementar o potencial dos produtos, a ABRACEN realizou em 2000, em Foz do Iguaçu, PR, um evento que anunciou a adesão do Brasil à União Mundial de Mercados Maioristas (UMMM), entidade internacional que representa 135 mercados atacadistas de 31 países em todo o mundo. Entretanto, a grande oportunidade comercial do País só será alcançada mediante a obtenção de padrões de qualidade de todos os produtos oferecidos.

O Estado de Mato Grosso do Sul tem sua economia voltada basicamente para a agropecuária e a ocupação das áreas naturais - o Cerrado, vegetação dominante - é de grande parte destinada a pastagens e áreas cultivadas, principalmente por culturas de soja, arroz e milho. Essa ocupação se fez de forma diferenciada, em relação ao tempo e às áreas do Estado. Até a década de 1980 o uso do solo em áreas naturais, era destinada para atividades pecuárias, ocupando boa parte do Cerrado, mas, ultimamente, áreas naturais foram substituídas por imensas áreas de cultivo de grãos. Em Campo Grande, por se tratar de um centro urbano e estar inserida numa região de ocupação agropecuária, sua ocupação é basicamente de áreas comerciais e possui poucas indústrias instaladas na cidade.

Com uma área de 8.096 km², Campo Grande possui mais de dezesseis córregos que banham a cidade, sendo que a maioria deságua no principal corpo receptor, o Anhanduizinho. Com o crescente número da população nos últimos dez anos, estimada em 724.524 habitantes (IBGE, 2007), torna-se cada vez mais preocupante a qualidade das águas superficiais que recebem a carga de deflúvio superficial urbano, industrial e dos mananciais que são utilizados para captação e distribuição ao abastecimento público.

A demanda de frutas, legumes e verduras (FLV) no Estado de Mato Grosso do Sul alcança mensalmente cerca de 8.000 toneladas, conforme dados coletados na Central de Abastecimento de Mato Grosso do Sul (CEASA/MS), mas a produção interna não ultrapassa 25% desta capacidade. Grande parte desse percentual refere-se ao cultivo de hortaliças, que devido a sua alta perecibilidade, faz-se necessário ser produzida próxima do consumidor final. Portanto, o fornecimento de FLV no Estado é feito, em grande parte, por produtores e fornecedores de outras unidades da federação, principalmente de São Paulo e Paraná. Os supermercados, como grandes distribuidores de FLV, aumentam ainda mais estas estatísticas, devido ao grande fluxo de produtos trazidos de outros Estados diretamente para suas lojas (Silva & Santos, 2006).

Silva & Santos (2006) ainda dizem que a distribuição de legumes e verduras em Campo Grande/MS é realizada por atacadistas permissionários da CEASA/MS, agentes e varejistas. Estes produtos são vendidos diretamente para os consumidores finais por meio de varejistas tradicionais, como os feirantes, os sacolões e os restaurantes.

As hortaliças representam aproximadamente 55% do total de hortifrutis comercializados na Ceasa/MS. Campo Grande é o município do Estado que tem a maior capacidade de produção, cerca de 6% do total produzido pelo Estado (30%). O clima não permite o cultivo de certas hortaliças durante o ano todo, gerando safras de produtos danificados e de baixa qualidade, o que ocasiona grandes perdas para o produtor (Silva & Santos, 2006).

3.2 Contaminação por Metais

Vários são os compostos indicadores de contaminação ambiental, podem ser orgânicos, como inseticidas e herbicidas, ou inorgânicos, como elementos metálicos, comumente designados de metais pesados. Muitas são as preocupações em relação à poluição por metais, principalmente porque tendem a acumular no ambiente, de entrarem em várias rotas geoquímicas e biogeoquímicas, atingindo àqueles que mais estão expostos, ou, de forma indireta, de serem levados tão longe dos locais de onde tiveram origem. Esta contaminação tem, sobretudo, as seguintes origens (Saraiva, 2007):

- Municipal e industrial: aterros, lançamentos de esgotos e efluentes, deposição de lamas de depuração em zonas agrícolas, condutos e valas de transporte, etc.;
- Agrícola: aplicação de fertilizantes e pesticidas, em especial;
- Outra: mineração, deposição atmosférica, queimas, etc.

O termo “metal pesado” é freqüentemente usado na literatura, não sendo por vezes bem definido. Segundo alguns autores, designa-se por “metal pesado” o grupo de elementos cuja densidade atômica é superior a 5 g/cm^3 ; outros definem como elementos metálicos com número atômico maior que do sódio (23). Estas e outras definições provocam confusões, pois se baseiam na escolha de um parâmetro físico e inclui elementos com parâmetros químicos muito diferentes. Não se pode relacionar densidade (gravitacional) e vários outros conceitos físico-químicos para definir “metais pesados” e atribuir a toxicidade ou ecotoxicidade. A bioavaliação depende de parâmetros biológicos e de propriedades físico-químicas dos elementos metálicos, seus íons e seus compostos (Duffus, 2002).

Segundo Duffus (2002), o termo “metal pesado” torna-se obsoleto e deve ser abandonado, pois não apresenta uma base terminológica ou científica válida. O seu uso implica que o metal puro ou o semi-metal puro e os seus compostos apresentem as mesmas propriedades físico-químicas, biológicas e toxicológicas, o que não é verdade. Segundo este autor, para evitar o uso deste termo é necessário uma nova classificação baseada na tabela periódica. Na generalidade, o termo é usado para um grupo de metais e semi-metais (metalóides) que estão associados à contaminação e toxicidade. Contudo, não se encontra na literatura científica uma definição impositiva do termo. Assim sendo, neste trabalho, utiliza-se o termo “metal” para referenciar os metais de forma geral.

Numerosas atividades humanas resultam em lançamentos de significativa quantidade de metais para o meio ambiente. A emissão dos metais tem origem em duas grandes categorias: fontes naturais e antropogênicas. As emissões ocorrem para o ar, água e solo, e o intercâmbio entre os meios é importante. Na maioria das vezes, o montante emitido para o ar tem maior mobilidade do que na água, que por sua vez é maior que no solo (WHO, 1992).

Os metais podem adentrar nos sistemas aquáticos devido ao intemperismo, erosão do solo e da camada de rocha viva, descargas atmosféricas diretas devido a operações industriais, vazamentos de aterros e locais contaminados e pelo uso de lodo de esgoto e fertilizantes na agricultura. Os rios contaminados podem contaminar o solo do entorno, quer através da irrigação para propósitos agrícolas ou lançamentos de sedimentos dragados ou, ainda, por inundações. Os níveis de contaminação da atmosfera, através da deposição e da precipitação, refletem-se na contaminação da superfície do solo e da vegetação local (WHO, 1992).

Em estudo realizado por Oliveira *et al.* (2003), as concentrações de metais em águas na microbacia do rio Dourados, MS, apresentaram condições impróprias para utilização da água para abastecimento e irrigação. Os metais que apresentaram concentrações acima da Resolução CONAMA N° 20/86 na foz do Rio Dourados foram: Ni, Cd e Pb. A concentração de Cd ultrapassou os limites da Resolução CONAMA para os pontos à montante e à jusante da cidade de Fátima do Sul.

Em Campo Grande, MS, o Lago do Amor, localizado na Bacia do Córrego Bandeira, recebe a contribuição dos córregos Bandeira e Cabaça. Oliveira (2005) analisou a presença de metais no Lago do Amor, onde detectou níveis médios de $1,4 \text{ mgCd.L}^{-1}$, $0,17 \text{ mgPb.L}^{-1}$, $0,11 \text{ mgCu.L}^{-1}$, $0,014 \text{ mgCr.L}^{-1}$, $3,95 \text{ mgFe.L}^{-1}$, $0,19 \text{ mgMn.L}^{-1}$, $0,035 \text{ mgNi.L}^{-1}$ e $0,285 \text{ mgZn.L}^{-1}$. Observou-se que o Lago estava comprometido com as elevadas concentrações de matéria orgânica, nutrientes e metais, que poderiam ser provenientes de descargas de esgotos domésticos e efluentes industriais carreados para o Lago pelos Córregos Bandeira e Cabaça,

sendo o Córrego Cabaça o principal contribuinte para os altos índices de coliformes fecais encontrados.

Dias (2005) avaliou a qualidade das águas nos córregos urbanos da cidade de Campo Grande, MS: Imbirussu, Lagoa, Segredo, Sóter, Prosa, Cabaça, Bandeira, Bálsamo, Lageado, Anhanduizinho e Guariroba. A Tabela 3.1 mostra os valores médios encontrados para alguns metais nos córregos Bandeira, Cabaça e Segredo.

TABELA 3.1 – Concentrações de metais em córregos de Campo Grande, MS

Parâmetro (Metais)	Unidade	Córrego		
		Bandeira	Cabaça	Segredo
Cádmio total	mgCd.L ⁻¹	0,001	0,002	0,004
Chumbo total	mgPb.L ⁻¹	0,032	0,052	0,032
Cobre total	mgCu.L ⁻¹	0,072	0,052	0,097
Cromo total	mgCr.L ⁻¹	0,012	0,02	0,00
Ferro total	mgFe.L ⁻¹	3,524	2,522	1,677
Manganês total	mgMn.L ⁻¹	0,066	0,112	0,042
Níquel total	mgNi.L ⁻¹	0,028	0,035	0,035
Zinco total	mgZn.L ⁻¹	0,135	0,032	0,062

Fonte: Adaptado de Dias (2005).

Os peixes também bioconcentram os metais devido à habilidade que apresentam de captar metais e acumulá-los principalmente nas guelras e paredes intestinais, onde as concentrações encontradas freqüentemente suplantam as do próprio meio. Os metais são absorvidos e acumulam-se nos invertebrados aquáticos atingindo concentrações mais elevadas em unidade de peso do que a concentração do metal nas águas do entorno. A monitoração de metais é, geralmente, conduzida utilizando-se organismos sedentários que apresentem uma ampla distribuição geográfica e que acumulem metais refletindo as condições ambientais. Os moluscos, como filtradores da água, são muito utilizados nestas avaliações determinando-se metais em seus tecidos moles (Cardoso, 2001).

A quantidade de metais num solo sem interferência antropogênica depende do seu teor nas rochas de origem e do grau de intemperização a que esse material foi submetido. Os metais podem estar na forma solúvel, fixada pelos minerais do solo, precipitada com outros componentes, na biomassa e complexada com matéria orgânica. A atividade de um dado metal na solução do solo é determinada pelo seu equilíbrio entre as partículas de argila, matéria orgânica, hidróxidos de ferro, alumínio, manganês e quelantes solúveis. Assim, outros fatores como a natureza do solo e seu pH, tipo e distribuição da matéria orgânica, potencial de oxirredução do solo, presença de óxidos, proporção de argila e areia do solo, clima e a

vegetação do local podem afetar o equilíbrio entre a concentração do metal nas rochas e sua concentração e permanência no solo (Bettiol, Camargo, 2000 *apud* Pedrozo, 2001).

A classe dos Latossolos Vermelhos, solos profundos, muito bem drenados, homogêneos e altamente intemperizados e lixiviados, representa uma grande parte dos solos do Estado de Mato Grosso do Sul. Campos *et al.* (2003 *apud* Saraiva, 2007), estudando 19 latossolos brasileiros, encontraram os teores de metais apresentados na Tabela 3.2.

TABELA 3.2 - Teores de metais pesados em solos brasileiros

Elemento	Concentração (mg.kg ⁻¹)
Cd	0,66±0,19
Cu	65±7,4
Ni	18±12
Pb	22±9
Zn	39±24

Fonte: Campos *et al.*(2003 *apud* Saraiva, 2007).

O aumento da atividade industrial, o uso excessivo de fertilizantes, a aplicação de lodo de esgoto como adubo, a disposição de resíduos sólidos sobre superfícies geralmente geram escoamento superficial contaminado. Sem gerenciamento adequado, a água de superfície, a água subterrânea e o solo da região em torno do local podem tornar-se poluídos por estes resíduos, tendo um impacto negativo sobre a biota. O lixiviado contém grandes quantidades de muitos nutrientes especialmente macronutrientes (N, Ca, K, Mg), mas há controvérsia sobre o uso deste lixiviado como fertilizante por causa da presença de metais, na ordem de traços, potencialmente tóxicos. Ainda que na ordem de traços, esses elementos persistem no solo por longos períodos; perdas por adsorção, remoção pelas plantas ou lixiviação são normalmente baixas. Assim, solos poluídos com metais podem ser fonte de contaminação para plantas e animais durante um longo tempo (Bettiol, Camargo, 2000 *apud* Pedrozo, 2001).

Torna-se difícil generalizar o impacto da utilização de fertilizantes, corretivos e defensivos agrícolas sobre o meio ambiente, uma vez que os teores de metais presentes em diferentes produtos apresentam níveis extremamente variáveis. Isso só seria possível através de análises do produto e da matéria prima. Contudo, são poucos os relatos na literatura brasileira sobre os efeitos de metais oriundos da aplicação de fertilizantes e corretivos nos solos e nas plantas. Portanto, as próprias condições do solo favorecem a utilização de grandes quantidades desses materiais, contribuindo para a contaminação dos solos e conseqüentemente dos recursos vizinhos (Melo *et al.*,2006).

Os metais Fe, Zn, Mn e Cu são essenciais aos organismos vivos, em níveis abaixo da legislação por possuírem importância no metabolismo na vida aquática. Os metais como Hg, Pb, Cd, Cr e Ni não possuem função biológica conhecida e são considerados tóxicos a uma grande variedade de organismos quando apresentam concentrações acima da legislação (Esteves, 1998). A lista de CERCLA (*Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act*) (2007) consta uma ordem de prioridade de substâncias toxicológicas que ameaçam potencialmente a saúde humana. Essa lista é revisada e publicada periodicamente de dois em dois anos, para refletir a informação adicional em substâncias perigosas. Dos metais analisados, com exceção do ferro, segue a ordem de toxicidade: chumbo (2), cádmio (7), níquel (53), zinco (74), cromo (77), cobre (128) e manganês (117). Esta ordem inicia-se em (1) e termina em (275).

3.3 Metais em Hortaliças

Com relação à entrada dos metais na cadeia alimentar, estudos afirmam que as plantas se comportam, tanto como mecanismo de transferência de contaminantes do solo para níveis mais altos da cadeia trófica, como uma importante barreira nessa transferência, restringindo a absorção da maioria dos elementos do solo. As espécies vegetais variam grandemente quanto a sua sensibilidade aos metais. A concentração de metais também varia nos tecidos das plantas. Em geral, os grãos contêm uma concentração menor de metais que as partes vegetativas das plantas. Para alguns metais, como Cu, Zn, Ni e Mn, a planta não consegue estabelecer qualquer proteção quanto às suas entradas na cadeia alimentar. A exposição aos metais pela dieta pode aumentar se precipitações ácidas provocarem a diminuição do pH do solo, com conseqüente captação dos metais pelos alimentos (Cardoso, 2001).

Em WHO (1992) são apresentadas concentrações de cádmio em diferentes alimentos em diversos países. As faixas de valores descritas foram de 0,001 mgCd.kg⁻¹ a 0,160 mgCd.kg⁻¹ em alface, de 0,012 mgCd.kg⁻¹ a 0,200 mgCd.kg⁻¹ em espinafre, de 0,004 mgCd.kg⁻¹ a 0,010 mgCd.kg⁻¹ em repolho e 0,001 mgCd.kg⁻¹ em brócolis.

A contaminação de plantas por metais pode levar a problemas, como diminuição do rendimento da safra e acúmulo dos elementos potencialmente tóxicos nas partes comestíveis, usadas como alimento ou ração. O chumbo nos alimentos e ração provém principalmente da deposição aérea de partículas ricas em chumbo no solo e na superfície das plantas. A contaminação industrial pode resultar em concentrações de chumbo em plantas iguais a 30 mgPb.kg⁻¹ ou mais. Gêneros alimentícios provenientes de plantas contêm mais chumbo do

que os de origem animal. Dudka & Miller (1995 *apud* Paoliello, 2001) observaram níveis de metais obtidos em culturas cultivadas em solos localizados longe de fontes de contaminação, em várias regiões dos Estados Unidos, com variações de $0,01 \text{ mgPb.kg}^{-1}$ a $0,53 \text{ mgPb.kg}^{-1}$. Observou-se que as concentrações de chumbo foram maiores em alface e agrião e mais baixas em grãos.

O cobre é um elemento essencial ao homem e animais, desempenhando, também, papel importante no metabolismo das plantas. A sua obtenção provém da dieta. A concentração de cobre em alimentos varia de país para país, de acordo com o tipo de produto, condições de cultivo (solo, água, uso de fertilizantes e fungicidas que contenham cobre), tipo de processamento e utilização do produto, pH, uso de embalagens ou utensílios de cobre. Em geral, a maior parte dos alimentos contém menos de 10 mgCu.kg^{-1} . Concentrações de 60 mg.L^{-1} de cobre foram detectadas em leite fervido em utensílio de cobre. O chocolate pode conter mais de 5 mgCu.kg^{-1} . Chá e café podem apresentar valores superiores a 10 mgCu.kg^{-1} . Geralmente, a concentração de cobre na vegetação, especialmente nas folhas, reflete a concentração de cobre no solo. Em solos não contaminados as concentrações de cobre nas folhas variam de $6,1\text{-}25 \text{ mg.kg}^{-1}$. Amostras de alface podem apresentar valores entre $0,20$ e $1,4 \text{ (mg.kg}^{-1} \text{ de peso úmido)}$. Já em solos contaminados, as concentrações de cobre em alface podem atingir 80 mg.kg^{-1} e próximo a minas e fundições, 300 mg.kg^{-1} . (WHO, 1998).

Em estudos realizados na província de Tarragon, Espanha, para verificar a concentração de cromo em vegetais comestíveis, níveis elevados foram encontrados em raízes de rabanetes e em espinafre, mas não houve diferença significativa nas amostras coletadas numa região industrial ao norte e em outra, agrícola, ao sul do país. As faixas de concentração encontradas foram de $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$ a $0,21 \text{ mg.kg}^{-1}$ (área industrial) e de $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$ a $0,22 \text{ mg.kg}^{-1}$ (área agrícola) (ATSDR, 2008b).

A concentração do zinco nas plantas é influenciada pela idade e o estado de vegetação em que a planta se encontra. Usualmente, encontra-se maior quantidade desse elemento em plantas jovens. Durante o período de vida de uma planta, a concentração decresce em consequência da diluição. A concentração normal do zinco nas plantas varia de 15 a 20 mg.kg^{-1} (peso seco). Deficiência de zinco ocorre em níveis abaixo de 20 mg.kg^{-1} nas folhas e valores acima de 400 mg.kg^{-1} são considerados tóxicos (ATSDR, 2005b).

3.4 Os Metais em Estudo e Suas Características

3.4.1 Cádmio

O cádmio apresenta várias propriedades químicas e físicas semelhantes ao zinco, o que explica a ocorrência dos dois metais juntos na natureza. O cádmio pertence, junto com o cobre e o zinco, ao grupo IIB da Tabela Periódica. É um elemento relativamente raro e não é encontrado na natureza em estado puro. Geralmente está associado a sulfetos, principalmente em minérios de zinco, chumbo e cobre (Cardoso, 2001).

Altas concentrações no solo são normalmente encontradas junto às áreas de depósitos de minérios de zinco, chumbo e cobre. Essas áreas são freqüentemente caracterizadas pela contaminação local do solo e aquática. A mineração desses minérios tem aumentado substancialmente a contaminação pelo cádmio. Em áreas distantes desses locais os valores de fundo, ou seja, que ocorrem naturalmente no solo, variam de 0,1 a 0,4 mg.kg⁻¹ de cádmio enquanto os de água doce são inferiores a 0,01-0,06 ng/litro. (WHO, 1992).

O cádmio tem utilização limitada. As principais aplicações do cádmio recaem sobre cinco categorias principais: recobrimento do aço e do ferro, como estabilizador para cloreto de polivinila (PVC), em pigmentos para plásticos e vidros, baterias de níquel-cádmio e ligas. O consumo de cádmio varia de país para país dependendo das restrições ambientais, do desenvolvimento industrial, das fontes naturais e dos níveis comerciais (WHO, 1992).

As principais fontes naturais de cádmio são: rochas sedimentares e rochas fosfáticas de origem marítima, a atividade vulcânica, considerada a maior fonte natural de lançamento de cádmio para atmosfera e incêndios em florestas que também têm sido citados como fontes naturais de emissão de cádmio para o ar (Cardoso, 2001).

Cardoso (2001) ainda cita as principais fontes de contaminação da água: mineração e fundições de metais não ferrosos, extração de rochas fosfatadas e manufatura de fertilizantes fosfatados, acidificação de solos e lagos e corrosão em soldas de juntas ou tubos de zinco galvanizados. Os resíduos sólidos de maior significado como potenciais contaminantes do solo, por seu alto teor de cádmio, são resíduos sólidos da produção de metais não ferrosos, manufatura de artigos contendo cádmio, resíduos de cinzas de incineradoras. Outros resíduos que também contém cádmio, mas em proporções menores, são: cinzas de queimas de combustíveis sólidos, resíduos de cimentos, resíduo de lixo municipal, resíduo de esgoto. São ainda importantes fontes de contaminação do solo, a aplicação de fertilizantes fosfatados e a aplicação de lodo de esgoto como fertilizante.

O cádmio é captado e retido por plantas aquáticas e terrestres e se concentra no fígado e rins dos animais que se alimentam dessas plantas. O caso mais conhecido de intoxicação por cádmio através de alimentos foi o ocorrido nas margens do Rio *Jintsu*, na região de *Funchu-Machi*, no Japão, logo depois da II Guerra Mundial. Um grande número de pessoas, plantadores de arroz e pescadores foram acometidos de dores reumáticas e mialgias, acompanhadas de deformidades ósseas e distúrbios renais, e que se denominou doença *Itai-Itai (ouch-ouch)*. Esta epidemia ocorreu devido à intoxicação por cádmio, que se deu pelo consumo de arroz contaminado por água de irrigação proveniente de efluentes de uma indústria processadora de zinco-chumbo. A doença, causada pelo cádmio, ficou conhecida na ciência médica como *Itai-Itai* (ATSDR, 2008a).

Os níveis de valores de cádmio observados em águas de chuva, água doce e águas de superfície em áreas urbanas e industrializadas são bastante variáveis, dependendo da localidade e se o Cd medido é o total ou o dissolvido. As concentrações em solos não poluídos também são variáveis, dependendo das fontes minerais e do material orgânico. As camadas mais superficiais apresentam, via de regra, concentrações duas vezes maiores que as mais subterrâneas devido à deposição atmosférica e contaminação, sendo que se postula que 90% do cádmio no solo permanece nos 15 cm mais superficiais (Cardoso, 2001).

