

# DETERMINAÇÃO DE OLIGOELEMENTOS (Cu, Fe, Zn) E CONTAMINANTES INORGÂNICOS (Al, Cd, Ni, Pb) EM HORTALIÇAS CONSUMIDAS NA CIDADE DE LORENA

*Salazar, R.F.S.<sup>1</sup>, Afonso, S.S.<sup>2</sup>, Santos, D.G.<sup>3</sup>, Oishi, S.S.<sup>4</sup>, Izário F<sup>o</sup>, H.J.<sup>5</sup>*

<sup>1-5</sup>EEL-USP/DEQUI, Rod. Itajubá-Lorena Km 74,5, r.f.s.salazar@gmail.com, yesum3@hotmail.com, denisegonc@hotmail.com, silviaoishi@uol.com.br, hécio@dequi.fauenquil.br

**Resumo-** Determinou-se as concentrações de Al, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn em hortaliças folhosa e tuberosa da dieta humana dos habitantes de Lorena-SP. A metodologia empregada foi a calcinação e o procedimento foi adaptado do método desenvolvido por WIETESKA para a determinação de metais em vegetais, seguida da determinação analítica por espectrometria de absorção atômica, com atomização por chama (FAAS) para Al, Cu, Fe e Zn e eletrotérmica (ETAAS) para Cd, Ni e Pb. Através de teste de dopagem e recuperação verificou-se a não viabilidade da metodologia para a quantificação de: Al e Zn em batata e beterraba; de Cu em batata e Fe em beterraba. Para a determinação analítica por ETAAS observou-se que a metodologia utilizada foi válida somente para a quantificação de Cd em alface, cenoura e mandioca; para a determinação de Ni em alface e para quantificação de Pb em alface e mandioca. Verificou-se que todos os elementos classificados como contaminantes estão acima do limite aceito por lei, principalmente o Al, provavelmente devido às características do solo da Região do vale do Paraíba, pois este é rico em bauxita e os oligoelementos estão acima do nível recomendado pelo Ministério da Saúde do Brasil.

**Palavras-chave:** Contaminantes inorgânicos, oligoelementos, vegetais, espectrometria de absorção atômica

**Área do Conhecimento:** Ciências Exatas e da Terra (Química)

## Introdução

Todos os anos grandes quantidades de elementos tóxicos, classificados como metais pesados, são introduzidas pelas indústrias ao meio ambiente e, passadas décadas de contaminação, a presença desses elementos já se identifica como um problema ambiental e está diretamente ligado ao acúmulo destes na dieta humana de residentes próximos ou inseridos na região industrial afetada. Este acúmulo deve-se a não degradabilidade destes metais (mercúrio, chumbo, cádmio e arsênio) e são de preocupação pública, pois são os que apresentam maiores riscos ambientais devido sua distribuição, aplicação e toxicidade (BAIRD, 2002).

Os metais pesados são assim chamados devido às altas densidades que possuem perto de outros metais e, em sua maioria, são transportadas vias aéreas e se depositam em mananciais e solos. Estes elementos contaminam a flora deste meio através da adsorção e assimilação destes pelas raízes. As raízes são as responsáveis pela absorção dos nutrientes para a planta e boa parte delas servem como fonte de alimento para os homens (BAIRD, 2002; PIETRZAK-FLIS et al., 1995).

A alimentação é uma das principais vias de ingestão de elementos que são essenciais para a manutenção dos eventos biológicos onde o Na, K,

Ca e Mg são os metais essenciais presentes em maior quantidade, enquanto que elementos como Mn, Fe, Co e Ni constituem o grupo dos elementos traços. Os organismos vivos requerem pelo menos 27 elementos onde 15 são metais, portanto a determinação e a obtenção de um conjunto de dados que representem significativamente a concentração destes em alimentos e no meio ambiente, considerando seu impacto ou sua ausência, têm despertado sérias investigações. No entanto, os estudos se concentram na determinação de alguns elementos e suas influências em determinados gêneros alimentícios de determinadas regiões, refletindo somente a realidade de onde se fazem as investigações [ALAM et al., 2003; SANTOS et al., 2004].

Tais conclusões conduziram cientistas a investigarem a presença de alguns elementos em nível traço ( $\mu\text{g/mL}$ ) e ultra-traço ( $\mu\text{g/L}$ ) em vegetais e outras fontes alimentícias que fazem parte da dieta humana para determinar os níveis destes e de metais pesados. Estas análises podem gerar um conjunto de informações importantes sobre o impacto de produtos químicos e resíduos e seus níveis de poluição ambiental, e através destes estudos, seja possível estimar a evolução da contaminação e determinar parâmetros e normas para solucionar e controlar os focos de contaminação para que estes se enquadrem nos

níveis de tolerância impostos (SANTOS et al., 2004; SEILER-SIEGEL, 1998).

Segundo fontes do IBGE sobre a aquisição anual "per capita" (Quilograma) - 2003 no estado de São Paulo, o consumo de hortaliças folhosas é de 2,87 Kg/ano onde o consumo de alface é de 0,86 Kg/ano, e o consumo anual de hortaliças tuberosas fica em torno de 12,057 Kg/ano onde a batata-inglesa, cenoura, mandioca e beterraba representam juntas 7,912 Kg/ano deste total.

## Materiais e Métodos

A metodologia utilizada inicialmente foi a calcinação e o procedimento foi adaptado do método desenvolvido por WIETESKA et al, 1996 para a determinação de metais em casca de pinheiro.