A exposição humana ao cádmio pode resultar do consumo de alimentos, da água, da ingestão acidental do solo ou poeiras contaminadas por cádmio; da inalação de partículas que contenham cádmio; pelo hábito de fumar cigarros de tabaco ou ainda de atividades ocupacionais que envolvam exposição a poeiras ou fumos de cádmio. Para não fumantes e não ocupacionalmente expostos, a ingestão de alimentos contaminados com Cd é a mais importante fonte de exposição (Cardoso, 2001).

A ingestão de alimentos e água contaminados com altos teores de cádmio causa transtornos gastrintestinais, provocando irritação da mucosa estomacal, vômitos e diarreias, levando algumas vezes a óbito. A ingestão de baixas concentrações de cádmio por um longo período leva a danos renais e provoca o aparecimento de osteomalácia (ATSDR, 2008a).

3.4.2 Chumbo

O chumbo é um metal cinza-azulado, inodoro, maleável, sensível ao ar. Pertence ao grupo IVB da Tabela Periódica. Nos compostos inorgânicos apresenta os estados de oxidação +2 e +4, sendo que o +2 ocorre prevalentemente (WHO, 1995). O chumbo tetraetila e tetrametila são exemplos importantes de compostos ligados ao carbono sintetizados

industrialmente, eram usados como aditivos em combustíveis, sendo, portanto, fontes de contaminação ambiental. Ambos são líquidos incolores.

O Pb é relativamente abundante na crosta terrestre, tendo uma concentração média entre 10 e 20 mg.kg⁻¹. As maiores fontes naturais de chumbo são emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e névoas aquáticas. Uma pequena quantidade de chumbo radioisotópico (²⁰⁷Pb) é derivado do decaimento do gás radônio, lançado por fontes geológicas. As maiores fontes geológicas de chumbo são as rochas ígneas e metamórficas (WHO, 1995).

O teor de chumbo no solo é muito influenciado por atividades antropogênicas e pelo transporte do metal através do ar, oriundo de várias fontes. Os níveis naturalmente presentes de chumbo no solo encontram-se no intervalo de 10-70 mg.kg⁻¹. O chumbo ocorre naturalmente em plantas e resulta de processos de captação e incorporação. Existe uma relação positiva linear entre as concentrações de chumbo nas plantas e no solo, sendo que o metal afeta as plantas em locais onde as concentrações ambientais são muito elevadas (Paoliello, 2001).

Assim como em outros compartimentos ambientais, a medida dos níveis originais do chumbo em plantas é dificultada pela contaminação generalizada dos diferentes biomas terrestres, através de séculos de uso do metal, no qual se inclui a aplicação direta de agentes químicos contendo chumbo na agricultura e a contaminação de fertilizantes.

O chumbo ocorre numa variedade de minérios, sendo a galena (sulfeto de chumbo) a mais importante fonte primária de chumbo e a principal fonte comercial. O chumbo metálico é usado na forma de lâmina ou canos, em indústrias químicas e da construção. É usado também para revestimentos de cabos, como um ingrediente na solda e em material de revestimento na indústria automotiva. É um valioso material protetor contra radiações ionizantes. É usado como metalizante para coberturas protetoras, na manufatura de baterias e em revestimento de cabos. O chumbo está presente numa variedade de ligas e seus compostos são preparados e usados em grande escala em muitas indústrias (ATSDR, 2007).

Os óxidos de chumbo são usados nas placas de baterias elétricas e acumuladores, como agentes componentes na manufatura da borracha, como ingredientes nas tintas e como constituintes de vitrificados, esmaltes e vidros. O arseniato de chumbo pode ser usado como inseticida, o sulfato de chumbo é usado como composto na borracha, o acetato de chumbo tem importante uso na indústria química, o naftenato de chumbo é um secante extensivamente usado e o chumbo tetraetila é um aditivo antidetonante para gasolina. A concentração máxima

dos compostos orgânicos do chumbo está sujeita a prescrições legais em vários países, enquanto outros baniram seu uso (ATSDR, 2007).

Embora os processos naturais e antropogênicos sejam responsáveis pela liberação do chumbo no ambiente, a contaminação antropogênica é predominante. Embora a combustão do chumbo na gasolina ainda seja uma fonte importante de liberação do metal na atmosfera em alguns lugares, liberações industriais no solo são hoje os maiores contribuintes para o total de chumbo liberado. Dentre as fontes antropogênicas mais importantes, destacam-se as operações de produção e processamento do metal, além das indústrias de ferro e aço. O escoamento superficial urbano e a deposição atmosférica são fontes indiretas significativas do chumbo encontrado em ambientes aquáticos (ATSDR, 2007).

Em sistemas aquáticos contaminados, uma pequena fração do chumbo está dissolvida na água, pois a maior parte do metal encontra-se fortemente ligada ao sedimento. O chumbo ocorre naturalmente nas plantas e resulta da captação de metal do meio ambiente. O metal afeta as plantas em locais onde as concentrações ambientais são muito elevadas (WHO, 1995). Existe uma dificuldade em se estabelecer os níveis originais do chumbo em plantas devido aos usos do metal (aplicação direta de substâncias químicas contendo chumbo na agricultura e de fertilizantes contaminados).

Em adultos e crianças mais velhas, a maior parte do chumbo ingerido provém de alimentos e água, enquanto que para crianças mais novas a poeira, o solo e os alimentos contribuem de forma mais significativa para o total de chumbo ingerido. Vários estudos demonstram que em áreas próximas a fundições, a ingestão oral de chumbo, através do solo e poeira contaminados, constitui uma via importante de exposição para crianças (WHO, 1995). A ingestão total de chumbo por adultos e crianças varia significativamente de fontes individuais (ar, água, solo/poeira) e está relacionada ao estilo de vida e nível socioeconômico.

A contaminação de plantas por metais pode levar a problemas, como diminuição do rendimento da safra e acúmulo dos elementos potencialmente tóxicos nas partes comestíveis, usadas como alimento ou ração. O chumbo nos alimentos e na ração provém principalmente da deposição aérea de partículas ricas em chumbo no solo e na superfície das plantas. A contaminação industrial pode resultar em concentrações de chumbo em plantas iguais a 30 mg.kg⁻¹ ou mais. Gêneros alimentícios provenientes de plantas contêm mais chumbo do que os de origem animal (Dudka & Miller, 1999 *apud* Paoliello, 2001).

Há dados sobre a relação entre níveis de chumbo no sangue e a pressão arterial, tanto nos estudos ocupacionais quanto da população em geral (exposição a baixas concentrações). A cólica constitui outro sintoma precoce consistente de intoxicação por chumbo em casos de

exposição ocupacional ou em indivíduos expostos a altos níveis de chumbo. É caracterizada por uma combinação dos seguintes sintomas: dor abdominal, constipação, câimbras, náusea, vômito, anorexia e perda de peso. O chumbo afeta também várias reações enzimáticas críticas na síntese de heme, causando concentrações anormais dos precursores no sangue e urina. Efeitos neurológicos e anemia satúrnica têm sido atribuídos ao metal (Paoliello, 2001).

Nos adultos, o efeito neurológico mais severo é a encefalopatia pelo chumbo, o qual é um termo geral para descrever várias doenças que afetam o funcionamento de cérebro. Os sintomas incluem apatia, irritabilidade, dificuldade de concentração, dor de cabeça, tremor muscular, perda de memória e alucinações. A exposição ocupacional ao chumbo tem sido freqüentemente associada com sinais subjetivos de neurotoxicidade, quais sejam, mal-estar, esquecimento, irritabilidade, letargia, dor de cabeça, fadiga, impotência, diminuição da libido, tontura, fraqueza e parestesia (ATSDR, 2007).

Vários estudos demonstraram que a exposição a altas doses de chumbo produz encefalopatia em crianças. Em crianças assintomáticas, a diminuição dos valores de QI (coeficiente de inteligência) e outras deficiências neurofisiológicas ocorrem em níveis de Pb em sangue bastante elevados. Entretanto, foram reportadas associações entre efeitos neurocomportamentais em crianças assintomáticas e baixa carga corpórea de chumbo e concluíram que o prejuízo neurofisiológico está associado com exposição a longo prazo ao metal. Evidências de que níveis de chumbo em sangue abaixo de 300 mg.L^{-1} podem resultar em deficiências de QI, foram obtidas. Concluindo, níveis de chumbo em sangue na faixa de $400\text{-}600 \text{ mg.L}^{-1}$, associados a efeitos neurocomportamentais, têm sido geralmente aceitos. Efeitos observados em níveis mais baixos de plumbemia ($< 150 \text{ mg.L}^{-1}$) são mais difíceis de serem associados ao toxicante podendo estar relacionados a outras variáveis (ATSDR, 2007).

3.4.3 Cobre

O cobre é amplamente distribuído na natureza na forma elementar, como sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos. Por estar presente na crosta terrestre, a principal fonte natural de cobre são as poeiras. Outras fontes naturais, em ordem de importância, são os vulcões, os processos biogênicos, incêndios florestais e névoas aquáticas. Os ventos, por possibilitarem a movimentação do metal depositado no solo da superfície terrestre, são fatores importantes na distribuição do metal, distribuindo até 65% do cobre emitido pelas fontes naturais para a atmosfera. A atividade vulcânica injeta poeiras e partículas na atmosfera, as quais também se depositam no solo e nas águas superficiais (Pedrozo, 2001).

A combinação única das propriedades do metal (durabilidade, condutividade elétrica, condutividade térmica e maleabilidade) determina sua ampla aplicação: ligas, manufaturas de fios e condutores, galvanoplastia, utensílios de cozinha, tubulações, manufatura de moedas, inseticidas, fungicidas, algicidas, desinfetantes, tintas antiincrustantes, baterias, eletrodos e pigmentos.

A exposição ambiental ao cobre é inevitável. De modo geral, o fluxo de cobre atmosférico decorrente de fontes antropogênicas é três vezes maior do que o fluxo de metal proveniente de fontes naturais. As fontes antropogênicas de cobre incluem a emissão pelas atividades de mineração e fundição, pela queima de carvão como fonte de energia e pelos incineradores de resíduos municipais. Outras fontes de menor relevância incluem seu uso como agente antiaderente em pinturas, na agricultura e excreção de animais e humanos (esgotos) (Pedrozo, 2001).

A literatura mostra que a variação na concentração de cobre na água varia muito de lugar para lugar, tendo grandes influências em regiões de mineração e despejos industriais. O cobre pode, ainda, ser lixiviado dos locais de disposição de resíduos, particularmente por chuva ácida. Preservantes de madeira à base de arseniatos de cobre e cromo, muito utilizados em vigas de madeira de estacarias e docas, podem ser lixiviados para o ambiente aquático. Outros usos de cobre, como na cobertura de telhados, também podem favorecer a contaminação das águas através de lixiviação (Wallinder *et al.*, 2000 *apud* Pedrozo, 2001).

A forma físico-química do cobre determina seu comportamento no meio ambiente e sua disponibilidade na biota. Por exemplo, o cobre incorporado à estrutura da rede mineral é inerte e de pouco significado ecológico. A maioria dos métodos analíticos, não distingue a forma de cobre presente. Sabe-se somente o total do metal contido na matriz, mas não a natureza dos complexos ou compostos presentes e sua labilidade ou disponibilidade. Os dados disponíveis demonstram que a labilidade do cobre varia consideravelmente com o meio. Por exemplo, a maior parte do cobre presente no solo encontra-se na forma mineral ou firmemente ligada a matrizes orgânicas (ATSDR, 2004).

A revisão da literatura mostra que a disponibilidade é geralmente pequena para as concentrações totais de metais em água. Vários processos influenciam a disponibilidade do cobre no sistema aquático, incluindo a complexação a ligantes orgânicos e inorgânicos, adsorção a óxidos metálicos, argila e material particulado em suspensão, bioacumulação e trocas entre sedimento e água (WHO, 1998).

O cobre é constituinte natural do solo atingindo as águas ribeirinhas por ação das chuvas ou movimentação do solo, principal fonte de contaminação das águas e responsável

por cerca de 70% do total de cobre aí presente. A maior parte do cobre liberado para cursos d'água encontra-se como material particulado, o qual é precipitado ou adsorvido a matéria orgânica, ferro hidratado, óxidos de manganês e depositado em sedimentos ou colunas e corpos d'água (ATSDR, 2004).

A maior parte do cobre depositado no solo oriundo da atmosfera, de sua aplicação agrícola, da disposição de resíduos sólidos e de lodo de esgoto está fortemente adsorvida aos primeiros centímetros do solo. Sua movimentação é determinada pelas suas interações físico-químicas com os componentes do solo. Devido à variedade de condições que influenciam a sua disponibilidade, o total de cobre no solo não indica acuradamente a deficiência ou excesso deste metal na vegetação (WHO, 1998).

O cobre é um elemento essencial para toda a biota. Ainda que ecotóxico em concentrações elevadas, o cobre, em concentrações baixas, pode ser limitante ou causar sintomas de deficiência. A presença de concentrações elevadas de cobre pode eliminar espécies aquáticas sensíveis como as dáfnias e lesmas, importante fonte de alimento para os peixes (Grobler, 1999 *apud* Pedrozo, 2001).

A revisão da literatura disponível e das publicações em jornais permitiu verificar que só são relatados ou noticiados acidentes que atingem grandes proporções. No Brasil, não há relatos disponíveis de incidentes ocorridos durante a mineração ou fundição do cobre.

3.4.4 Cromo

O cromo ocorre nos estados de oxidação -2 a $+6$, porém somente o Cr^0 , Cr (II) , Cr (III) e Cr (VI) são os mais comuns. A forma bivalente é facilmente oxidada à forma trivalente pelo ar. Com relação à toxicidade para o homem somente as formas tri e hexavalente são importantes (WHO, 1988). O cromo é encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solo, poeiras e névoas vulcânicas (ATSDR, 2008b; WHO, 1988). Quase todo o cromo hexavalente existente no meio ambiente é proveniente das atividades humanas.

Os principais produtos de cromo (sais, óxido, metal, ligas) são obtidos a partir do minério cromita, através de diferentes reações químicas. Utiliza-se 60% a 70% do volume total de cromo produzido na fabricação de ligas metálicas e estruturas de construção civil devido, principalmente, às suas propriedades mecânicas como dureza, resistência ao atrito, e às propriedades químicas como resistência à corrosão e ao desgaste. Alguns tipos de aço inox são ligas ferrosas que têm como constituintes básicos o ferro, o cromo e o níquel, e as ligas não ferrosas que têm como constituintes o alumínio e o cromo. (HSDB, 2005b).

Entre as fontes naturais de contaminação ambiental estão os incêndios florestais e as erupções vulcânicas (WHO, 1988). As principais atividades humanas na qual o cromo e seus compostos são liberados para o meio ambiente, são (ATSDR, 2008b): emissões decorrentes da fabricação do cimento; construção civil, devido aos resíduos provenientes do cimento; soldagem de ligas metálicas; fundições; manufatura do aço e ligas; indústria de galvanoplastia; lâmpadas; minas; lixo urbano e industrial; incineração de lixo; cinzas de carvão; curtumes; preservativos de madeiras. Muitos tipos de fertilizantes contêm níveis apreciáveis de cromo, como os nitrogenados, os fosfatados, os superfosfatados (HSDB, 2005b).

Efluentes industriais contendo cromo, alguns na forma hexavalente, são levados para rios e ar (WHO, 1988). Como os compostos de cromo não são voláteis, o transporte do cromo da água para a atmosfera não ocorre, exceto através das neblinas de águas marinhas. A maior parte do cromo liberado na água deposita-se nos sedimentos. Uma pequena porcentagem pode estar presente na água nas formas solúvel e insolúvel. As formas solúveis encontram-se como cromo (VI) e complexos de cromo (III). Em fase aquosa, o cromo (III) ocorre como partícula sólida adsorvida a materiais argilosos, orgânicos ou a óxido de ferro.

Grandes quantidades de matéria orgânica presentes na água podem reduzir o cromo (VI) a cromo (III). O cromo trivalente pode, então, ser adsorvido ao material particulado ou formar complexos polinucleares de baixa solubilidade, permanecendo em suspensão na forma coloidal e sendo transportado para o oceano ou precipitando-se e tornando-se parte dos sedimentos dos lagos e rios. Processo semelhante ocorre nos oceanos: cromo hexavalente é reduzido e se deposita no leito do oceano (ATSDR, 2008b).

Plantas e animais absorvem preferencialmente a forma hexavalente que, após a absorção, é reduzida à forma trivalente (WHO, 1988). O destino do cromo no solo é dependente da especiação do metal, que se dá em função do potencial redox e do pH do solo. Na maioria dos solos há predominância de Cr (III). Esta forma apresenta baixa solubilidade e reatividade, resultando em baixa mobilidade no ambiente e baixa toxicidade para os organismos vivos. Sob condições oxidantes, o Cr (VI) pode estar presente no solo na forma de íon cromato ou cromato ácido, formas relativamente solúveis, móveis e tóxicas para os organismos vivos (ATSDR, 2008b).

O cromo está presente em todas as plantas, mas não há evidências científicas de que seja essencial às mesmas (WHO, 1988). Encontrou-se alta concentração de cromo em plantas em crescimento em solos contendo alta concentração de cromo, ou por serem locais perto de minas de cromo ou regiões que possuem indústrias que emitem cromo para a atmosfera e solo

fertilizado com lodo de esgoto, comparada com a de plantas em crescimento em solos normais. A maior parte do cromo é retida nas raízes e somente uma pequena parcela é transportada para as partes superiores das plantas, sendo improvável a bioacumulação do cromo do solo nessas partes (ATSDR, 2008b).

No homem e nos animais, o cromo trivalente é um nutriente essencial que desempenha papel importante no metabolismo de glicose, gorduras e proteínas. Os sintomas de deficiência do metal baseiam-se em poucos casos relatados. Neuropatia periférica, perda de peso e disfunção do metabolismo de glicose foram descritos. Em animais, a deficiência severa de cromo resultou em hiperglicemia, perda de peso, níveis elevados de colesterol, aterosclerose, opacidade da córnea, disfunção da fertilidade e letalidade. A administração de compostos de cromo trivalente resultou em diminuição dos níveis séricos de glicose e colesterol e regressão da aterosclerose (ATSDR, 2008b).

O cromo metálico parece não ser nocivo à saúde. Os compostos de cromo (VI) podem provocar efeitos nocivos na pele, no trato respiratório e, em menor extensão, nos rins. O cromo (III) é menos tóxico (ATSDR, 2008b).

A população, em geral, está exposta ao cromo pela inalação do ar ambiental, ingestão de água e alimentos contaminados. O espectro dos efeitos tóxicos promovidos pelos cromos (VI) e (III) incluem a ação carcinogênica para o homem, atribuída ao cromo (VI), as dermatoses, ulcerações e perfurações do septo nasal, rinite atrófica e lesões renais, demonstrando a necessidade de se evitar a exposição a concentrações excessivas do metal, bem como à contaminação ambiental. A espécie essencial para o homem é o Cr (III), atuando no metabolismo do colesterol, de ácidos graxos e da glicose (Silva, 2001).

3.4.5 Ferro

O ferro é o elemento telúrico mais abundante, compondo 30% da massa total do planeta. Constitui 80% do núcleo e é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre depois do oxigênio, silício e alumínio. Uma pequena parte ocorre no estado livre (sendo de origem meteorítica), mas a maior parte aparece combinada com oxigênio, silício ou enxofre. Quase todas as rochas e solos contêm pelo menos traços de ferro (HSDB, 2005a).

Entre os principais usos do ferro na indústria situam-se a indústria metalúrgica, usado principalmente como pó de ferro, atuando como catalisador em reações químicas; indústria siderúrgica, usado na fabricação de ligas metálicas, a mais importante liga de ferro é o aço; fabricação de imãs, tintas, pigmentos, abrasivos e compostos para polimento; soldagem de

metais; o ferro é usado para aumentar a densidade de fluidos usados em perfuração de poços petrolíferos (Lima, 2001).

As principais fontes de exposição industrial aos compostos de ferro são: atividades de mineração; fundição de minérios de ferro com coque; decomposição térmica do ferro pentacarbonil; cristalização a vácuo (ou purificação através de filtro) de solução de cloreto ferroso obtido pelo tratamento de minério de ferro ou sucata de ferro com ácido clorídrico, seguido por desidratação e redução do composto em temperatura de 800°C; redução por hidrogênio de óxido férrico de elevada pureza; eletrodeposição de soluções de sais de ferro (HSDB, 2005a).

O principal uso do ferro, entretanto, é na produção do aço. O aço é uma liga de ferro contendo quantidades controladas de outros elementos que modificam as propriedades do ferro e produzem material desejável para as mais diferentes finalidades. Os produtos que a indústria do aço pode ofertar para o mercado consumidor são muito variados e destacam-se produtos oferecidos para a construção civil, indústria metalúrgica, indústria automobilística e de autopeças e aqueles oferecidos para a agropecuária (Lima, 2001).

Constituem fontes naturais de contaminação do ferro o desgaste natural das rochas contendo minérios de ferro, meteoritos, e escoamento superficial do metal. Entre as fontes antropogênicas de ferro de origem industrial estão as emissões pelas atividades de mineração, fundição, soldagem, polimento de metais e o uso de composto de ferro como agente antidetonante da gasolina. Entre as fontes antropogênicas de ferro de origem urbana estão os efluentes de esgotos municipais e industriais e o escoamento superficial urbano. O uso de fertilizantes na agricultura é outro fator relevante de contaminação ambiental de origem antropogênica (Lima, 2001).

O estado de oxidação, se ferro (II) ou ferro (III), e a forma físico-química determinam o comportamento no meio ambiente e sua disponibilidade na biota. Na água, o ferro pode ocorrer na forma iônica ou complexada, como íons di ou trivalente, em estado coloidal ou disperso.

O processo de obtenção do ferro pelos vegetais envolve a captação do metal do solo pela raiz e o transporte até as folhas. A entrada de ferro parece ser contínua durante o crescimento do vegetal, pois não há transferência do metal de uma folha para outra (Lima, 2001).

A população, em geral está exposta ao ferro, principalmente por meio dos alimentos e bebidas. O ferro é um elemento essencial e, como tal, devem ser supridas as necessidades diárias. A necessidade diária de ferro para adultos é de 10-20 mg e é suprida por uma dieta

média balanceada. A ingestão média total de ferro por meio dos alimentos é de 15 mg por dia (HSDB, 2005a).

Sais solúveis de ferro são irritantes para a pele e para o trato respiratório quando inalados na forma de poeiras e misturas; irritação do trato gastrointestinal também ocorre quando os sais são ingeridos. O ferro pentacarbonil – $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – é um dos compostos de maior toxicidade dentre aqueles que contêm carbonilas; é inflamável e é utilizado como antidetonante da gasolina. A toxicidade dos demais compostos de ferro é devida ao radical com o qual o ferro está associado. Assim, arsenato e arsenito férrico possuem as propriedades tóxicas correspondentes aos compostos arsenicais (HSDB, 2005a).

Tanto a deficiência quanto o excesso de ferro são prejudiciais ao organismo humano e as consequências são as que se seguem. A deficiência de ferro no organismo leva à anemia hipocrômica microcítica, à alteração do metabolismo muscular e à disfunção no sistema imunológico. O excesso de ferro no organismo pode ocorrer nas seguintes situações: absorção anormal de ferro, excesso de ferro na dieta, transfusão sangüínea.

Tanto a deficiência quanto o excesso de ferro podem levar à disfunção do sistema imunológico com alterações em órgãos linfóides, na função de linfócitos, na resposta imune específica e na resistência do hospedeiro a agentes infecciosos. Estudos clínicos em humanos e a experimentação animal demonstraram que a deficiência de ferro suprime anticorpos, mecanismos não específicos de defesa do hospedeiro, e respostas imunológicas mediadas por células levando à imunossupressão generalizada. O excesso de ferro afeta particularmente os mecanismos imunológicos não específicos e as respostas imunológicas mediadas por células, com pouco impacto sobre a resposta humoral (Lima, 2001).

A população expõe-se ao ferro principalmente através dos alimentos e bebidas. Exceto para os casos referentes à absorção anormal por distúrbios congênitos ou naqueles grupos que utilizam excesso de ferro na dieta pelo uso de utensílios de ferro, ou ainda, em certas patologias que necessitam freqüentes transfusões. Na população normal todo o ferro que entra no organismo através dos alimentos tem sua absorção regulada pela mucosa intestinal e a quantidade do metal absorvida é equivalente à quantidade perdida. A regulação da absorção e a reciclagem eficiente das reservas corporais de ferro proporcionam o balanço desse mineral no organismo. Em situação de deficiência, o organismo absorve quantidades maiores de ferro (Lima, 2001).

3.4.6 Manganês

O manganês é um elemento amplamente distribuído na crosta terrestre, água e atmosfera, na forma particulada. Foi isolado por Scheele (1742-1786) e passou a ser utilizado pelos romanos na fabricação de vidro. Encontra-se sempre na forma ligada, sendo abundantes os óxidos compostos: pirolusita (MnO_2), manganita ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e hausmanita (Mn_3O_4), sulfeto, carbonato e silicato de manganês. Também está presente em minérios, tal como o minério de ferro no qual sua concentração varia de 50 a 350 g.kg^{-1} (Martins, 2001).

No solo, suas concentrações dependem das características geotérmicas, das transformações ambientais dos compostos de manganês naturalmente presentes, da atividade de microrganismos e da incorporação pelas plantas (WHO, 1981). A erosão do solo é uma das mais importantes fontes naturais de manganês, apesar da insuficiência de dados que permitam avaliar a real contribuição deste metal proveniente de tal fonte. O manganês ocorre em quase todos os tipos de solo, na forma divalente ou tetravalente (ATSDR, 2008c).

O manganês participa de vários processos fisiológicos, vegetais e animais. Nos vegetais participa daqueles relacionados à respiração, sendo essencial para a enzima oxidante lactase. Sua deficiência pode afetar a agricultura no âmbito mundial. É, também, um elemento essencial para a fisiologia animal em processos de formação dos ossos, função reprodutiva e metabolismo de carboidratos e lipídios (Martins, 2001).

Aproximadamente 90% do manganês produzido no mundo é utilizado para fabricação de ligas ferromanganês e ferrosilíciomanganês. Tais ligas são amplamente utilizadas em metalúrgicas, preponderantemente para a fabricação do aço, onde o manganês atua como agente dessulfurante e redutor, aumentando também a resistência, rigidez e durabilidade do produto, sendo, por isso, utilizado nos trilhos dos trens (WHO, 1981).

O manganês apresenta uma série de aplicações na indústria, tais como: produção de esmalte porcelanizado e fósforo de segurança, na forma de minério; pilhas secas, onde o minério é utilizado como despolarizador, juntamente com o Mn eletrolítico; cerâmica, suplementos alimentares, fertilizantes, fungicidas, rações e produtos farmacêuticos, sendo empregados sais de manganês, tais como cloreto e sulfato; eletrodos para solda; magnetos, junto com ferro e zinco; ligas de níquel e cobre, empregadas na indústria elétrica, nas resistências elétricas de precisão (não varia com a temperatura); produtos desinfetantes, de limpeza de peças metálicas, clareadores e conservantes de flores e frutas, medicamentos, na forma de permanganato de potássio (ATSDR, 2008c).

Nos Estados Unidos, após 1974, o derivado orgânico MMT (metilenopentadienil manganês tricarbonil) passou a ser utilizado como antidetonante adicionado à gasolina, na concentração de $10,56 \text{ mg.L}^{-1}$, em substituição ao chumbo tetraetila. Em alguns países, a combustão da gasolina contendo MMT contribui com aproximadamente 8% para os níveis de tetróxido de manganês no ambiente urbano. Os compostos orgânicos são também utilizados como aditivo para óleos combustíveis, inibidor de fumaça e fungicida (Martins, 2001).

O conteúdo aquático de manganês é proveniente do solo e das rochas. Nos oceanos, o manganês é encontrado, principalmente, na forma de dióxido (MnO_2), produzido através da ação de bactérias sobre os sais do metal. O material particulado suspenso na água pode conter concentrações consideráveis de manganês. Nos oceanos, as concentrações de partículas são menores que as concentrações do metal dissolvido. Todavia, nos rios são maiores as concentrações encontradas devido à possibilidade de ressuspensão do material do leito (WHO, 1981).

Aerossóis, praguicidas e fertilizantes são identificados como possíveis fontes de contaminação do solo que se somam à carga de Mn naturalmente presente nas águas doce e salgada (ATSDR, 2008c). A toxicidade do manganês para as plantas pode expressar-se em solos contendo níveis do metal acima de 1.000 mg.kg^{-1} (peso seco); isto ocorre em solos muito ácidos. O pH pode ser elevado com a adição de cal aos fertilizantes. A concentração de Mn no solo é baixa, sendo, portanto irrelevante a contribuição deste compartimento em relação ao conteúdo total de Mn nos organismos vivos (WHO, 1981).

Os mamíferos terrestres podem concentrar o manganês num fator de acumulação da ordem de 10. Os vegetais podem concentrar o metal em maior ou menor proporção. Porém, maiores concentrações são evidenciadas nas sementes e em vegetais novos (WHO, 1981). As cadeias alimentares aquática e terrestre parecem não ser importantes na acumulação do manganês. Muitas variações nas concentrações presentes nos alimentos são encontradas e podem ser causadas por inúmeros fatores, tais como nível e disponibilidade do metal no solo e na água, uso de substâncias químicas na agricultura, captação pelas diferentes espécies e variações nas técnicas de amostragem e análise (WHO, 1981).

O descarte de líquidos e/ou resíduos sólidos de produtos contendo Mn pode contribuir para a contaminação do ar, do solo e da água. As informações sobre o grau de poluição proveniente de incineração e de acidentes ambientais relacionados ao Mn são esparsos. Um grupo de seis famílias de japoneses (aproximadamente 25 pessoas) expostos a altos níveis de Mn na água ingerida desenvolveram sintomas semelhantes ao parkinsonismo (distúrbios mentais, rigidez muscular e tremores). Cinco pessoas foram severamente afetadas, sendo que

dois indivíduos morreram. Estes efeitos ocorreram devido à contaminação, com Mn, da água para consumo (14 mg.L^{-1}) oriunda da descarga de efluentes de uma indústria de baterias (Martins, 2001).

Dois jovens agricultores brasileiros desenvolveram síndrome parkinsoniana e um italiano de 37 anos desenvolveu parkinsonismo após a exposição dérmica e inalatória ao fungicida Maneb (etileno-bis-ditiocarbamato de manganês), um fungicida usado em culturas de comestíveis. Desta forma, o Mn tem baixo significado toxicológico, enquanto a fração orgânica é a responsável por uma série de problemas. (Martins, 2001).

A presença de manganês em quantidades excessivas é indesejável em mananciais de abastecimento público devido ao seu efeito no sabor, tingimento de instalações sanitárias, aparecimento de manchas nas roupas lavadas e acúmulos de depósitos em locais de distribuição (CETESB, 2001).

Apesar da absorção do manganês ser apenas de 3 a 5%, os alimentos, além de constituírem as maiores fontes de manganês para a população em geral, são também a fonte primária do metal absorvido. A ingestão do metal depende da dieta alimentar. Maiores concentrações do manganês são encontradas em grãos (acima de 41 mg.g^{-1}), noz (acima de 47 mg.g^{-1}) e cereais (acima de 41 mg.g^{-1}). Baixos níveis são encontrados em leite e seus derivados ($0,02\text{-}0,49 \text{ mg.g}^{-1}$), carne bovina, peixes e ovos ($0,1\text{-}3,99 \text{ mg.g}^{-1}$) e frutas ($0,2\text{-}10,4 \text{ mg.g}^{-1}$). Chá e folhas de vegetais são fontes significativas de manganês (Martins, 2001).

Em animais, após a exposição crônica, tanto pela via oral quanto inalatória, o sistema nervoso central é o principal órgão afetado. Informações sobre o potencial de carcinogenicidade do manganês são limitadas e os resultados difíceis de serem interpretados, pois não há dados em humanos e os realizados em animais são inconclusivos, não sendo classificado como um carcinógeno humano (HSDB, 2008).

Os resultados dos testes *in vitro* mostram que algumas formas químicas do Mn têm potencial mutagênico. Todavia, assim como para os testes *in vivo* em mamíferos, os resultados são inconsistentes e não permitem concluir quais os possíveis danos mutagênicos do manganês e seus compostos em humanos (ATSDR, 2008c).

A toxicidade oral e dérmica do manganês é pouco significativa devido à baixa solubilidade do metal. Estudos sugerem que exposição a altas concentrações ambientais pode originar inflamação nos pulmões (pneumonia química). Alta incidência de pneumonia tem sido associada a concentrações acima de 210 mgMn.m^{-3} , no ambiente de trabalho. Posteriormente, os estudos não têm detectado pneumonia em trabalhadores expostos a níveis próximos aos padrões propostos. Efeitos, como tosse seca, náusea, dor de cabeça, fadiga,

dispnéia, têm sido observados após exposição a altas concentrações de óxido de manganês (ATSDR, 2008c).

O manganês é um elemento essencial tanto para animais quanto para humanos. A deficiência deste é extremamente incomum no homem devido à dieta, que supre a quantidade requerida, e ao mecanismo de homeostase. Efeitos sistêmicos, decorrentes da inalação de Mn, podem ocorrer em populações ocupacionalmente expostas. Na população em geral, estes efeitos podem surgir somente após a ingestão, intencional ou acidental, de quantidades consideráveis do metal. Pneumonia e efeitos não específicos no trato respiratório podem manifestar-se, tanto na população em geral quanto na ocupacionalmente exposta, em áreas associadas à emissão industrial (ATSDR, 2008c).

3.4.7 Níquel

O níquel é um metal branco-prateado, dúctil e maleável, possuindo grande resistência à corrosão e à oxidação. O níquel é o 24º elemento mais abundante na crosta terrestre. O metal na forma elementar raramente ocorre na natureza, porém são encontrados compostos de níquel em muitos minerais. O principal mineral de níquel é o sulfeto, contribuindo com mais de 90% do níquel extraído. Embora, como metal puro, o níquel seja insolúvel na água, seus sais são altamente solúveis, podendo estar presentes na água devido a despejos industriais (ATSDR, 2005a).

O metal é muito usado sob a forma pura para fazer a proteção de peças metálicas, pois oferece grande resistência à oxidação. Suas principais aplicações são em ligas ferrosas e não-ferrosas para consumo no setor industrial, em material militar, moedas, transporte/aeronaves, aplicações voltadas para a construção civil e diversos tipos de aços especiais, altamente resistentes à oxidação, como os aços inoxidáveis, bem como em diversos tipos de ligas. A niquelagem de peças é feita por galvanoplastia, usando banhos de sais de níquel. O óxido de níquel é usado como catalisador em diversos processos industriais e, dos sais, o sulfato é o mais empregado, destinando-se a banhos para niquelagem (ATSDR, 2005a).

O níquel ocorre naturalmente em vários tipos de solos e rochas, podendo ter alta mobilidade dentro do perfil do solo. O elemento níquel pode entrar no meio ambiente através de mecanismos de degradação da rocha. No solo, o níquel está distribuído entre a matéria orgânica como óxido amorfo e a fração argila dependendo do tipo de solo. Geralmente, a solubilidade do níquel no solo é inversamente relacionada ao pH. Os hidróxidos de níquel existentes em $\text{pH} > 6,7$ são predominantemente insolúveis. Em solos tratados com cal,

portanto solos alcalinos, pode ocorrer uma redução da disponibilidade do níquel. Alto conteúdo de níquel observado em solos, geralmente é proveniente de atividades humanas. A concentração de níquel no solo aumenta com a profundidade indicando alta mobilidade (ATSDR, 2005a).

Os sais de níquel são tóxicos para as plantas em geral. Para a vida aquática, os níveis de toxicidade são variáveis e determinados pelo pH e efeitos sinérgicos de outros metais. Os sais de níquel exercem sua ação tóxica principalmente por irritação gastrointestinal. Concentrações elevadas de níquel em tecidos têm sido associadas com quadros clínicos de infarto do miocárdio, toxemia e câncer. O níquel pode ser encontrado em alimentos tais como chá, café, cereais, frutas, batata e vegetais verdes. No entanto, existem poucos dados sobre a transferência de níquel para o homem através de vegetais. Aproximadamente metade da ingestão diária total de níquel é usualmente derivada do consumo de pães, cereais e bebidas. A incorporação diária deste elemento através da ingestão varia de acordo com os hábitos alimentares da população (HSDB, 2005c).

A acumulação do níquel nos ambientes representa um sério risco à saúde humana, uma vez que pode causar fibrose pulmonar, níveis variados de envenenamento nos rins e sistema cardiovascular e estímulo a transformação neoplásica. As ações cancerígenas do níquel estão associadas com o estresse oxidativo, lesões no DNA genômico e regulação da expressão gênica pela ativação de determinados fatores de transcrição (HSDB, 2005c).

3.4.8 Zinco

O zinco é um metal de cor branco-azulada, encontrado em todo o meio ambiente (ar, água e solo). O zinco ocorre em quase todos os minerais da crosta terrestre, com uma concentração média de aproximadamente 70 mg.kg^{-1} , sendo encontrado na natureza principalmente sob a forma de sulfetos, associado ao chumbo, cobre, prata e ferro (galena, calcopirita, argentita e pirita, dentre outros) (ATSDR, 2005b).

O zinco caracteriza-se pela sua alta resistência à corrosão, o que permite o seu emprego como revestimento protetor de vários produtos. Sua grande facilidade de combinação com outros metais permite o seu uso na fabricação de ligas, principalmente os latões e bronzes (ligas cobre-zinco) e as ligas zamac (zinco-alumínio-magnésio). Seu baixo ponto de fusão facilita a moldagem em peças injetadas e centrifugadas. Seu baixo ponto de ebulição facilita a sua extração e refino e, por ser bastante maleável entre 100 e 150°C, pode ser laminado em chapas e estirado em fios.

Pela sua propriedade anticorrosiva, o zinco tem larga aplicação na construção civil, na indústria automobilística e de eletrodomésticos, destacando-se o seu uso na galvanização como revestimento protetor de aços estruturais, folhas, chapas, tubos e fios por meio da imersão ou eletrodeposição. As ligas para fundição (Zamac) são utilizadas em peças fundidas, eletrodomésticos, indústria de material bélico e automobilístico. Os latões e bronzes (ligas cobre-zinco com teores de zinco entre 5,0 e 40,0%) são usados em acessórios elétricos e várias outras aplicações. Os laminados têm como principal campo de aplicação às pilhas e baterias. O óxido e pó de zinco são usados em produtos químicos e farmacêuticos, cosméticos, borrachas, explosivos, tintas e papel. O zinco é também utilizado como ânodo para proteção catódica do aço ou ferro (HSDB, 2006).

As principais fontes antropogênicas de Zn para o solo são as atividades de mineração, o uso agrícola de lodo de esgoto, de resíduos e subprodutos de processos industriais e o uso de agroquímicos como os fertilizantes. As interações do Zn no solo dependem de propriedades como concentração de Zn e de outros íons na solução do solo, espécie e quantidade dos sítios de adsorção associados à fase sólida do solo, concentração dos ligantes capazes de formar complexos orgânicos com o metal, pH e potencial redox. Parece haver dois mecanismos de adsorção do Zn no solo, um em condições ácidas e outro em condições alcalinas. Em meio ácido a adsorção está associada a sítios de troca catiônica e, em meio alcalino, à quimiossorção, fortemente afetada pelos ligantes orgânicos. O melhoramento de solos contaminados é comumente baseado no controle da disponibilidade pela adição de cal e/ou de matéria orgânica. A elevação de uma unidade no pH diminui em 100 vezes a solubilidade do Zn^{2+} (Kabata-Pendias & Pendias, 1992 *apud* Saraiva, 2007).

O zinco é um elemento necessário ao desenvolvimento e crescimento de plantas e animais, ocorrendo em todas as águas minerais que suportem vida aquática. Em relação aos peixes e organismos aquáticos o Zn exibe sua maior toxicidade, provocando mudanças adversas em sua morfologia e fisiologia, obstrução das guelras, causando crescimento e maturação retardados até a morte. A toxicidade do Zn está relacionada com as reações de troca iônica existentes no meio hídrico. É inversamente proporcional à dureza e OD (oxigênio dissolvido) e diretamente proporcional à temperatura (ATSDR, 2005b).

No corpo humano, que contém de 2 a 3 gramas de zinco, é essencial para o bom funcionamento dos sistemas imunológico, digestivo e nervoso, pelo crescimento, controle do diabetes e os sentidos do gosto e do olfato. Mais de 300 enzimas no corpo humano necessitam do zinco para o seu correto metabolismo. A sua toxicidade e da maioria dos seus compostos é geralmente baixa. Salvo algumas exceções, a toxicidade do zinco tem significância menor se

comparada, por exemplo, à sua deficiência em plantas, animais e no homem. Porém, existem relatos sobre a toxicidade do zinco na literatura que incluem sintomas de náuseas, vômitos, dor epigástrica, letargia e fadiga. Além disso, existem evidências que a ingestão excessiva de zinco induz a deficiência do cobre, bem como a diminuição da função imune, e possui efeitos adversos na relação do colesterol LDL/HDL (*Low Density Lipoprotein/High Density Lipoprotein*, em português: Lipoproteína de Baixa Densidade/Lipoproteína de Alta Densidade) (HSDB, 2006).

3.5 Legislação Pertinente

Com o crescimento e desenvolvimento da sociedade, as pressões exercidas por áreas urbanas, em particular grandes conglomerados urbanos, sobre o meio são, entre outras, pressões de demanda por água, solo e fontes de energia bem como pressões relacionadas à absorção de resíduos e a alterações físicas, químicas e biológicas de processos naturais geradas pela atividade urbana. A demanda por água de abastecimento é a origem de conflitos pelo uso de recursos naturais. Com o crescimento populacional e a industrialização, mananciais de abastecimento de água mais próximos à zona urbana tornam-se insuficientes ou têm a qualidade das águas deteriorada pela própria expansão urbana (Brasil, 2004).

Para se avaliar a extensão da poluição de uma área, é comum comparar os teores totais de metais encontrados com aqueles defrontados em condições naturais (não poluídos) ou com valores de referência. Diferentes metodologias têm sido utilizadas para se estabelecer os valores de referência de metais, em que as mais comuns, são: o uso de valores considerados normais, citados na literatura; o estabelecimento de faixas de referência obtidas a partir de amostras controle, tomadas em áreas sem atividade antrópica, o mais longe possível de fontes de poluição ou valores especificados por meio de leis que estabelecem os padrões de qualidade para diferentes recursos.

A necessidade de qualidade da água está intrinsecamente relacionada ao uso que será feito desta água. A legislação brasileira em vigor, Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005, dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Esta Resolução classifica as águas doces, salobras e salinas do Território Nacional, segundo seus usos preponderantes, em treze classes de qualidade. Assim, os requisitos a que estão sujeitas as águas do Território Nacional variam de acordo com o uso e, para cada classe, estão estabelecidos os padrões de qualidade, onde são definidos limites individuais, para cada

substância, em cada classe (Brasil, 2005a). A Tabela 3.3 apresenta as classes de água doce e seus respectivos usos.

TABELA 3.3 – Classificação das águas doces, conforme seus usos, segundo Resolução CONAMA N° 357/05

Classe	Águas destinadas:
Classe especial	•ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção; •à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; •à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.
Classe 1	•ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; •à proteção das comunidades aquáticas; •à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; •à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; •à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.
Classe 2	•ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; •à proteção das comunidades aquáticas; •à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; •à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; •à aquicultura e à atividade de pesca.
Classe 3	•ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; •à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; •à pesca amadora; •à recreação de contato secundário; •à dessedentação de animais.
Classe 4	•à navegação; •à harmonia paisagística.

Fonte: Brasil (2005a).

A Lei Estadual, Deliberação CECA/MS N°003, de 20 de junho de 1997, que dispõe sobre a preservação e utilização das águas das bacias hidrográficas do Estado de Mato Grosso do Sul, tem suas observações embasadas nas disposições constantes na Resolução CONAMA N° 20, de 18 de junho de 1986, revogada pela vigente Resolução CONAMA N° 357 de 2005 (Mato Grosso do Sul, 1997).

A Tabela 3.4 mostra os limites de concentrações dos metais em estudo para as classes estabelecidas no enquadramento da Resolução CONAMA N° 357/05.

TABELA 3.4 – Limites de concentração de metais para as classes estabelecidas no enquadramento da Resolução CONAMA Nº 357/05

Parâmetro (Metais)	Unidade	Limites			
		Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
Cádmio total	mgCd.L ⁻¹	0,001	0,001	0,01	-
Chumbo total	mgPb.L ⁻¹	0,01	0,01	0,033	-
Cobre dissolvido	mgCu.L ⁻¹	0,009	0,009	0,013	-
Cromo total	mgCr.L ⁻¹	0,05	0,05	0,05	-
Ferro dissolvido	mgFe.L ⁻¹	0,3	0,3	5,0	-
Manganês total	mgMn.L ⁻¹	0,1	0,1	0,5	-
Níquel total	mgNi.L ⁻¹	0,025	0,025	0,025	-
Zinco total	mgZn.L ⁻¹	0,18	0,18	5	-

Fonte: Brasil (2005a).

No Brasil, ainda não foi elaborado um sistema contendo padrões de referência de metais no solo para avaliação de áreas em relação à contaminação. Em função dessa ausência de valores orientadores, a CETESB (2005) publicou em 23 de novembro de 2005 a DECISÃO DE DIRETORIA Nº 195-2005- E, que dispõe sobre os Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. Os Valores Orientadores são definidos e têm a sua utilização como segue:

- *Valor de Referência de Qualidade (VRQ)* é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea, é determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos e amostras de águas subterrâneas de diversos aquíferos do Estado de São Paulo.
- *Valor de Prevenção (VP)* é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Foi determinado para o solo, com base em ensaios com receptores ecológicos.
- *Valor de Intervenção (VI)* é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerada um cenário de exposição genérico. Para o solo, foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima – APM_{Max}, Residencial e Industrial.

A Tabela 3.5 apresenta os valores orientadores para metais em solo para o Estado de São Paulo.

TABELA 3.5 – Valores orientadores para metais em solos no Estado de São Paulo

Substância	Solo (mg.kg ⁻¹ de peso seco)				
	Referência de Qualidade	Prevenção	Intervenção		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Alumínio (Al)	-	-	-	-	-
Antimônio (Sb)	<0,5	2	5	10	25
Arsênio (As)	3,5	15	35	55	150
Bário (Ba)	75	150	300	500	750
Boro (B)	-	-	-	-	-
Cádmio (Cd)	<0,5	1,3	3	8	20
Chumbo (Pb)	17	72	180	300	900
Cobalto (Co)	13	25	35	65	90
Cobre (Cu)	35	60	200	400	600
Cromo (Cr)	40	75	150	300	400
Ferro (Fe)	-	-	-	-	-
Manganês (Mn)	-	-	-	-	-
Mercurio (Hg)	0,05	0,5	12	36	70
Molibdênio (Mo)	<4	30	50	100	120
Níquel (Ni)	13	30	70	100	130
Nitrato (como N)	-	-	-	-	-
Prata (Ag)	0,25	2	25	50	100
Selênio (Se)	0,25	5	-	-	-
Vanádio (V)	275	-	-	-	-
Zinco (Zn)	60	300	450	1000	2000

Fonte: Adaptado de CETESB (2005)

Quanto aos padrões de qualidade das hortaliças em relação aos níveis de metais, o Decreto da ANVISA N° 55871, de 26 de março de 1965 (BRASIL, 1965) determina os limites máximos de tolerância (LMT) para os metais estudados (Tabela 3.6).

TABELA 3 (LMT) para os metais estudados (Tabela 3.6).

TABELA 3.6 – Limite Máximo de Tolerância (LMT) para alguns metais em alimentos

Contaminante Inorgânico	LMT (mg.kg ⁻¹)
Cádmio	1,00
Chumbo	0,50
Cobre	30,00
Cromo	0,10
Níquel	5,00
Zinco	50,00

Fonte: Adaptado de Brasil (1965)

3.6 Métodos de Determinação de Metais

Em geral, amostras ambientais não podem ser analisadas sem uma preparação preliminar. No caso dos metais, um pré-tratamento da amostra é freqüentemente necessário para apresentar os analitos da metodologia em uma forma apropriada. Existem várias maneiras de preparar as amostras, sendo a digestão em meio ácido a mais comumente empregada. Para atingir os baixos níveis de concentração de amostras reais, muitas vezes é necessária uma etapa de concentração da amostra antes da análise ou ainda é preciso fazer extrações, quelação e complexação.

Os metais podem ser determinados satisfatoriamente por uma variedade de métodos, os quais a escolha freqüentemente depende da precisão e sensibilidade requerida. São empregados métodos colorimétricos bem como métodos instrumentais, por exemplo, Espectroscopia de Absorção Atômica, incluindo chama, eletrotérmica (forno), geração de hidreto e técnicas de vapor frio; Fotometria de Chama, Espectroscopia de Emissão Atômica, Espectroscopia de Massa Atômica e Voltametria de Redissolução Anódica (Sibilia, 1988).

Métodos de absorção atômica de chama geralmente são aplicados a concentrações moderadas ($0,1$ a 10mg.L^{-1}) em amostras matrizes limpas e complexas. Métodos eletrotérmicos geralmente podem aumentar a sensibilidade se problemas da matriz não interferirem. Técnicas de emissão são aplicáveis sobre uma ampla faixa linear e são especialmente sensíveis para elementos refratários. Espectrometria de massa oferece significativo aumento da sensibilidade para alguns elementos (tão baixo quanto $0,01\mu\text{g.L}^{-1}$) em uma variedade de matrizes ambientais. Fotometria de chama dá bons resultados para amostras com altas concentrações para vários elementos dos grupos I e II da Tabela Periódica. Redissolução anódica oferece alta sensibilidade para vários elementos em matrizes relativamente limpas. Métodos colorimétricos são aplicados para determinações de um metal específico quando se sabe que interferentes não comprometem a precisão do método (APHA, 2005).

A maioria das determinações de elementos metálicos envolve técnicas como Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado ou Espectrometria de Massa e técnicas monoelementares como a Espectroscopia de Absorção Atômica. No presente trabalho, as análises foram feitas por Espectroscopia de Absorção Atômica com Atomização por Chama. Esta técnica aplica-se a uma grande faixa de metais e é indicada, quando se deseja quantificar, desde baixas concentrações até níveis de porcentagem (concentrações superiores a 10mgMetal.L^{-1}) (Bostellman, 2006).

4 METODOLOGIA

As análises dos metais nas amostras de água, solo e hortaliças foram realizadas no Laboratório de Qualidade Ambiental (LAQUA) do Departamento de Hidráulica e Transporte (DHT) da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS).

4.1 Descrição da Área de Estudo

Segundo a carta de drenagem desenvolvida pelo Instituto Municipal de Planejamento Urbano e de Meio Ambiente, a rede hidrográfica de Campo Grande é constituída por 10 (dez) microbacias: Bandeira (área de 19,5 km²), Prosa (área de 30,9 km²), Anhanduí (área de 29,9 km²), Lageado (área de 51,1 km²), Gameleira (área de 16,6 km²), Bálsamo (área de 13,4 km²), Imbirussu (área de 55,1 km²), Coqueiro (área de 35,3 km²), Segredo (área de 46,1 km²) e Lagoa (35,7 km²). Os trabalhos foram desenvolvidos em duas bacias urbanas de Campo Grande: a Bacia do Córrego Bandeira e a Bacia do Córrego Segredo (Figura 4.1), como unidades de gestão (Campo Grande, 1997).

As duas bacias em estudo estão inseridas na área que compreende parte do cinturão verde de Campo Grande, composto, principalmente, por pequenos produtores. Em torno dos Córregos Bandeira e Segredo estão instaladas hortas que abastecem parte do mercado consumidor de legumes e hortaliças da região.

Todos os pontos amostrados foram georeferenciados pelo equipamento de Posicionamento Global por Satélite (GPS), Modelo: Brunton MNS.

4.2 Amostragem

Na escolha do local adequado de coleta é importante considerar que a qualidade de um corpo de água ou solo varia conforme o lugar e o decorrer do tempo. Estabelecer o plano de coleta de amostras é apenas uma das etapas necessárias à caracterização de águas, solos e verduras, mas delas dependem todas as etapas subseqüentes: análises laboratoriais, interpretação de dados, elaboração de relatórios e tomadas de decisões quanto à qualidade da água. Antes da coleta, os pontos de amostragem foram visitados para inspeção visual e definição do melhor local para a coleta das amostras. A amostragem foi realizada com precauções para evitar todas as fontes possíveis de contaminação e perdas, pois a

confiabilidade dos resultados e a interpretação adequada dos resultados analíticos dependem da correta execução dos procedimentos.

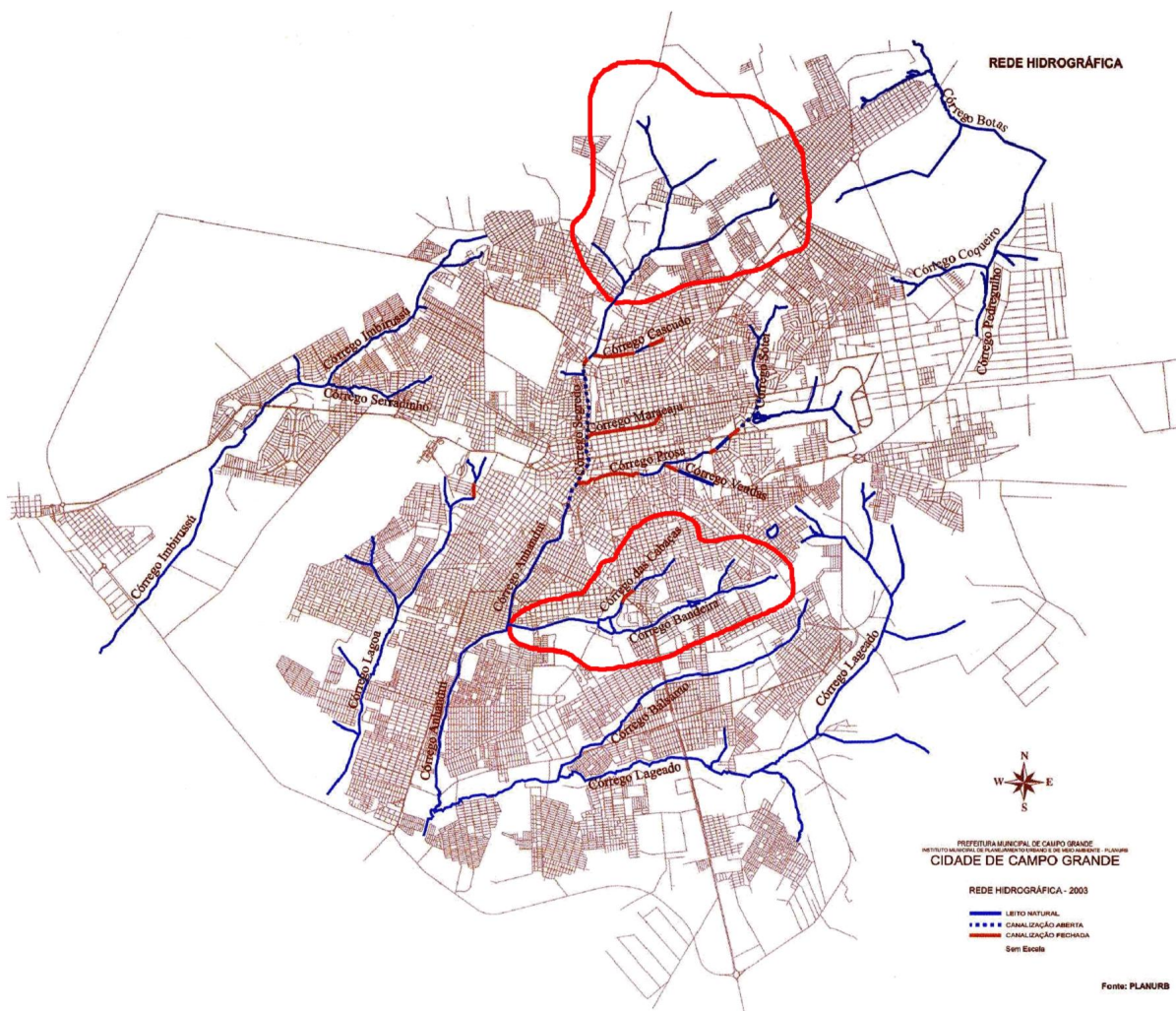


FIGURA 4.1 – Carta de drenagem de Campo Grande indicando as Bacias de estudo.
Fonte: Adaptado de Campo Grande (1997)

Os locais foram escolhidos através de estudos, visando amostrar o curso d'água desde a sua nascente até a exutória da bacia, incluindo pontos de contribuição dos córregos afluentes. As amostragens foram realizadas nos pontos, descritos a seguir, que recebem as cargas tóxicas, de todos os contribuintes, na grande maioria, das áreas de cultivo de hortaliças, águas provenientes de infiltrações, de drenagem pluvial, do lançamento de esgoto doméstico e efluentes industriais, do excedente das chuvas ou de irrigação. As coletas das amostras foram divididas em duas campanhas, sendo a primeira realizada em período de estiagem e a segunda em período de chuva.

4.2.1 Água

Além das amostras de água do leito dos Córregos Bandeira e Segredo e seus contribuintes, foram amostrados pontos de água dos tanques utilizados na pré-lavagem de hortaliças, em um total de 45 amostras analisadas.

Os procedimentos e técnicas de coleta e preservação das amostras seguiram as recomendações do Método 3010B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Conforme recomendações, as amostras foram coletadas em frascos de polietileno e preservadas por acidificação com ácido nítrico (HNO_3) concentrado até $\text{pH} < 2$. Após a coleta, as amostras foram mantidas sob refrigeração a uma temperatura próxima a 4°C , até a digestão.

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram imagens de trechos dos córregos Bandeira e Segredo e os tanques de água utilizados nas hortas para a pré-lavagem das hortaliças.



FIGURA 4.2 – Imagens dos Córregos Bandeira (a) e Segredo (b).



FIGURA 4.3 – Tanques utilizados para pré-lavagem de verduras.

A localização dos pontos de coleta de água da Bacia do Córrego Bandeira estão ilustrados na Figura 4.4 e descritos com as respectivas coordenadas geográficas na Tabela 4.1.



FIGURA 4.4 – Imagem de satélite da localização dos pontos de amostragem de água na Bacia do Córrego Bandeira.

Fonte: Adaptado de Google Earth™ serviço de mapa (GOOGLE, 2007).

TABELA 4.1 – Descrição dos pontos de amostragem de água na Bacia do Córrego Bandeira e suas coordenadas geográficas

Ponto	Descrição do Local	Coordenadas	
B1	Nascente do córrego Bandeira.	20° 29' 35,52'' S	54° 34' 48,00'' W
B2	Nascente do córrego Portinho Pache.	20° 29' 18,88'' S	54° 35' 11,86'' W
B3	Córrego Portinho Pache antes desembocar no córrego Bandeira.	20° 29' 39,19'' S	54° 35' 21,04'' W
B4	Córrego Bandeira antes da junção com Córrego Portinho Pache.	20° 29' 42,86'' S	54° 35' 17,49'' W
B5	Jusante do Rádio Clube Campo (Rua Spipe Calarge).	20° 30' 07,44'' S	54° 36' 14,41'' W
B6	Montante da área industrial próxima a BR 163.	20° 30' 07,44'' S	54° 36' 14,41'' W
B7	Jusante da área industrial próxima a BR 163 (Rua Portuguesa).	20° 30' 14,09'' S	54° 36' 26,91'' W
B8	Jusante do Lago do Amor.	20° 30' 12,85'' S	54° 37' 08,55'' W
B9	Jusante do lançamento da ETE Lago do Amor*.	20° 30' 07,93'' S	54° 37' 25,16'' W
B10	Exutória da bacia.	20° 30' 13,80'' S	54° 38' 25,73'' W
B11	Nascente do Córrego Cabaça (Bairro Carlota).	20° 29' 31,35'' S	54° 36' 21,86'' W
B12	Córrego Cabaça antes de desembocar no Córrego Bandeira.	20° 29' 57,30'' S	54° 36' 51,49'' W
B13	Junção das águas dos pontos 3 e 4.	20° 29' 44,99'' S	54° 35' 25,88'' W
B14	Jusante de área de cultivo de hortaliças (hortas).	20° 30' 11,68'' S	54° 37' 47,11'' W

*Estação de Tratamento de Efluentes.

A localização dos pontos de coleta de água na Bacia do Córrego Segredo estão ilustrados na Figura 4.5 e descritos com as respectivas coordenadas geográficas na Tabela 4.2.



FIGURA 4.5 – Imagem de satélite da localização dos pontos de amostragem de água na Bacia do Córrego Segredo.
Fonte: Adaptado de Google Earth™ serviço de mapa (GOOGLE, 2007).

TABELA 4.2 – Descrição dos pontos de amostragem de água na Bacia do Córrego Segredo e suas coordenadas geográficas

Ponto	Descrição do Local	Coordenadas	
S1	Nascente do Córrego Segredo	20° 22' 58,86'' S	54° 36' 14,68'' W
S2	Nascente do 1º afluente (Mata do Segredo)	20° 23' 45,30'' S	54° 35' 34,62'' W
S3	Córrego Segredo antes da junção com o 1º afluente	20° 24' 02,60'' S	54° 36' 12,41'' W
S4	1º afluente antes de desaguar no Córrego Segredo	20° 24' 04,84'' S	54° 36' 03,53'' W
S5	Tanque de água utilizada para pré-lavagem de verduras	20° 23' 46,41'' S	54° 36' 26,95'' W
S6	Tanque de água utilizada para pré-lavagem de verduras	20° 24' 03,82'' S	54° 35' 52,61'' W
S7	Nascente do 2º afluente	20° 24' 27,44'' S	54° 35' 01,95'' W
S8	2º afluente antes de desaguar no Córrego Segredo	20° 24' 57,90'' S	54° 36' 06,32'' W
S9	2º trecho do Córrego Segredo	20° 24' 48,06'' S	54° 36' 17,97'' W
S10	3º trecho do Córrego Segredo	20° 25' 17,76'' S	54° 36' 43,22'' W
S11	Córrego Seminário antes de desaguar no Córrego Segredo	20° 25' 19,53'' S	54° 36' 54,23'' W
S12	Nascente do Córrego Seminário	20° 24' 52,34'' S	54° 37' 19,91'' W
S13	Exutória da bacia	20° 26' 06,45'' S	54° 37' 09,08'' W
S14	Tanque de água utilizada para pré-lavagem de verduras	20° 23' 53,60'' S	54° 35' 41,45'' W
S15	Mistura das águas dos pontos S10 e S11	20° 25' 31,05'' S	54° 36' 50,71'' W

4.2.2 Hortaliças

Foram coletadas em uma única campanha 22 amostras de verduras, entre elas alface, agrião, rúcula, escarola, couve e brócolis, nas hortas localizadas nas proximidades dos córregos estudados. As hortaliças foram retiradas de oito áreas produtoras, sendo cinco hortas localizadas na Bacia do Córrego Segredo e três hortas na Bacia do Córrego Bandeira.

A escolha das verduras não seguiu um padrão, pois dependia da disponibilidade no momento da coleta. As verduras foram acondicionadas individualmente em sacos de polietileno descartáveis de primeiro uso, sem contato manual e mantidas sob refrigeração desde a coleta até o início das análises.

A localização das hortas na Bacia do Córrego Bandeira é apresentada na Figura 4.6.



FIGURA 4.6 – Imagem de satélite da localização dos pontos de amostragem nas hortas da Bacia do Córrego Bandeira.

Fonte: Adaptado de Google Earth™ serviço de mapa (GOOGLE, 2007).

A localização das hortas na Bacia do Córrego Segredo é apresentada na Figura 4.7.



FIGURA 4.7 – Imagem de satélite da localização dos pontos de amostragem nas hortas da Bacia do Córrego Segredo.

Fonte: Adaptado de Google Earth™ serviço de mapa (GOOGLE, 2007).

A Tabela 4.3 apresenta as coordenadas geográficas dos pontos de amostragem de hortaliças e solos nas Bacias dos córregos Bandeira e Segredo.

TABELA 4.3 – Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem de solo e verdura

Ponto	Coordenadas Geográficas	
HB1	20° 30' 14,64" S	54° 37' 35,56" W
HB2	20° 29' 23,82" S	54° 34' 44,58" W
HB3	20° 29' 22,36" S	54° 34' 24,31" W
HS1	20° 24' 00,82" S	54° 35' 52,61" W
HS2	20° 23' 56,89" S	54° 34' 41,79" W
HS3	20° 24' 21,97" S	54° 36' 19,83" W
HS4	20° 25' 44,40" S	54° 36' 54,43" W
HS5	20° 24' 47,64" S	54° 35' 40,38" W

4.2.3 Solos

As amostras de solo foram coletadas das mesmas hortas de onde foram retiradas as verduras. De cada horta, foram amostrados solos de 3 canteiros diferentes, perfazendo um total de 15 amostras em cada campanha. As coletas de solo foram feitas em duas épocas distintas, a primeira em período de estiagem e a segunda em período de chuva.

A amostragem de solos foi baseada nas recomendações da EPA SW/846 (1997). Foram utilizados sacos de polietileno descartáveis de primeiro uso para amostragem. As amostras foram mantidas resfriadas (4°C) até o processo de digestão antes de ser analisada.

A Figura 4.8 apresenta imagens das hortas visitadas nas Bacias dos Córregos Bandeira e Segredo.

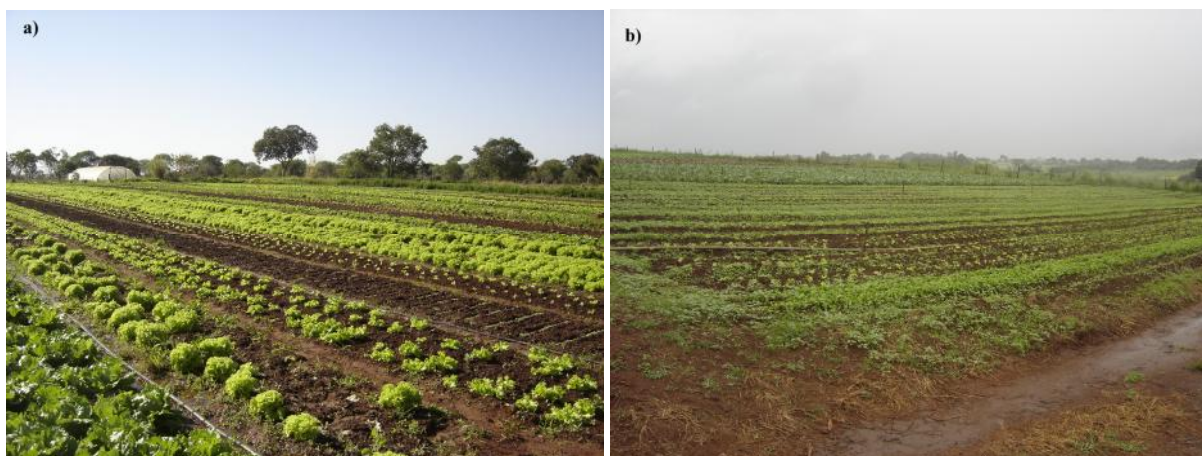


FIGURA 4.8 – Imagens de hortas nas Bacias dos Córregos Bandeira (a) e Segredo (b).

4.3 Digestão das Amostras

O processo de digestão da amostra é feito para reduzir interferências por matéria orgânica e converter metais associados a partículas para uma forma, normalmente, o metal livre, que possa ser determinada por absorção atômica.

As amostras de água foram digeridas por via ácida com ácidos nítrico e clorídrico e aquecimento com redução de volume, conforme metodologia descrita detalhadamente pelos métodos 3030D e 3030F do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Para a digestão das amostras de solo, cerca 1-2 gramas (peso seco) da amostra foi digerida com repetidas adições de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, conforme descrito detalhadamente pelo Método 3050 da EPA (1997).

As análises das hortaliças foram baseadas na metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (Brasil, 2005b), por via seca e digestão com ácido nítrico

4.4 Análises

A técnica de análise utilizada para os metais foi Espectrometria de Absorção Atômica, utilizando o equipamento Espectrômetro de Absorção Atômica, multi seqüencial 220-FS da Varian, conforme os métodos analíticos 3111 e 3111B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Para a construção das curvas de calibração, foram feitas diluições a partir de Solução Padrão Concentrada (Tritisol-Merck) de cada metal estudado. Todos os demais reagentes utilizados apresentavam grau P.A.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os eventos foram observados entre as datas 02/07/2007 a 08/04/2008. As amostras foram coletadas, preservadas, e transportadas para o LAQUA, UFMS, para análises laboratoriais. Serão apresentados e discutidos, a seguir, os resultados encontrados dos metais analisados nas amostras de água, hortaliças e solos coletados nas bacias dos córregos Bandeira e Segredo, em Campo Grande, MS.

5.1 Água

A primeira campanha para coleta de água realizada na Bacia do Córrego Bandeira foi em 02 de julho de 2007, época de seca. Nesta ocasião, os pontos B2, B3, B4 e B11 não foram amostrados. A segunda coleta de água nessa bacia foi realizada em 19 de novembro de 2007, período de chuva na região. Nessa campanha, os pontos B13 e B14 não foram amostrados. Os resultados das análises de água na Bacia do Córrego Bandeira estão descritos detalhadamente na Tabela 5.1.

A primeira coleta de água na Bacia do Córrego Segredo foi realizada em 16 de julho de 2007, período de estiagem. Nessa campanha, os pontos S3, S4, S5 e S12 não foram amostrados. Em 26 de fevereiro de 2008 foi realizada a segunda coleta de água nessa bacia. Os pontos S14 e S15 não foram coletados na segunda campanha. Os resultados das análises de água no Córrego Segredo estão descritos detalhadamente na Tabela 5.2.

Os resultados de metais encontrados nas amostras de água serão apresentados a seguir por meio de gráficos que mostram a concentração de cada metal detectado nos pontos coletados em comparação com os limites de concentração de metais para as classes estabelecidas no enquadramento da Resolução CONAMA N° 357/05, nas duas campanhas realizadas.

TABELA 5.1 – Resultados das análises de metais em águas do Córrego Bandeira

Ponto	Coleta	Concentração (mg.L ⁻¹)							
		Cd	Pb	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Zn
B1	1 ^a	0,007	0,097	<LD	<LD	1,835	0,077	<LD	0,009
	2 ^a	0,004	0,050	<LD	<LD	3,993	0,152	0,023	0,038
B2	1 ^a	---	---	---	---	---	---	---	---
	2 ^a	0,005	0,058	0,006	0,006	0,469	0,072	0,021	0,055
B3	1 ^a	---	---	---	---	---	---	---	---
	2 ^a	0,003	0,058	0,011	<LD	4,890	0,223	0,020	0,067
B4	1 ^a	---	---	---	---	---	---	---	---
	2 ^a	0,005	0,063	<LD	<LD	6,303	0,301	0,019	0,041
B5	1 ^a	0,006	0,095	0,005	<LD	2,157	0,181	<LD	0,031
	2 ^a	0,005	0,067	0,020	<LD	6,659	0,464	0,021	0,058
B6	1 ^a	0,007	0,115	0,003	<LD	1,801	0,129	<LD	0,019
	2 ^a	0,005	0,108	0,013	<LD	3,799	0,247	0,017	0,062
B7	1 ^a	0,009	0,126	0,003	<LD	1,569	0,117	<LD	0,030
	2 ^a	0,007	0,092	0,012	<LD	2,592	0,197	0,018	0,097
B8	1 ^a	0,009	0,139	<LD	<LD	1,062	0,090	<LD	0,025
	2 ^a	0,006	0,100	0,062	0,014	12,869	0,067	0,033	0,093
B9	1 ^a	0,009	0,148	<LD	<LD	0,318	0,034	<LD	0,043
	2 ^a	0,006	0,086	0,042	0,006	9,232	0,086	0,024	0,094
B10	1 ^a	0,011	0,140	0,003	<LD	1,882	0,073	<LD	0,024
	2 ^a	0,006	0,086	0,032	<LD	5,967	0,080	0,016	0,070
B11	1 ^a	---	---	---	---	---	---	---	---
	2 ^a	0,006	0,082	0,011	<LD	0,686	0,090	0,013	0,092
B12	1 ^a	0,012	0,174	0,005	<LD	0,327	0,045	<LD	0,052
	2 ^a	0,006	0,074	0,050	<LD	0,912	0,112	0,008	0,135
B13	1 ^a	0,006	0,089	<LD	<LD	2,441	0,130	<LD	0,041
	2 ^a	---	---	---	---	---	---	---	---
B14	1 ^a	0,012	0,162	<LD	<LD	0,594	0,060	<LD	0,021
	2 ^a	---	---	---	---	---	---	---	---
CONAMA N° 357/05									
Classes 1 e 2*		0,001	0,01	0,009	0,05	0,3	0,1	0,025	0,18
Classe 3*		0,01	0,033	0,013	0,05	5,0	0,5	0,025	5

Notas:

- (1) Os valores referem-se às coletas realizadas em 02 de julho de 2007 (1^a) e 19 de novembro de 2007 (2^a).
- (2) LD – Limite de detecção (mg.L⁻¹): Cádmio – 0,002; Cobre – 0,003; Cromo - 0,006; Níquel - 0,001; Zinco - 0,001.
- (3) --- : Pontos não amostrados.
- (4) *Valores de Referência: Limites estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 357/05.
- (5) Os números em negrito representam valores muito próximos, iguais ou superiores aos limites estabelecidos para Classe 1, segundo a Resolução CONAMA N° 357/05.
- (6) Os números em vermelho representam valores muito próximos, iguais ou superiores aos limites estabelecidos para Classe 3, segundo a Resolução CONAMA N° 357/05.

TABELA 5.2 – Resultados das análises de metais em águas do Córrego Segredo

Ponto	Coleta	Concentração (mg.L ⁻¹)							
		Cd	Pb	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Zn
S1	1 ^a	0,002	0,031	<LD	0,132	0,271	0,027	0,004	0,027
	2 ^a	0,006	0,106	0,004	<LD	0,354	0,024	0,008	0,080
S2	1 ^a	0,002	0,037	<LD	0,120	0,231	0,014	0,005	0,021
	2 ^a	0,004	0,068	0,004	<LD	0,116	0,004	0,008	0,065
S3	1 ^a	---	---	---	---	---	---	---	---
	2 ^a	0,005	0,069	0,007	<LD	2,752	0,101	0,004	0,082
S4	1 ^a	---	---	---	---	---	---	---	---
	2 ^a	0,005	0,072	0,007	<LD	1,545	0,119	0,009	0,047
S5	1 ^a	---	---	---	---	---	---	---	---
	2 ^a	0,006	0,077	0,008	<LD	0,601	0,012	0,010	0,069
S6	1 ^a	<LD	0,044	<LD	0,088	2,484	0,239	<LD	0,020
	2 ^a	0,006	0,080	0,010	<LD	2,962	0,152	0,006	0,088
S7	1 ^a	---	---	---	---	---	---	---	---
	2 ^a	0,006	0,072	0,021	<LD	9,638	0,211	0,005	0,054
S8	1 ^a	0,002	0,048	0,007	0,147	3,502	0,146	0,004	0,091
	2 ^a	0,005	0,075	0,014	<LD	2,305	0,092	0,006	0,034
S9	1 ^a	0,002	0,048	0,020	0,181	7,442	0,243	0,009	0,060
	2 ^a	0,006	0,092	0,017	<LD	5,136	0,165	0,001	0,059
S10	1 ^a	0,002	0,037	0,007	0,125	2,811	0,074	0,004	0,033
	2 ^a	0,006	0,086	0,014	<LD	2,664	0,094	0,001	0,068
S11	1 ^a	<LD	0,039	<LD	0,049	0,846	0,053	<LD	0,025
	2 ^a	0,006	0,073	0,010	<LD	1,027	0,074	0,005	0,036
S12	1 ^a	---	---	---	---	---	---	---	---
	2 ^a	0,006	0,077	0,011	<LD	1,511	0,504	0,005	0,034
S13	1 ^a	0,002	0,042	0,004	0,036	1,496	0,042	<LD	0,028
	2 ^a	<LD	0,008	0,010	<LD	3,110	0,099	0,002	0,089
S14	1 ^a	0,002	0,052	0,006	0,039	3,210	0,039	0,003	0,106
	2 ^a	---	---	---	---	---	---	---	---
S15	1 ^a	<LD	0,039	0,005	<LD	1,933	0,059	<LD	0,051
	2 ^a	---	---	---	---	---	---	---	---
CONAMA Nº 357/05									
Classes 1 e 2*		0,001	0,01	0,009	0,05	0,3	0,1	0,025	0,18
Classe 3*		0,01	0,033	0,013	0,05	5,0	0,5	0,025	5

Notas:

- (1) Os valores referem-se às coletas realizadas em 16 de julho de 2007 (1^a) e 26 de fevereiro de 2008 (2^a).
- (2) LD – Limite de detecção (mg.L⁻¹): Cádmio – 0,002; Cobre – 0,003; Cromo - 0,006; Níquel - 0,001; Zinco - 0,001.
- (3) --- : Pontos não amostrados.
- (4) *Valores de Referência: Limites estabelecidos pela Resolução CONAMA Nº 357/05.
- (5) Os números em negrito representam valores muito próximos, iguais ou superiores aos limites estabelecidos para Classe 1, segundo a Resolução CONAMA Nº 357/05.
- (6) Os números em vermelho representam valores muito próximos, iguais ou superiores aos limites estabelecidos para Classe 3, segundo a Resolução CONAMA Nº 357/05.

5.1.1 Cádmi

A Figura 5.1 apresenta o resultado para o cádmio nos pontos de amostragem de água na Bacia do Córrego Bandeira.

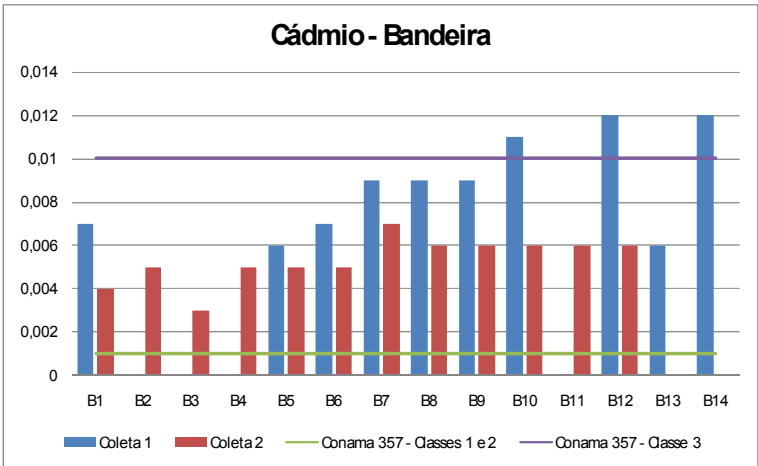


FIGURA 5.1 – Concentrações de Cd em águas da Bacia do Córrego Bandeira.

Na Bacia do Córrego Bandeira, todos os pontos apresentaram concentrações de cádmio acima do limite para águas de Classes 1 e 2. Na primeira coleta, os pontos B10 (exutória da bacia), B12 (Córrego Cabaça) e B14 (jusante de área de cultivo) apresentaram níveis acima do limite para Classe 3. Além do acúmulo do metal ao longo do curso d’água, esses pontos que apresentaram níveis de Cd mais altos localizam-se em uma região mais urbanizada, o que pode ter contribuído pra essa elevação

A Figura 5.2 apresenta o resultado para o cádmio nos pontos de amostragem de água na Bacia do Córrego Segredo.

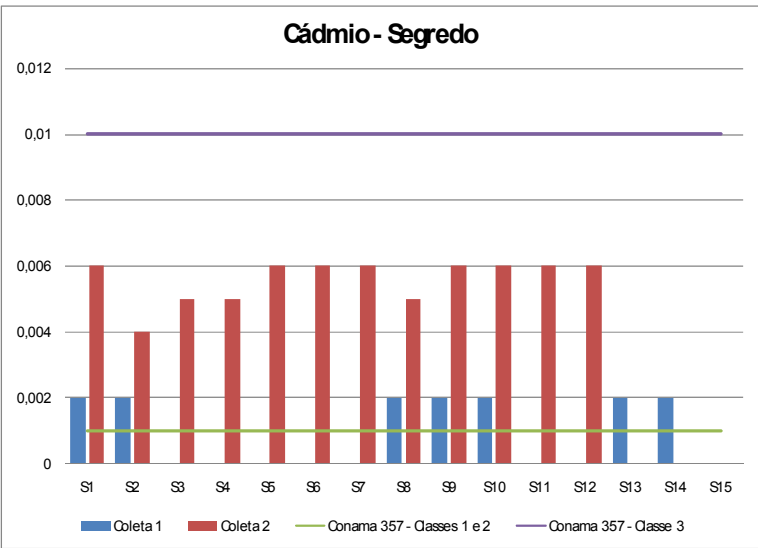


FIGURA 5.2 – Concentrações de Cd em águas da Bacia do Córrego Segredo.

Em relação ao cádmio, os níveis detectados em águas da Bacia do Córrego Segredo foram menores que no Córrego Bandeira, provavelmente por ser uma área menos urbanizada. Na primeira campanha, as concentrações do metal apresentaram-se abaixo ou muito próximas ao limite para Classes 1 e 2. Já na segunda coleta, em época de cheia, os valores estavam acima do limite das Classes 1 e 2, mas abaixo do da Classe 3. Os valores encontrados aproximam-se aos detectados por Dias (2005), uma média de 0,004 mgCd⁻¹ em amostras de água do Córrego Segredo.

5.1.2 Chumbo

A Figura 5.3 apresenta o resultado para o chumbo nos pontos de amostragem de águas da Bacia do Córrego Bandeira.

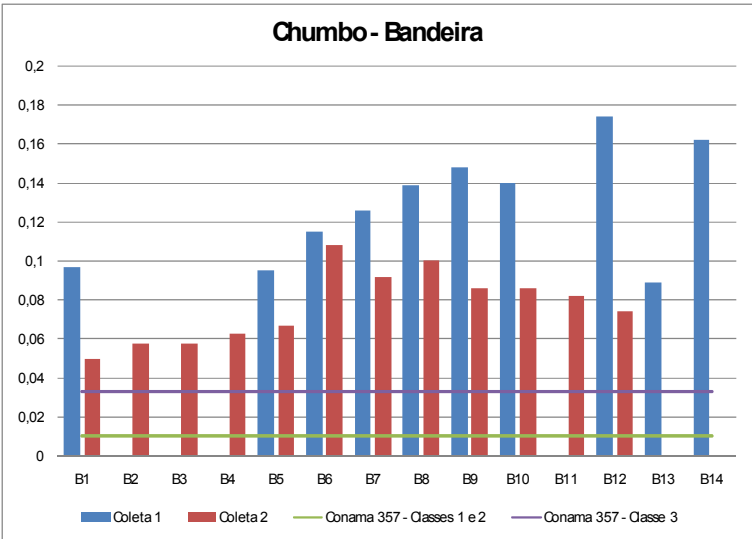


FIGURA 5.3 – Concentrações de Pb em águas da Bacia do Córrego Bandeira.

O teor de chumbo apresentou-se acima do limite para Classe 3 em todos os pontos estudados na Bacia do Córrego Bandeira e acima também das concentrações relatadas por Dias (2005), de aproximadamente 0,04 mgPb.L⁻¹. Os níveis de chumbo encontrados foram maiores na época de estiagem, apresentando uma elevação significativa a partir do ponto B7, região mais urbanizada da bacia. Nas duas coletas, valores mais baixos foram detectados nos pontos próximos a nascente.

A Figura 5.4 apresenta o resultado para o chumbo nos pontos de amostragem de água na Bacia do Córrego Segredo.

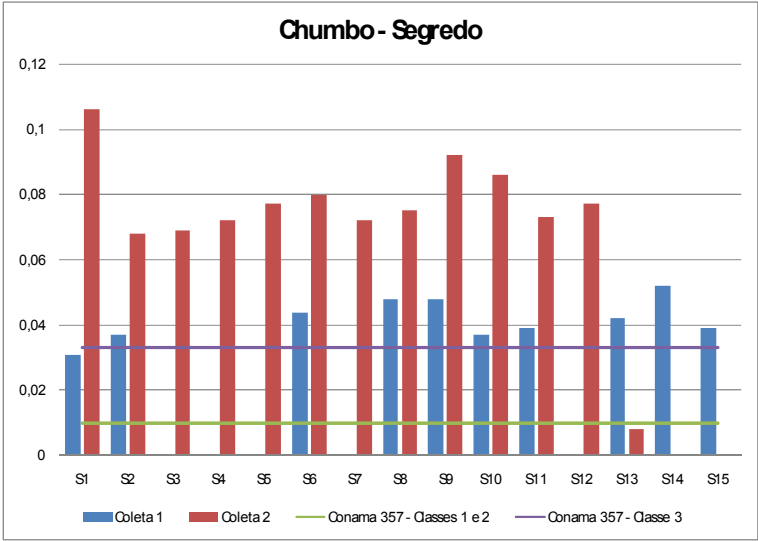


FIGURA 5.4 – Concentrações de Pb em águas da Bacia do Córrego Segredo.

Na primeira coleta de água realizada na Bacia do Córrego Segredo, os níveis de chumbo apresentaram-se muito próximos ao limite da Classe 3 em todos os pontos estudados. Já na segunda coleta, com exceção do ponto S13 (exutória da bacia), que apresentou valor abaixo do recomendado para Classes 1 e 2, as concentrações de chumbo encontradas ultrapassaram o recomendado para Classe 3 em todos os pontos.

5.1.3 Cobre

A Figura 5.5 apresenta o resultado para o cobre nos pontos de amostragem de água na Bacia do Córrego Bandeira.

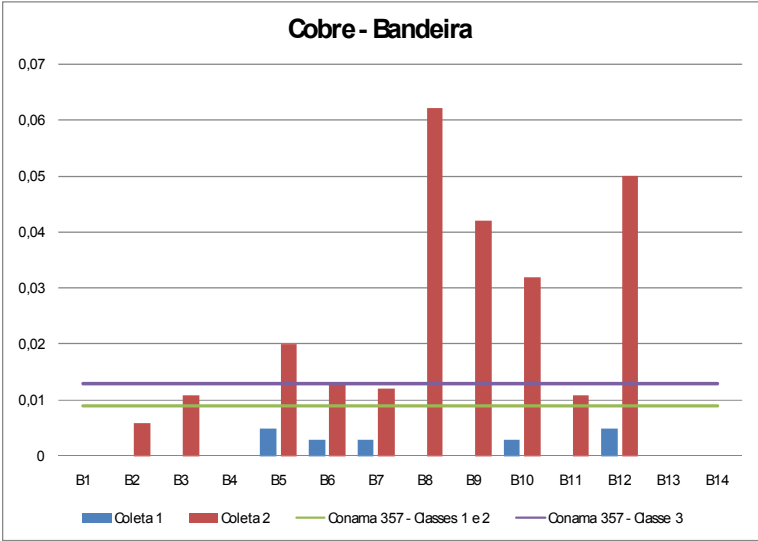


FIGURA 5.5 – Concentrações de Cu em águas da Bacia do Córrego Bandeira.

Os níveis de cobre detectados na primeira coleta de água na Bacia do Córrego Bandeira estavam abaixo do limite para Classes 1 e 2. Já na segunda campanha, os níveis se aproximaram do limite para a Classe 3, ultrapassando-os nos pontos B8 (jusante do Lago do Amor), B9 (jusante do lançamento da ETE Lago do Amor), B10 (exutória da bacia) e B12 (Córrego Cabaça). Como já foi demonstrado anteriormente, os pontos citados parecem ter uma maior concentração de contaminantes por estarem numa região de maior contribuição. Os valores encontrados aproximam-se dos determinados por Dias (2005), $0,052 \text{ mgCu.L}^{-1}$ no Córrego Cabaça e $0,072 \text{ mgCu.L}^{-1}$ no Córrego Bandeira.

A Figura 5.6 apresenta o resultado para o cobre nos pontos de amostragem de água na Bacia do Córrego Segredo.

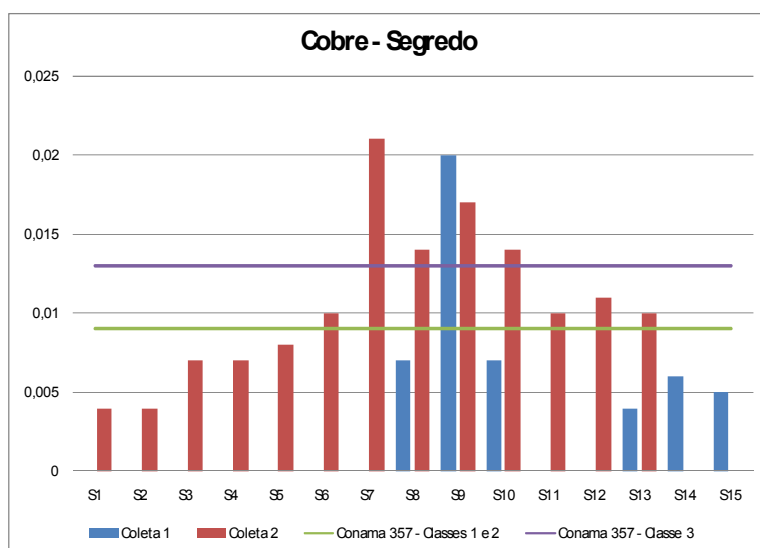


FIGURA 5.6 – Concentrações de Cu em águas da Bacia do Córrego Segredo.

Na primeira campanha realizada na Bacia do Córrego Segredo, com exceção do ponto S9 (2º trecho do Córrego Segredo), que ultrapassou o limite de cobre para Classes 3, nos demais pontos os níveis do metal apresentaram-se abaixo do valor recomendado para Classes 1 e 2. Já na segunda coleta, os níveis encontrados estavam acima do limite da Classe 3 nos pontos S7 (nascente do 2º afluente), S8 (2º afluente antes de desaguar no Córrego Segredo), S9 (2º trecho do Córrego Segredo) e S10 (3º trecho do Córrego Segredo) e abaixo ou próximos do limite das Classes 1 e 2 nos demais pontos. Os trechos onde foram encontrados as maiores concentrações possivelmente carregam as cargas dos seus contribuintes, que podem ter tido seus níveis alterados por alguma fonte de lançamento ou por uma consequência da vazão do curso d'água no momento da amostragem.

5.1.4 Cromo

Nas águas da Bacia do Córrego Bandeira, o cromo foi detectado apenas na segunda coleta nos pontos B2 (nascente do córrego Portinho Pache), B8 (jusante do Lago do Amor) e B9 (jusante do lançamento da ETE Lago do Amor) abaixo do limite estabelecido para Classes 1 e 2. Em todos os outros pontos, o metal não foi detectado.

A Figura 5.7 apresenta o resultado para o cromo nos pontos de amostragem de águas da Bacia do Córrego Segredo.

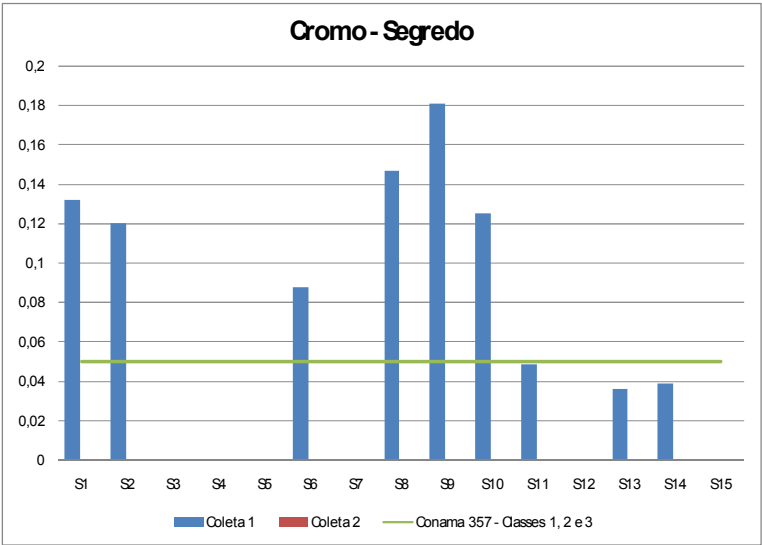


FIGURA 5.7 – Concentrações de Cr em águas da Bacia do Córrego Segredo.

Na Bacia do Córrego Segredo, os níveis de cromo detectados na primeira coleta apresentaram-se abaixo do limite para Classes 1 e 2 nos pontos S7 (nascente do 2º afluente) S11 (Córrego Seminário), S13 (exutória da bacia), S14 (tanque para pré-lavagem de verduras) e S15 (trecho do Córrego Segredo após o deságüe do Córrego Seminário) e acima nos demais pontos. Assim como para o Cu, os pontos S8, S9 e S10 apresentaram concentrações mais altas de Cr em relação aos demais pontos. Na segunda coleta, não foi detectado cromo em nenhum dos pontos.

5.1.5 Ferro

A Figura 5.8 apresenta o resultado para o ferro nos pontos de amostragem de águas da Bacia do Córrego Bandeira.

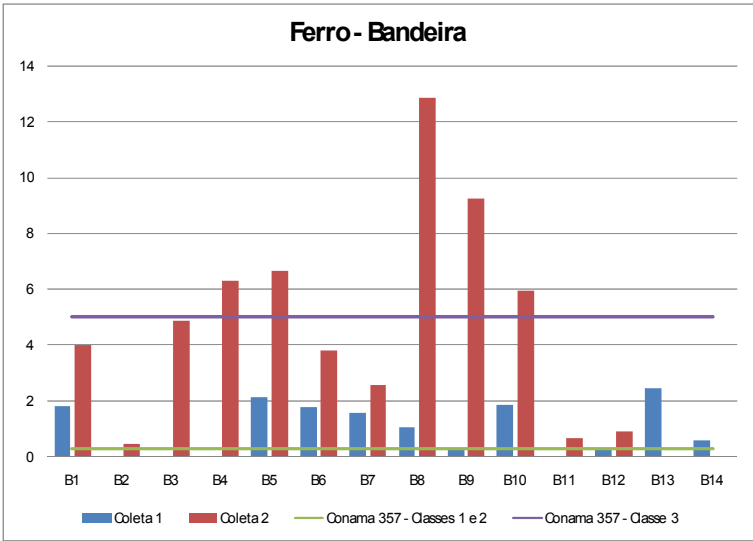


FIGURA 5.8 – Concentrações de Fe em águas da Bacia do Córrego Bandeira.

Na primeira campanha de água realizada na Bacia do Córrego Bandeira, os níveis de Fe apresentaram-se próximos ou um pouco acima do limite para Classes 1 e 2. Já na campanha de cheia, as concentrações de Fe estavam mais elevadas, ultrapassando as recomendações para Classe 3 em B4 (Córrego Bandeira antes da junção com Córrego Portinho Pache), B5 (jusante do Rádio Clube Campo), B8 (jusante do Lago do Amor), B9 (jusante do lançamento da ETE Lago do Amor) e B10 (exutória da bacia), pontos estes localizados em região urbanizada, como já dito anteriormente.

A Figura 5.9 apresenta o resultado para o ferro nos pontos de amostragem de águas da Bacia do Córrego Segredo.

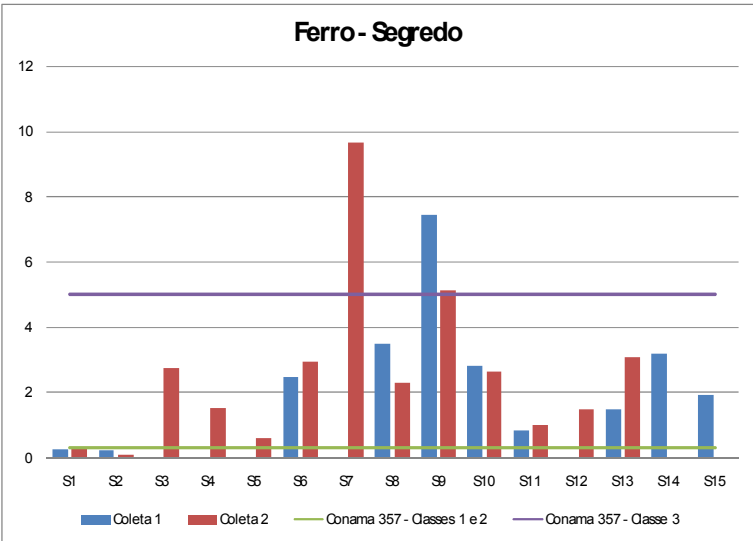


FIGURA 5.9 – Concentrações de Fe em águas da Bacia do Córrego Segredo.

Nas duas campanhas de água realizadas na Bacia do Córrego Segredo, os níveis de ferro detectados apresentaram grandes variações entre os pontos amostrados. Na 1ª coleta, somente o ponto S9 (2º trecho do Córrego Segredo) apresentou um nível de ferro acima do recomendado para Classe 3. O ponto S7 (nascente do 2º afluente) ultrapassou esse limite na 2ª coleta. Os níveis mais altos de Fe foram encontrados nos mesmos pontos onde foram detectados altos níveis dos metais anteriormente citados. Nas duas coletas, as nascentes, pontos S1 (nascente do Córrego Segredo) e S2 (nascente do 1º afluente, Mata do Segredo) apresentaram concentrações de ferro abaixo do limite das Classes 1 e 2 e os demais pontos níveis ferro acima desse limite.

5.1.6 Manganês

A Figura 5.10 apresenta o resultado para o manganês nos pontos de amostragem de águas na Bacia do Córrego Bandeira.

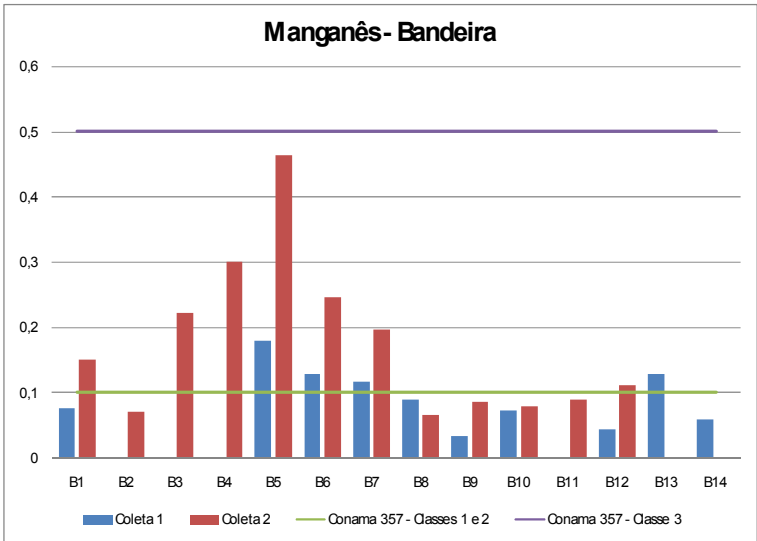


FIGURA 5.10 – Concentrações de Mn em águas da Bacia do Córrego Bandeira.

Na primeira amostragem de água na Bacia do Córrego Bandeira, os níveis de Mn estavam muito próximos do limite para Classes 1 e 2 em todos os pontos. Na segunda coleta, as concentrações foram variáveis entre os pontos, sendo que B1 (nascente do córrego Bandeira.), B3 (Córrego Portinho Pache), B4 (Córrego Bandeira antes da junção com Córrego Portinho Pache), B5 (jusante do Rádio Clube Campo), B6 (montante da área industrial próxima a BR 163) e B7 (jusante da área industrial próxima a BR 163) ultrapassaram as recomendações das Classes 1 e 2 e os demais estavam abaixo ou próximos dela. O nível mais

alto de Mn foi detectado no ponto B5 em seus pontos adjacentes, aumento ocasionado possivelmente por alguma fonte de lançamento na região ou pelo perfil de escoamento do metal no curso d'água.

A Figura 5.11 apresenta o resultado para o manganês nos pontos de amostragem de águas da Bacia do Córrego Segredo.

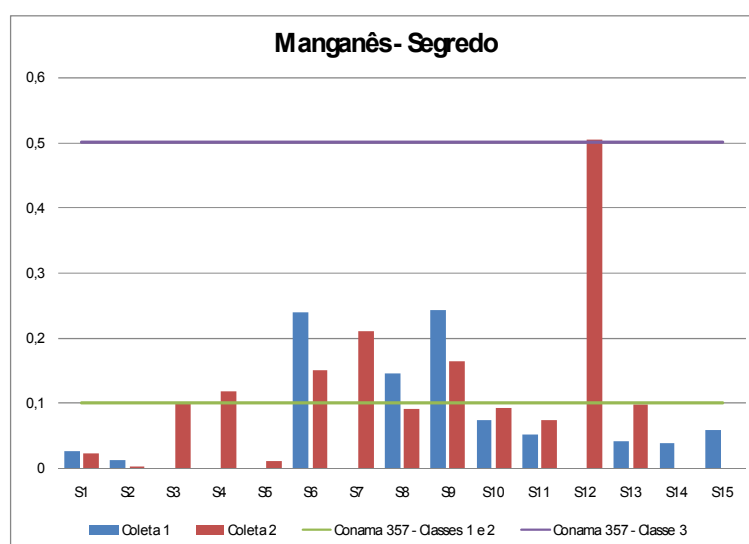


FIGURA 5.11 – Concentrações de Mn em águas da Bacia do Córrego Segredo.

Em relação ao manganês em águas da Bacia do Córrego Segredo, na primeira coleta os pontos S6 (tanque de água utilizada para pré-lavagem de verduras), S8 (2º afluyente antes de desaguar no Córrego Segredo) e S9 (2º trecho do Córrego Segredo) apresentaram níveis acima do limite para Classes 1 e 2. Na segunda campanha, os pontos S6 (tanque de água utilizada para pré-lavagem de verduras), S7 (nascente do 2º afluyente) e S9 (2º trecho do Córrego Segredo) ultrapassaram o limite para Classes 1 e 2 e o ponto S12 (nascente do Córrego Seminário) atingiu a concentração estabelecida para Classe 3.

Além de possíveis fontes de lançamento, altos teores de manganês são normalmente encontrados em solos, o que pode contribuir para a elevação da concentração do metal em águas, principalmente em épocas de chuva.

5.1.7 Níquel

A Figura 5.12 apresenta o resultado para o níquel nos pontos de amostragem de água na Bacia do Córrego Bandeira.

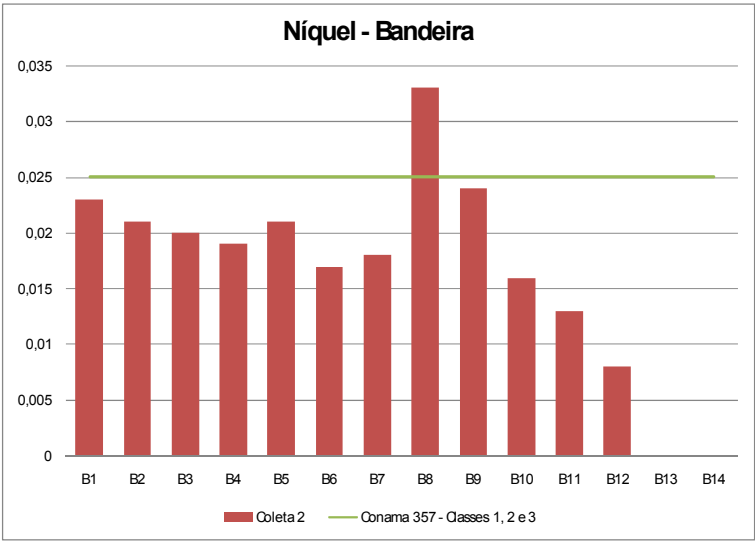


FIGURA 5.12 – Concentrações de Ni em águas da Bacia do Córrego Bandeira.

Na primeira coleta realizada no Córrego Bandeira, não foi detectado níquel em nenhum ponto. Na segunda campanha, somente o ponto B8 (jusante do Lago do Amor) ultrapassou os limites para Classes 1 e 2, possivelmente pelo acúmulo do metal no Lago, devido ao grande número de contribuintes que nele deságuam.

A Figura 5.13 apresenta o resultado para o níquel nos pontos de amostragem de águas da Bacia do Córrego Segredo.

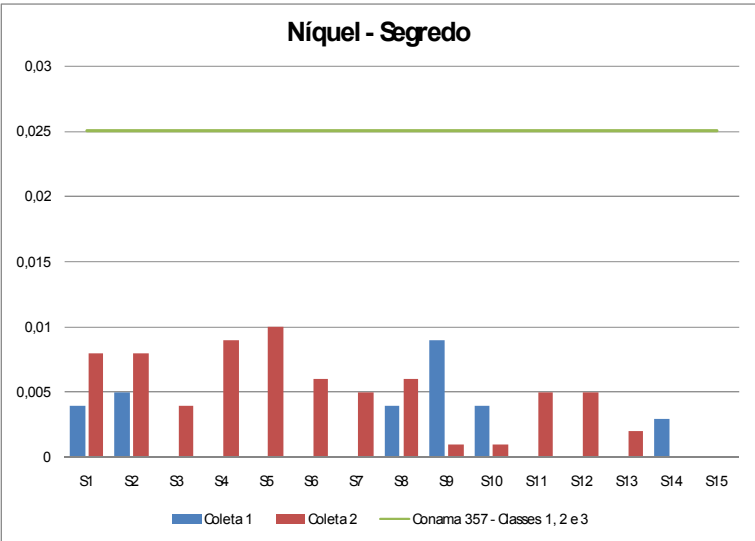


FIGURA 5.13 – Concentrações de Ni em águas da Bacia do Córrego Segredo.

Todos os pontos de água amostradas na Bacia do Córrego Segredo estavam abaixo dos limites de níquel para Classes 1 e 2 nas duas coletas realizadas.

5.1.8 Zinco

A Figura 5.14 apresenta o resultado para o zinco nos pontos de amostragem de águas da Bacia do Córrego Bandeira.

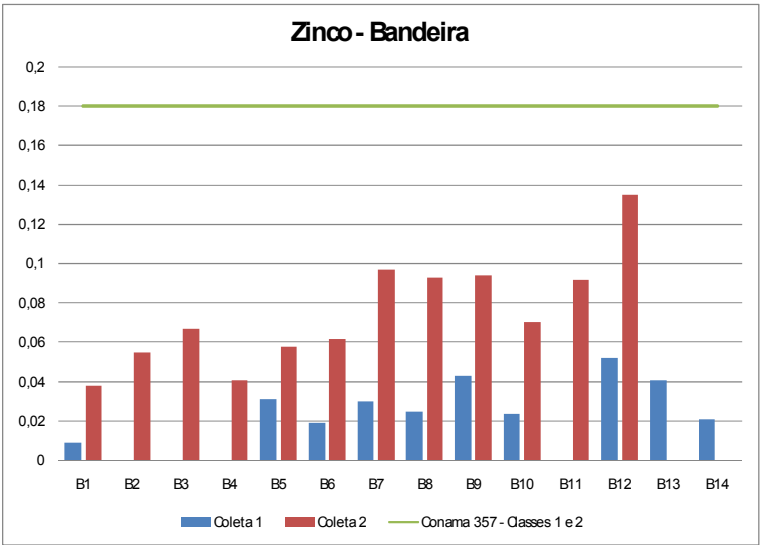


FIGURA 5.14 – Concentrações de Zn em águas da Bacia do Córrego Bandeira.

Nas duas coletas de água realizadas na Bacia do Córrego Bandeira, os níveis de zinco detectados estavam abaixo dos limites para Classes 1 e 2 em todos os pontos, sendo que valores mais elevados foram encontrados na campanha de cheia.

A Figura 5.15 apresenta o resultado para o zinco nos pontos de amostragem de águas da Bacia do Córrego Segredo.

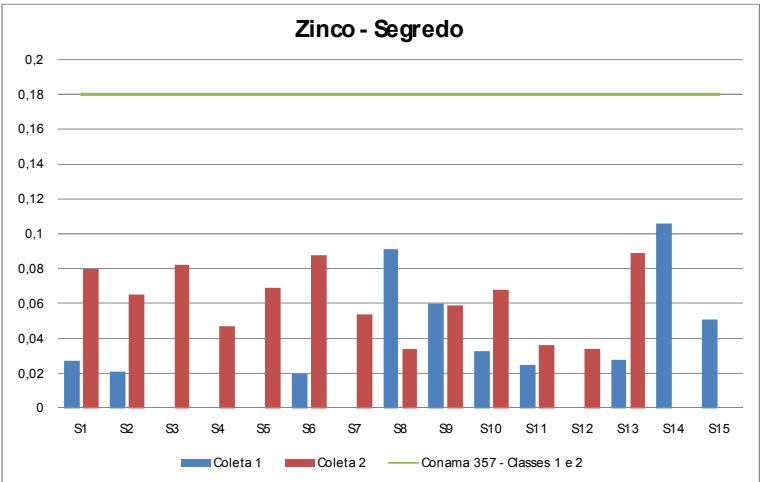


FIGURA 5.15 – Concentrações de Zn em águas da Bacia do Córrego Segredo.

Todos os pontos de água amostrados na Bacia do Córrego Segredo estavam abaixo dos limites de zinco para Classes 1 e 2 nas duas coletas realizadas.

Na Bacia do Córrego Bandeira, os níveis mais críticos foram em relação aos metais Cd, Pb e Cu, que ultrapassaram os limites da Classe 3 em vários pontos. O chumbo excedeu o limite da Classe 3 em todos os outros pontos nas duas campanhas. De forma geral, a nascente apresentou níveis de metais mais baixos.

Da mesma forma que na Bacia do Córrego Bandeira, no Córrego Segredo os níveis mais críticos foram em relação aos metais Cd, Pb e Cu. O cádmio apresentou concentrações acima das Classes 1 e 2 em todo o curso d'água monitorado. O chumbo excedeu os limites para Classe 3 em todas as amostras. Além desses metais, Cr, Fe e Mn apresentaram níveis acima dos estabelecidos pela legislação. De forma geral, a nascente apresentou níveis de metais mais baixos, aumentando as concentrações nos demais pontos do leito.

Com exceção do Cd, no trabalho realizado por Dias (2005), os metais Pb e Cu apresentaram, em média, concentrações acima dos limites para Classe 3 nos córregos Bandeira, Cabaça e Segredo. Dias (2005) ainda detectou níveis elevados de Ni nos três córregos estudados.

5.2 Hortaliças

As hortaliças são consumidas pela população, expondo-a a possíveis contaminações perigosas. Em relação à presença de metais nesses alimentos, os resultados obtidos nesse trabalho referem-se somente as amostras analisadas, não servindo como uma resposta definitiva sobre a qualidade das verduras produzidas nas regiões estudadas. Não foi feito um estudo estatístico para que essa qualidade pudesse ser avaliada de forma conclusiva.

As coletas nas hortas localizadas na Bacia do Córrego Bandeira foram realizadas em 08 de abril de 2008. As hortaliças cultivadas na Bacia do Córrego Segredo foram amostradas em 17 de março de 2008.

Os resultados das análises de metais em amostras de hortaliças coletadas em Hortas nas proximidades dos Córregos Bandeira e Segredo estão detalhados na Tabela 5.3.

TABELA 5.3 – Resultados das análises de metais em hortaliças de Hortas nas proximidades dos córregos Bandeira e Segredo

Ponto	Verdura	Concentração (mg.kg ⁻¹ peso úmido)					
		Cd	Pb	Cu	Cr	Ni	Zn
HB1	alface	0,010	0,117	0,376	0,041	<LD	2,248
	rúcula	0,026	0,273	0,743	0,086	<LD	2,838
	couve	0,027	0,260	0,288	0,064	<LD	1,958
HB2	alface	0,012	0,165	0,438	0,051	0,046	3,205
	rúcula	0,025	0,282	0,550	0,075	0,075	<LD
	escarola	0,013	0,201	1,146	0,055	0,040	2,779
HB3	alface	0,199	0,590	3,548	0,163	0,372	5,201
	rúcula	0,027	0,303	0,887	0,080	<LD	3,524
	agrião	0,033	0,212	0,809	0,075	<LD	3,031
HS1	couve	0,010	0,112	0,003	0,026	0,023	0,040
	rúcula	0,007	0,102	0,101	0,027	<LD	0,934
	brócolis	0,022	0,160	2,468	0,061	0,127	1,564
HS2	rúcula	0,036	0,469	1,851	0,151	0,060	4,675
	couve	0,016	0,188	0,063	0,054	0,007	0,526
	alface	0,012	0,175	0,584	0,069	0,130	1,431
HS3	rúcula	0,017	0,214	0,452	0,078	0,115	2,551
	couve	0,027	0,301	0,300	0,077	0,071	2,112
	alface	0,009	0,122	0,420	0,038	0,074	1,031
HS4	alface	0,011	0,120	0,421	0,031	0,036	1,278
	alface	0,025	0,157	0,489	0,079	<LD	2,898
HS5	rúcula	0,015	0,171	0,414	0,066	<LD	1,872
	couve	0,020	0,229	0,544	0,110	<LD	3,178
LMT – ANVISA*		1,00	0,50	50,00	30,00	5,00	50,00

Notas:

(1) Os valores referem-se à coleta realizada em 8 de abril de 2008 (Bacia do Bandeira) e 17 de março de 2008 (Bacia do Segredo).

(2) LD – Limite de detecção (mg.L⁻¹): Cádmio – 0,002; Cobre – 0,003; Cromo – 0,006; Níquel – 0,001; Zinco – 0,001.

(3) *Limite Máximo de Tolerância segundo ANVISA - Decreto N° 55871, de 26 de março de 1965.

(4) Os números em negrito representam valores muito próximos, iguais ou superiores ao LMT.

Dos metais analisados, em comparação com os níveis estabelecidos pela legislação, somente duas das amostras de hortaliças analisadas apresentaram níveis de chumbo próximos ao limite de referência. Os valores detectados também estão de acordo com outros trabalhos realizados, descritos na Revisão Bibliográfica.

Os resultados das análises realizadas em hortaliças estão expressos em função da massa úmida. A relação massa úmida / massa seca média das amostras analisadas foi 13. Com esse valor, é possível fazer uma previsão da concentração em peso seco das amostras.

5.3 Solos

A primeira coleta de amostras de solos de hortas localizadas na Bacia do Córrego Bandeira foi realizada em 4 de julho de 2007. A segunda campanha para amostragem de solos, em época de chuva, foi em 8 de abril de 2008. Os resultados referentes às amostras de solo coletadas nas hortas localizadas nas proximidades do Córrego Bandeira estão descritos detalhadamente na Tabela 5.4.

TABELA 5.4 – Resultados das análises de metais em solos de Hortas nas proximidades do Córrego Bandeira

Ponto	Coleta	Verdura	Concentração (mg.kg ⁻¹ peso seco)					
			Cd	Pb	Cu	Cr	Ni	Zn
HB1 - A	1 ^a .	alface	1,891	33,144	281,365	34,855	91,867	114,834
	2 ^a .	alface	2,093	32,695	279,057	32,496	80,293	110,397
HB1 - B	1 ^a .	escarola	2,097	38,050	294,317	37,851	97,473	136,622
	2 ^a .	couve	2,047	37,788	265,762	29,352	78,720	102,880
HB1 - C	1 ^a .	agrião	2,077	42,141	298,249	35,909	102,087	125,828
	2 ^a .	rúcula	1,935	37,616	228,475	22,580	71,609	133,343
HB2 - A	1 ^a .	alface	1,899	35,586	208,716	45,082	86,365	218,013
	2 ^a .	alface	2,021	38,098	217,398	37,161	68,260	176,540
HB2 - B	1 ^a .	escarola	1,204	25,790	241,176	43,533	93,910	132,881
	2 ^a .	escarola	1,892	35,951	205,348	36,050	75,088	99,039
HB2 - C	1 ^a .	agrião	2,089	45,310	193,077	41,580	87,834	115,687
	2 ^a .	rúcula	1,891	34,687	198,318	38,071	72,310	146,810
HB3 - A	1 ^a .	alface	1,696	38,615	166,334	33,426	63,959	169,328
	2 ^a .	alface	1,849	45,132	151,839	30,538	45,932	159,686
HB3 - B	1 ^a .	rúcula	1,885	34,329	151,404	31,154	58,637	134,537
	2 ^a .	rúcula	1,893	43,591	152,095	26,404	47,178	155,781
HB3 - C	1 ^a .	agrião	1,190	27,279	113,481	27,180	52,475	83,424
	2 ^a .	agrião	1,745	38,191	150,222	26,026	50,157	83,861
Valores de Referência*								
	VRQ		<0,5	17	35	40	13	60
	VP		1,3	72	60	75	30	300
	VI		3	180	200	150	70	450

Notas:

- (1) Os valores referem-se às coletas realizadas em 4 de julho de 2007 (1^a) e 8 de abril de 2008 (2^a).
- (2) LD – Limite de detecção (mg.L⁻¹): Cádmio – 0,002; Cobre – 0,003; Cromo - 0,006; Níquel - 0,001; Zinco - 0,001.
- (3) *Valores de Referência segundo DECISÃO DE DIRETORIA Nº 195-2005- E da CETESB:
VRQ – Valor de Referência de Qualidade
VP – Valor de Prevenção
VI - Valor de Intervenção
- (4) Os números em negrito representam valores muito próximos, iguais ou superiores aos VP.
- (5) Os números em vermelho representam valores muito próximos, iguais ou superiores aos VI.

Na Bacia do Córrego Segredo, a primeira coleta de solos foi feita em 29 de novembro de 2007. Na segunda campanha, realizada em 17 de março de 2008, por indisponibilidade das

hortas no momento da coleta, as amostras de solos dos pontos HS3-A, HS4-B e HS4-C não foram coletadas. Os resultados estão descritos detalhadamente na Tabela 5.5.

TABELA 5.5 – Resultados das análises de metais em solos de Hortas nas proximidades do Córrego Segredo

Ponto	Coleta	Verdura	Concentração (mg.kg ⁻¹)					
			Cd	Pb	Cu	Cr	Ni	Zn
HS1 – A	1 ^a .	alface	1,748	32,291	336,522	37,074	86,936	115,363
	2 ^a .	couve	2,363	36,282	225,718	10,535	41,747	84,035
HS1 – B	1 ^a .	rúcula	1,734	32,264	329,866	43,147	90,436	189,637
	2 ^a .	rúcula	2,324	32,825	248,705	17,526	45,703	96,732
HS1 – C	1 ^a .	agrião	1,391	28,906	325,221	33,078	91,090	131,221
	2 ^a .	brócolis	1,693	33,058	226,277	12,596	40,028	125,610
HS2 – A	1 ^a .	alface	1,931	30,695	281,371	9,170	55,309	96,622
	2 ^a .	alface	1,796	32,725	290,432	20,453	53,577	127,756
HS2 – B	1 ^a .	rúcula	1,665	27,527	225,313	8,425	45,650	70,337
	2 ^a .	rúcula	1,546	31,270	277,991	20,697	53,514	131,465
HS2 – C	1 ^a .	couve	2,084	33,911	315,431	10,514	59,297	103,344
	2 ^a .	couve	1,598	30,061	298,662	19,425	54,979	142,415
HS3 – A	1 ^a .	alface	1,098	14,574	286,584	22,360	60,192	67,379
	2 ^a .	alface	---	---	---	---	---	---
HS3 – B	1 ^a .	brócolis	1,291	19,666	299,960	22,249	69,328	84,128
	2 ^a .	rúcula	1,692	29,814	210,094	18,814	52,611	168,583
HS3 – C	1 ^a .	couve	1,134	22,770	266,629	19,369	60,752	78,042
	2 ^a .	couve	1,859	35,915	257,572	19,768	59,598	111,807
HS4 – A	1 ^a .	alface	1,075	12,807	288,787	24,147	80,066	54,258
	2 ^a .	alface	1,982	32,359	270,317	20,813	61,645	188,553
HS4 – B	1 ^a .	agrião	0,933	6,530	307,090	29,851	76,493	57,635
	2 ^a .	---	---	---	---	---	---	---
HS4 – C	1 ^a .	rúcula	3,099	50,751	309,830	24,310	79,709	130,944
	2 ^a .	---	---	---	---	---	---	---
HS5 – A	1 ^a .	alface	3,185	50,768	393,312	54,889	121,956	162,982
	2 ^a .	alface	1,946	29,781	317,324	31,582	90,365	204,526
HS5 – B	1 ^a .	rúcula	3,361	48,969	404,833	64,686	121,559	224,584
	2 ^a .	rúcula	2,050	33,932	381,115	31,589	104,921	207,646
HS5 – C	1 ^a .	brócolis	3,156	53,553	400,306	65,985	117,146	205,700
	2 ^a .	couve	2,281	34,214	352,655	35,454	99,271	204,790
Valores de Referência*								
	VRQ		<0,5	17	35	40	13	60
	VP		1,3	72	60	75	30	300
	VI		3	180	200	150	70	450

Notas:

- (1) Os valores referem-se às coletas realizadas em 29 de novembro de 2007 (1^a) e 17 de março de 2008 (2^a).
- (2) LD – Limite de detecção (mg.L⁻¹): Cádmio – 0,002; Cobre – 0,003; Cromo - 0,006; Níquel - 0,001; Zinco - 0,001.
- (3) --- : Pontos não amostrados.
- (4) *Valores de Referência segundo DECISÃO DE DIRETORIA Nº 195-2005- E da CETESB:
VRQ – Valor de Referência de Qualidade
VP – Valor de Prevenção
VI - Valor de Intervenção
- (5) Os números em negrito representam valores muito próximos, iguais ou superiores aos VP.
- (6) Os números em vermelho representam valores muito próximos, iguais ou superiores aos VI.

As concentrações de metais obtidas nesse trabalho não consideraram a contribuição natural oferecida pela estrutura geológica da bacia de drenagem. Porém, na atualidade, o aumento na concentração de metais nos solos está essencialmente relacionado com o desenvolvimento urbano e industrial, assim como o uso crescente e indiscriminado de pesticidas e fertilizantes.

A seguir, s resultados das amostras de solo estão apresentados por meio de gráficos que mostram a concentração de cada metal analisado em cada ponto nas duas coletas realizadas em comparação com os “Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo” da DECISÃO DE DIRETORIA Nº 195-2005- E (CETESB, 2005).

5.3.1 Cádmi

A Figura 5.16 apresenta o resultado para o cádmio nos solos de hortas localizadas nas proximidades do Córrego Bandeira.

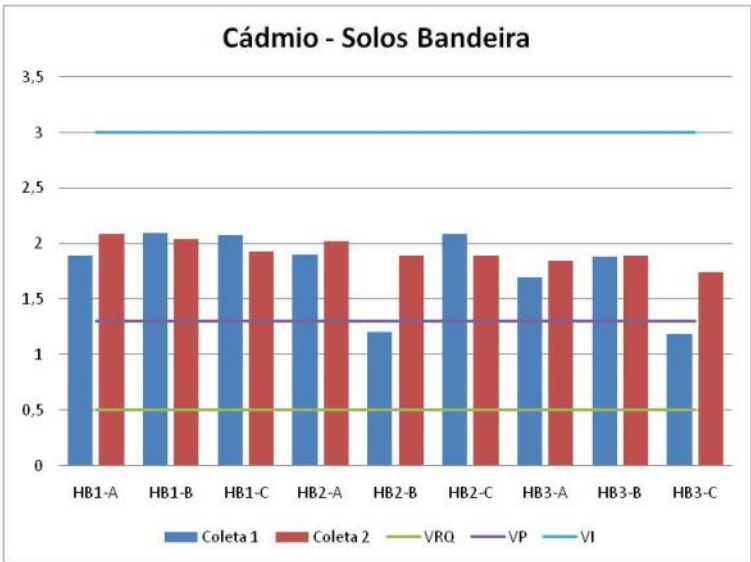


FIGURA 5.16 – Concentrações de Cd em solos de hortas da Bacia do Córrego Bandeira.

Todas as amostras de solos coletados em hortas da Bacia do Córrego Bandeira apresentaram valores de cádmio um pouco acima ou próximos ao VP nas duas coletas realizadas.

A Figura 5.17 apresenta o resultado para o cádmio nos solos de hortas localizadas nas proximidades do Córrego Segredo.

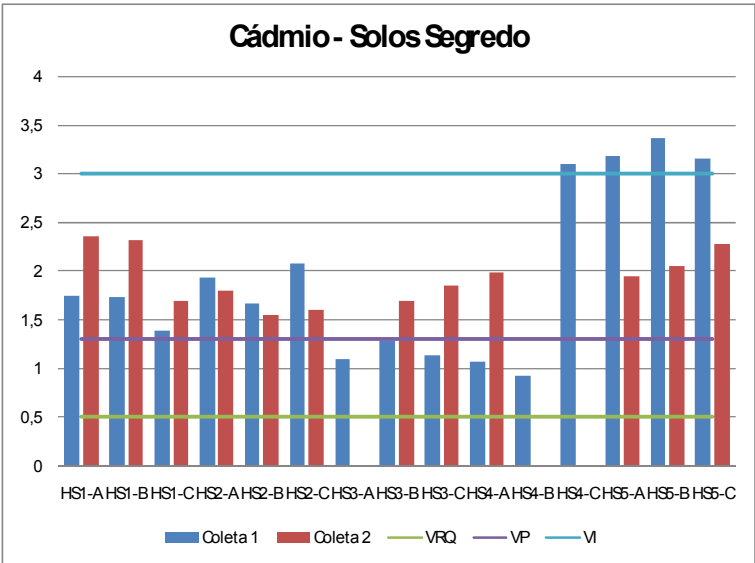


FIGURA 5.17 – Concentrações de Cd em solos de hortas da Bacia do Córrego Segredo.

Nas duas coletas de solos realizadas na Bacia do Córrego Segredo, os níveis de cádmio apresentaram-se, de forma geral, próximos ou ligeiramente superiores ao VP, com exceção das amostras da horta HS5 e do ponto HS4-C, que excederam o VI na primeira campanha. Essa alta concentração pode ser consequência da aplicação de algum aditivo (fertilizante ou agroquímico) que, com a falta de chuva, se acumulou no solo.

5.3.2 Chumbo

A Figura 5.18 apresenta o resultado para o chumbo nos solos de hortas localizadas nas proximidades do Córrego Bandeira.

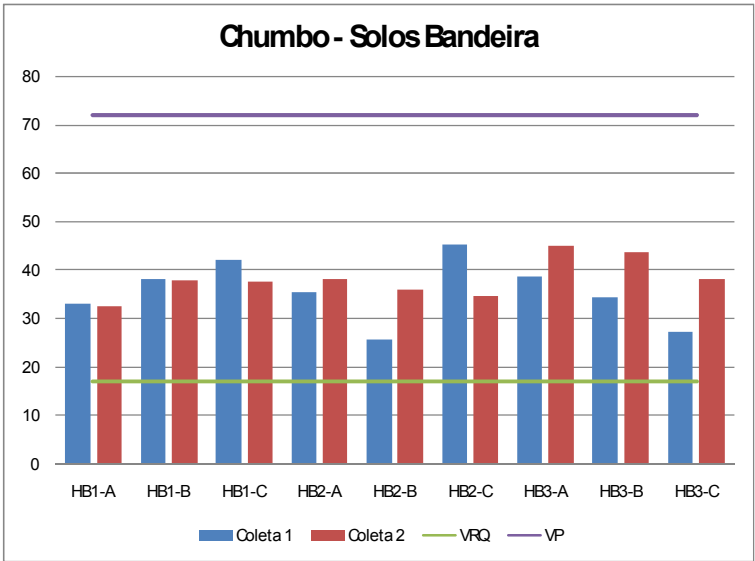


FIGURA 5.18 – Concentrações de Pb em solos de hortas da Bacia do Córrego Bandeira.

Todos os pontos de solos amostrados na Bacia do Córrego Bandeira apresentaram níveis de chumbo acima do VRQ nas duas coletas realizadas. Entretanto, em nenhuma dessas amostras a concentração do metal se aproximou do VP.

A Figura 5.19 apresenta o resultado para o chumbo nos solos de hortas localizadas nas proximidades do Córrego Segredo.

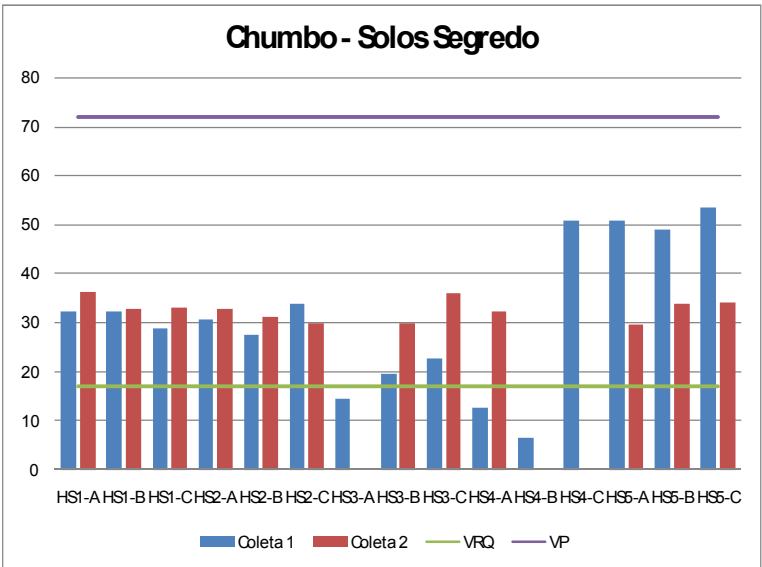


FIGURA 5.19 – Concentrações de Pb em solos de hortas da Bacia do Córrego Segredo.

Na primeira coleta de solos realizada na Bacia do Córrego Segredo, os pontos HS3, HS4-A e HS4-B apresentaram níveis de Pb muito próximos ao VRQ. As hortas HS1 e HS2 ultrapassaram o VR, sem, entretanto, aproximarem-se do VP. Como para o Cd, nos pontos HS4-C e HS5 as concentrações de Pb detectadas foram mais elevadas. Na segunda coleta os teores de Pb apresentaram-se semelhantes em todos os pontos, pouco acima do VRQ.

5.3.3 Cobre

A Figura 5.20 apresenta o resultado para o cobre nos solos de hortas localizadas nas proximidades do Córrego Bandeira.

Em relação a presença de cobre nos solos da Bacia do Córrego Bandeira, os pontos HB1 apresentaram os níveis mais altos, ultrapassando o VI. Nas amostras dos pontos HB2 foram encontradas concentrações próximas ao VI e os pontos HB3 apresentaram os menores níveis, mas muito acima do VP.

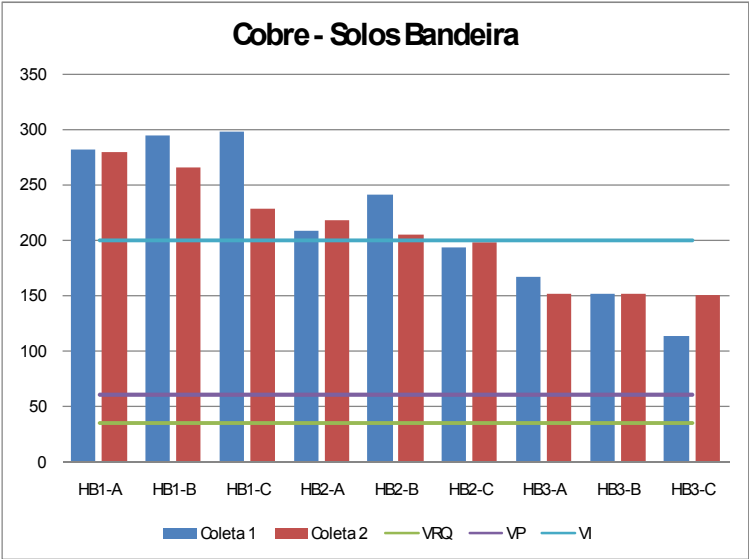


FIGURA 5.20 – Concentrações de Cu em solos de hortas da Bacia do Córrego Bandeira.

A Figura 5.21 apresenta o resultado para o cobre nos solos de hortas localizadas nas proximidades do Córrego Segredo.

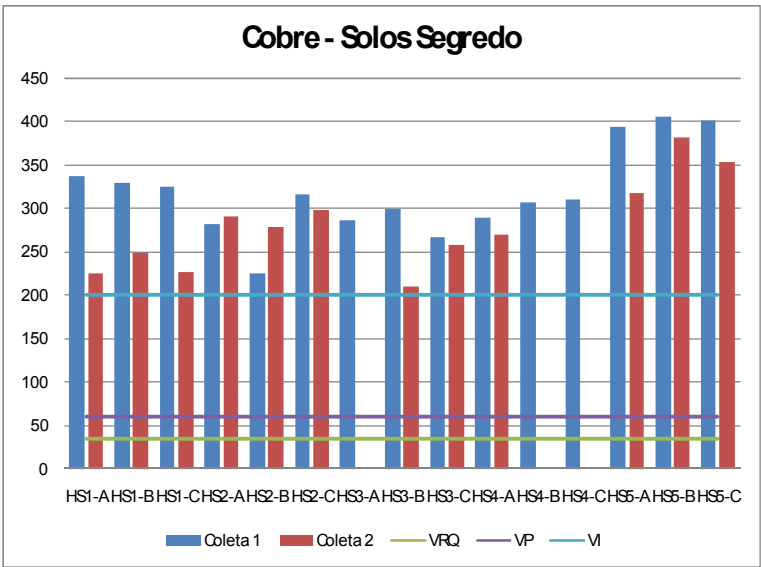


FIGURA 5.21 – Concentrações de Cu em solos de hortas da Bacia do Córrego Segredo.

Nas amostras de solos da Bacia do Córrego Segredo, todos os pontos apresentaram níveis de cobre superior ao VI nas duas amostragens. Novamente nos pontos da horta HS5 foram detectados valores mais elevados do metal em relação aos outros pontos da bacia, confirmando que possivelmente foi adicionado alguma substância a esses solos.

5.3.4 Cromo

A Figura 5.22 apresenta o resultado para o cromo nos solos de hortas localizadas nas proximidades do Córrego Bandeira.

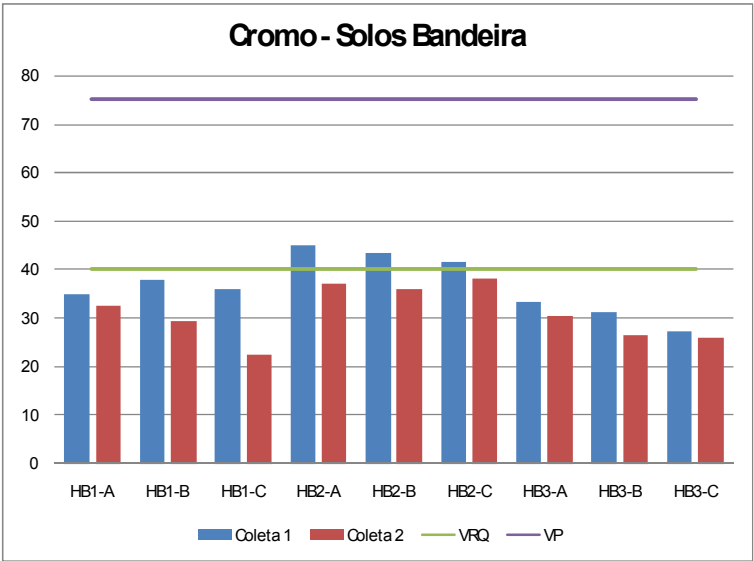


FIGURA 5.22 – Concentrações de Cr em solos de hortas da Bacia do Córrego Bandeira.

Todas as amostras de solos coletadas na Bacia do Córrego Bandeira apresentaram níveis de cromo abaixo ou muito próximos do VRQ.

A Figura 5.23 apresenta o resultado para o cromo nos solos de hortas localizadas nas proximidades do Córrego Segredo.

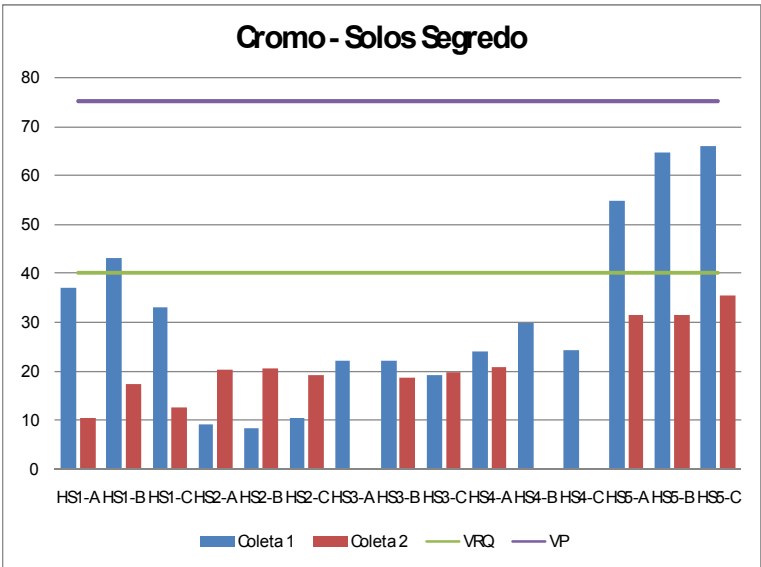


FIGURA 5.23 – Concentrações de Cr em solos de hortas da Bacia do Córrego Segredo.

Na primeira coleta de solos de hortas da Bacia do Córrego Segredo, os pontos HS1 se aproximaram do VRQ e, mais uma vez, as amostras dos pontos HS5 atingiram níveis superiores, dessa vez ao VRQ. Nas demais amostras todos os valores estavam abaixo dessa referência.

5.3.5 Níquel

A Figura 5.24 apresenta o resultado para o níquel nos solos de hortas localizadas nas proximidades do Córrego Bandeira.

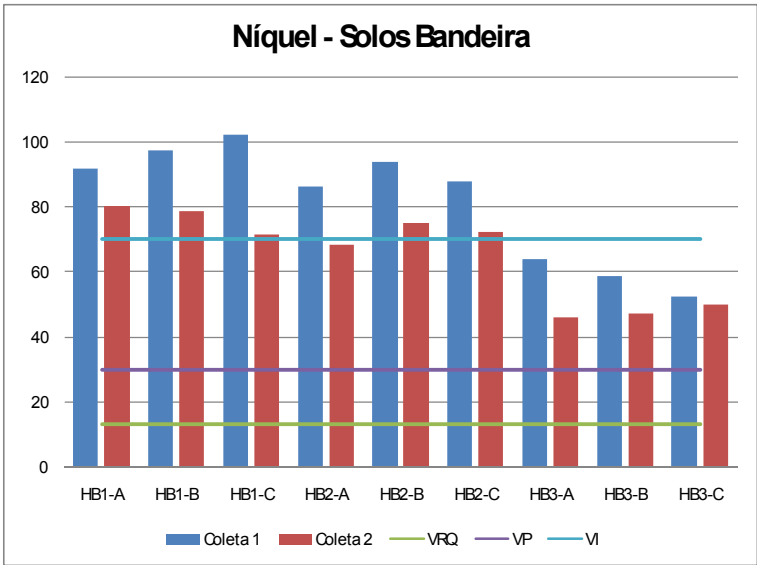


FIGURA 5.24 – Concentrações de Ni em solos de hortas da Bacia do Córrego Bandeira.

Na Bacia do Córrego Bandeira, as amostras de solos de HB1 e HB2 apresentaram níveis de Ni acima do VI na primeira coleta e próximos ao VI na segunda. Nos pontos HB3 os níveis detectados foram menores que o VI, mas também foram maiores na época de seca.

A Figura 5.25 apresenta o resultado para o níquel nos solos de hortas localizadas nas proximidades do Córrego Segredo.

Na primeira campanha de amostragem de solos da Bacia do Córrego Segredo, os pontos HS1, HS4 e HS5 tiveram concentrações de níquel acima do VI e as amostras HS2 e HS3 valores próximos a ele. Na segunda amostragem, os níveis nos pontos HS5 novamente foram superiores ao VI e os demais estavam acima do VP.

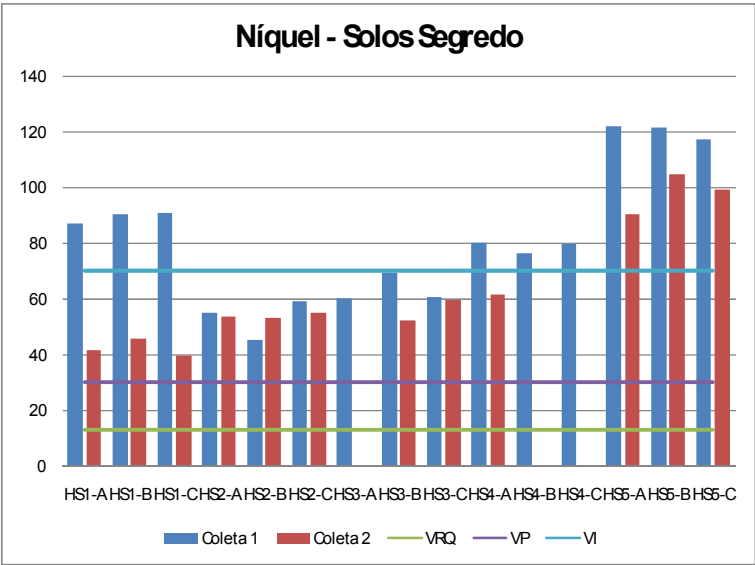


FIGURA 5.25 – Concentrações de Ni em solos de hortas da Bacia do Córrego Segredo.

5.3.6 Zinco

A Figura 5.26 apresenta o resultado para o zinco nos solos de hortas localizadas nas proximidades do Córrego Bandeira.

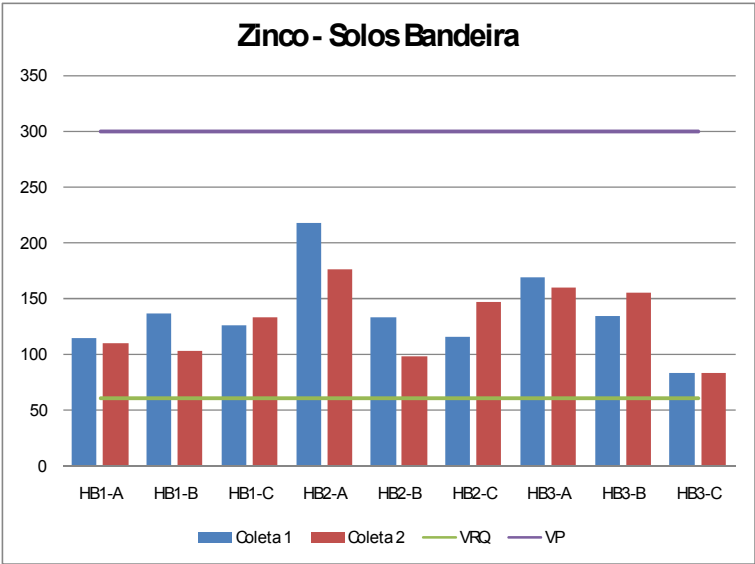


FIGURA 5.26 – Concentrações de Zn em solos de hortas da Bacia do Córrego Bandeira.

Na análise de zinco em amostras de solos da Bacia do Córrego Bandeira, todas as amostras ultrapassaram o VRQ, sem, entretanto, se aproximarem do VP.

A Figura 5.27 apresenta o resultado para o zinco nos solos de hortas localizadas nas proximidades do Córrego Segredo.

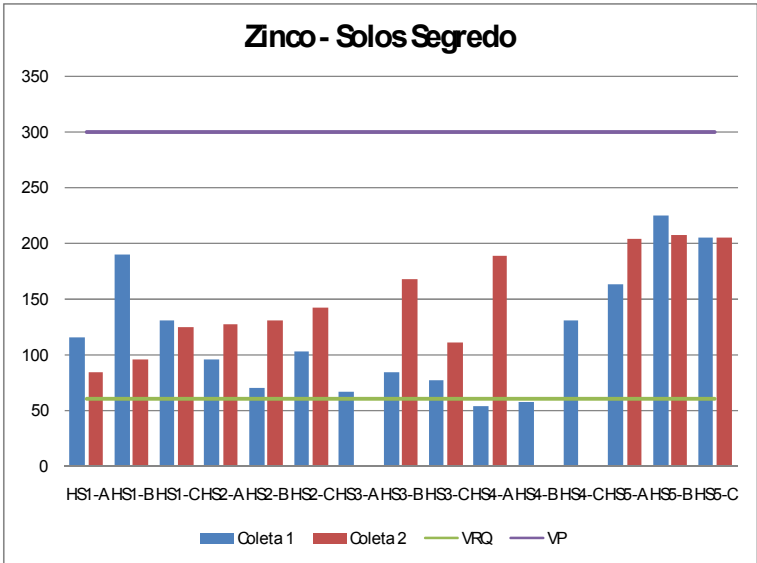


FIGURA 5.27 – Concentrações de Zn em solos de hortas da Bacia do Córrego Segredo.

Os níveis de Zn apresentaram-se entre os VRQ e o VP em todos os pontos amostrados, sendo que alguns pontos nas hortas HS2, HS3 e HS4, na primeira coleta, se aproximaram muito do VRQ. Mais uma vez, os teores do metal nos solos da horta HS5 mostraram-se mais elevados que nas outras.

Solos poluídos com metais podem ser uma fonte de contaminação para plantas e animais durante um longo tempo, posto que os mesmos, ainda que na ordem de traços, persistem no solo por longos períodos; perdas por adsorção, remoção pelas plantas cultivadas ou lixiviação são normalmente baixas.

Em resumo, os solos estudados apresentaram altas concentrações de Cd, Cu e Ni. O cádmio ultrapassou o VI em somente uma das hortas estudadas, mas todas as outras estavam com níveis acima do VP. Somente um dos locais de cultivo apresentou níveis de Cu abaixo do VI, mas, ainda assim, muito próximos a ele. Em relação ao Ni, as concentrações ultrapassaram o VI na maioria das amostras e o VP nas demais. Os metais Pb, Cr e Zn apresentaram concentrações abaixo dos VP em todos os pontos. Alguns pontos mostraram níveis abaixo do VRQ para esses metais.

Como dito anteriormente, fatores como a natureza do solo e seu pH, tipo e distribuição da matéria orgânica, potencial de oxirredução do solo, presença de óxidos, proporção de argila e areia do solo, clima e a vegetação do local podem afetar o equilíbrio entre a concentração do metal e sua permanência no solo.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6.1 Conclusões

Este estudo teve como objetivo geral avaliar a presença e os níveis de metais em amostras de água, solo e hortaliças de uma área urbana. Foi verificada a alteração da qualidade das águas e dos solos, ultrapassando, no caso das águas, os limites das classes especial, 01, 02 e 03 da Resolução CONAMA 357/05 para alguns metais e os valores de referência sugeridos pela CETESB (2005), no caso dos solos.

As análises dos dados obtidos geraram as seguintes conclusões:

1. A Bacia do Córrego Bandeira apresentou nas amostras de água níveis críticos para os metais Cd, Pb, Cu e Fe em muitos pontos, com concentrações acima dos limites estabelecidos para águas de Classe 3, segundo a Resolução CONAMA357/2005.

2. A Bacia do Córrego Segredo apresentou nas amostras de água níveis críticos para os metais Pb, Cu e Fe em muitos pontos, com concentrações acima dos limites estabelecidos para águas de Classe 3, segundo a Resolução CONAMA357/2005.

3. Nas amostras de verduras analisadas, nenhum dos metais foi detectado em concentrações elevadas, com níveis superiores aos teores máximos permitidos ou citados por outros autores.

4. Os solos das hortas localizadas nas Bacias dos Córregos Bandeira e Segredo apresentaram níveis elevados de Cu e Ni, com concentrações acima dos Valores de Intervenção, segundo CETESB (2005). O Cd também foi detectado em níveis elevados, acima do Valor de Prevenção.

5. Assim como na Bacia do Córrego Bandeira, os solos das hortas localizadas na Bacia do Córrego Segredo apresentaram níveis elevados de Cu e Ni, além de Cd, com concentrações acima dos Valores de Intervenção, segundo CETESB (2005).

6. Como inúmeros fatores interferem na disponibilidade do metal no meio (água, solo, ar), não foi possível correlacionar a diferença dos níveis detectados nas diferentes épocas do ano em que foram realizadas as amostragens. Pode-se perceber que um mesmo metal, comporta-se de maneira diferente quando comparadas as duas bacias em estudo. Sendo assim, para se fazer essa correlação seria necessário um estudo mais longo e mais abrangente.

6.2 Recomendações

O presente estudo pôde gerar as seguintes recomendações:

1. Desenvolver mais estudos sobre poluição por metais e outros contaminantes, como patogênicos e pesticidas, no meio ambiente, em especial em áreas de produção agrícola, águas e solos, potencial meio de transferência de contaminantes para a cadeia alimentar.
2. Recomenda-se a criação de programas governamentais que visem o incentivo aos produtores rurais a recuperarem áreas degradadas e a criação de manuais de técnicas de cultivo que visem à preservação dos recursos e a produção de qualidade.
3. Promover ações de prevenção da poluição do solo e de controle de áreas contaminadas, buscando objetivos com base nos valores de referência;
4. Disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado o valor estabelecido como padrão, submeter a continuidade da atividade à nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes procederem ao monitoramento dos impactos decorrentes;
5. Quando houver constatação da presença de contaminantes em solos em concentrações acima dos limites toleráveis, a área deverá ser classificada como área contaminada, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.
6. Realizar estudos de caracterização dos solos das bacias estudadas para a verificação dos valores de base, níveis de metais naturalmente encontrados nos tipos de solos da região.
7. Avaliar a concentração dos metais nos insumos agrícolas mais utilizados e comparar com os valores detectados nos solos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21st. Edition, APHA, Washington D.C., 2005.

[ATSDR] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for copper**. Atlanta, 2004. 272p.

[ATSDR] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for nickel**. Atlanta: ATSDR, 2005a. 351 p.

[ATSDR] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for zinc**. Atlanta: ATSDR, 2005b. 307 p.

[ATSDR] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for lead**. Atlanta, 2007. 528 p.

[ATSDR] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for cadmium**. Atlanta: ATSDR, 2008a. 454 p.

[ATSDR] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for chromium**. Atlanta, 2008b, 520p.

[ATSDR] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for manganese**. Atlanta: ATSDR, 2008c. 490 p.

BENITES, A. T.; OLIVEIRA, V. R. **O Papel do Consumidor na Definição da Qualidade de Produtos Agroalimentares**. IV Jornada Científica do Centro-Oeste de Economia e Administração, Campo Grande, 2004.

BOSTELMANN, E. **Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo, Brasil**. São Paulo, 2006, 116p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, Universidade de São Paulo.

BRASIL. **Ministério das Cidades**. Plano diretor participativo: guia para a elaboração pelos municípios e cidadãos. Coordenação geral e revisão de conteúdo de Raquel Rolnik. Brasília: Confea: Ministério das Cidades, 2004.

BRASIL. **Conselho Nacional de Meio Ambiente**. Resolução CONAMA N° 357, de 17/03/2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: Conama, 2005a.

BRASIL. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Decreto da ANVISA N° 55871, de 26 de março de 1965. Dispõe sobre Normas Técnicas Especiais Reguladoras do Emprego de Aditivos Químicos a Alimentos. Brasília: Anvisa, 1965.

BRASIL. **Ministério da Saúde**. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos. 4.ed. Brasília: Ministério da Saúde, 2005b.

CAMPO GRANDE. **Instituto Municipal de Planejamento Urbano e de Meio Ambiente – PLANURB**. Carta de Drenagem de Campo Grande, 1997. 3p.

CARDOSO, L. M. N. **Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos**. Cadernos de referência ambiental; v. 6. Salvador: CRA, 2001. 122 p.

CERCLA. **Priority List of Hazardous Substances**, ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Division of Toxicology, 2007. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html>>. Acesso: 23/09/2008

CETESB. **Relatório de Estabelecimentos de Valores Orientadores para Solo e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, Cetesb, p.247, 2001. (Série relatório).

CETESB. **Relatório de Estabelecimentos de Valores Orientadores para Solo e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, Decisão de Diretoria, Nº 195-2005- E, p.3, 2005. (Anexo Único).

DIAS, C. A. **Avaliação das águas superficiais dos corpos hídricos urbanos na cidade de Campo Grande-MS, utilizando índices de qualidade das águas**. Campo Grande, 2005, 99p. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) Departamento de Hidráulica e Transporte, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

DUFFUS, J.H. “Heavy metals”: A meaningless term? (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.**, Vol. 74, No. 5, p. 793–807, 2002.

EPA. **Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846)**. Estados Unidos: Environmental Protection Agency – EPA, 1997.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de liminologia**. – 2ed. – Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

GOOGLE. **Google Earth, version 4.0 (beta): satellite’s image software**. Disponível em <<http://earth.google.com.br/>>. Acesso: 16/03/2007.

[HSDB] **Hazardous Substances Data Bank - Broad scope in human and animal toxicity, safety and handling, environmental fate, and more**. N. 604 (Iron), 2005a. Disponível em <<http://toxnet.nlm.nih.gov/>>. Acesso: 18/08/2008.

[HSDB] **Hazardous Substances Data Bank - Broad scope in human and animal toxicity, safety and handling, environmental fate, and more**. N. 910 (Chromium), 2005b. Disponível em <<http://toxnet.nlm.nih.gov/>>. Acesso: 18/08/2008.

[HSDB] **Hazardous Substances Data Bank - Broad scope in human and animal toxicity, safety and handling, environmental fate, and more**. N. 1096 (Nickel), 2005c. Disponível em <<http://toxnet.nlm.nih.gov/>>. Acesso: 18/08/2008.

[HSDB] **Hazardous Substances Data Bank - Broad scope in human and animal toxicity, safety and handling, environmental fate, and more**. N. 1344 (Zinc), 2006. Disponível em <<http://toxnet.nlm.nih.gov/>>. Acesso: 18/08/2008.

[HSDB] **Hazardous Substances Data Bank - Broad scope in human and animal toxicity, safety and handling, environmental fate, and more.** N. 550 (Manganese), 2008. Disponível em <<http://toxnet.nlm.nih.gov>>. Acesso: 18/08/2008.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE, **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico.** 2000.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE, **Estimativa de População/2007.** Disponível em <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso: 01/08/2008.

LIMA, I. V. **Ecotoxicologia do ferro e seus compostos.** Cadernos de referência ambiental; v. 4. Salvador: CRA, 2001. 112 p.

MAKISHIMA, N. **Mapeamento da produção e consumo de hortaliças no Brasil.** Brasília: EMBRAPA, 2000.

MARTINS, I. **Ecotoxicologia do manganês e seus compostos.** Cadernos de referência ambiental; v. 7. Salvador: CRA, 2001. 121 p.

MATO GROSSO DO SUL. BRASIL. **Deliberação CECA N° 003**, de 20 de junho de 1997, dispõe sobre a preservação e utilização das águas das bacias hidrográficas do Estado de Mato Grosso do Sul.

MELO, G. M. P.; MELO, V. P.; MELO, W. J. **Metais pesados no ambiente decorrente da aplicação de lodo de esgoto em solo agrícola**, 2006, 98p. Disponível em <<http://www.ambientenet.eng.br>>. Acesso: 08/09/2008.

NASCIMENTO, E. S. **Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos.** Cadernos de referência ambiental; v. 1. Salvador: CRA, 2001. 176 p.

OLIVEIRA, D. M.; DIAS, C. A; RIBEIRO, M. L. **Avaliação de metais na Microbacia do Rio Dourados em águas superficiais utilizando o índice de Stoner.** In SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 15, Curitiba, 2003. Curitiba, **Resumos.** Porto Alegre: UFRGS-ABRH, 2003. v.1, p. 291.

PAOLIELLO, M. M. B. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos.** Cadernos de referência ambiental; v. 3. Salvador: CRA, 2001. 144 p.

PEDROZO, M. F. M. **Ecotoxicologia do cobre e seus compostos.** Cadernos de referência ambiental; v. 2. Salvador: CRA, 2001. 128 p.

PESSOA, M. C. P. Y., SILVA, A. S., CAMARGO, C. P. **Qualidade e certificação de produtos agropecuários.** Embrapa Informação Tecnológica. Brasília, 2002. 188p.

SARAIVA, M. A. M. **Metais Pesados em Amostras de Horizontes Superficiais de Solos como Indicadores Ambientais.** Campo Grande, 2007, 110p. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) Departamento de Hidráulica e Transporte, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

SIBILIA, J. P. **A guide to materials characterization and chemical analysis**. Weinheim, 1988. 318 p.

SILVA, C. S. **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. Cadernos de referência ambiental; v. 5. Salvador: CRA, 2001. 100 p.

SILVA, M. R.; SANTOS, P. M. **Caracterização de canais de distribuição de legumes e verduras em Campo Grande/MS**. Campo Grande, 2006. 63p. Monografia (Graduação em Administração) – Departamento de Economia e Administração, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

[WHO] World Health Organization. **Manganese** (Environmental Health Criteria 17). Geneva, 1981.

[WHO] World Health Organization. **Chromium** (Environmental Health Criteria 61). Geneva, 1988.

[WHO] World Health Organization. **Cadmium** (Environmental Health Criteria 134). Geneva, 1992.

[WHO] World Health Organization. **Inorganic Lead** (Environmental Health Criteria 165). Geneva, 1995.

[WHO] World Health Organization. **Copper** (Environmental Health Criteria 200). Geneva, 1998.