Primeiramente, realizou-se a calcinação das amostras desidratadas, pesando-se aproximadamente 0,5 g de cada hortaliça em cadinhos de porcelana e, em seguida, tampava-os. Transferiram-se os cadinhos para uma mufla e realizava-se a rampa de aquecimento de 100 a 500 °C, com intervalos de temperatura de 100 °C, onde permanecia por 15 min. Por fim, ao atingir a temperatura de 500 °C, permanecia por 2 h.

Os resíduos da calcinação foram digeridos com 0,5 mL de HCl e 1,0 mL de HNO<sub>3</sub>, ambos concentrados, juntamente com 5 mL de H<sub>2</sub>O deionizada. Os cadinhos foram tampados com vidro de relógio, e submetidos a aquecimento em

uma chapa de aquecimento por 30 min. Tomou-se o cuidado de não deixar a solução evaporar por completo, para que não houvesse a formação de óxidos metálicos dos elementos de interesse. Em seguida, transferiu-se quantitativamente as soluções dos cadinhos para balões de 50,0 mL e completou-os com H<sub>2</sub>O deionizada.

Para as determinações analíticas dos elementos de interesse utilizou-se a técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização por chama FAAS para a determinação de Al, Cu, Fe e Zn, e com atomização em forno de grafite ETAAS para Cd, Ni e Pb. Todas as determinações analíticas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica da PerkinElmer modelo AAnalyst 800.

Para a validação da metodologia de calcinação utilizou-se o teste de dopagem e recuperação, para cada elemento de interesse nas amostras de hortaliças, em virtude da não existência de padrões certificados das hortaliças estudadas (segundo NIST, 110.4 Agricultural Materials (powder form), 2006).

## Resultados

Com os resultados obtidos para a validação da metodologia pode-se fazer o tratamento estatístico e verificar a repetibilidade e o erro relativo das análises. Os resultados seguem na Tabela 1.

Tabela 1: Análise estatística dos valores para a validação da metodologia (n=4).

	HORTALIÇAS									
	Alface		Batata		Beterraba Estatística		Cenoura		Mandioca	
	Repe- tibili- dade (%)	Erro Relativo (%)	Repe- tibili- dade (%)	Erro Relativo (%)	Repe- tibili- dade (%)	Erro Relativo (%)	Repe- tibili- dade (%)	Erro Relativo (%)	Repe- tibili- dade (%)	Erro Relativo (%)
<b>Al</b>	4,7	-11,5	14,4	+24,3	5,9	-42,1	10,1	-5,7	4,9	+14,4
<b>Cd</b>	41,6	+4,3	18,2	+83,3	25,0	+71,4	14,8	+8,0	12,9	+17,4
<b>Cu</b>	0,0	-12,5	0,0	+150,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,0	0,0
<b>Fe</b>	5,9	+13,3	0,0	-12,5	7,7	-18,7	12,5	-11,1	0,0	0,0
<b>Ni</b>	6,9	+5,3	35,9	+158,9	35,7	-26,9	12,1	+70,4	10,8	-35,2
<b>Pb</b>	1,0	-6,2	7,0	+707,9	50,7	+987,3	16,0	+289,6	4,2	+3,9
<b>Zn</b>	6,3	-11,1	0,0	-78,6	0,0	-50,0	0,0	+11,1	12,5	-11,1

As determinações em amostras reais foram realizadas em quadruplicadas e os resultados obtidos encontram-se na tabela 2. Para os elementos não que foram viáveis em função dos testes de recuperação para a presente

metodologia, os valores das determinações foram omitidos (nd= não determinado).

Tabela 2: Concentração de elementos traços nas hortaliças mais consumidas na região<sup>[11]</sup>.

	Alface	Batata	Beterraba	Cenoura	Mandioca
Al <sup>a</sup>	52,4±11,4	nd	319,3±22,0	70,0±3,8	186,9±18,6
Cd <sup>b</sup>	nd	nd	nd	13,3±0,4	17,8±1,9
Cu <sup>a</sup>	0,9±0,1	nd	1,2±0,4	1,3±0,3	1,0±0,3
Fe <sup>a</sup>	2,2±0,1	4,9±0,2	nd	4,3±0,2	5,2±0,8
Ni <sup>b</sup>	103,7±17,7	34,3±5,5	219,9±55,6	nd	nd
Pb <sup>b</sup>	161,3±45,8	nd	nd	nd	999,6±126,2
Zn <sup>a</sup>	2,7±0,3	nd	nd	4,5±0,4	12,0±2,6

<sup>a</sup> Concentração em (mg Kg<sup>-1</sup>)

<sup>b</sup> Concentração em (µg Kg<sup>-1</sup>)

nd Não determinado

## Discussão

Em função dos resultados acima, pode-se verificar que os níveis de Al, Cd, Ni e Pb estão acima do limite de tolerância estimado pelo Ministério da Saúde do Brasil (Tabela 3) (SANTOS et al., 2004) e por órgãos internacionais (Tabela. 4) (SEILER-SIEGEL, 1988).

O nível de contaminação presentes nas amostras se deve a características do solo, água e da região em que as hortaliças foram recolhidas. As amostras foram coletadas de feiras e lavouras

familiares próximos a regiões industrializadas. O solo da região do Vale do Paraíba é rico em minério de bauxita, matéria – prima que se extrai Al. A contaminação por Cd, Pb e Ni se deve principalmente pelo ar atmosférico decorrente do vasto uso destes metais no setor industrial [1] e do difícil controle de se manter a concentração do elemento por metro cúbico de ar dentro de normas especificadas internacionalmente (SEILER-SIEGEL, 1988), conseqüentemente ocorre a contaminação de mananciais e córregos de onde provém os recursos hídricos das lavouras familiares.

Tabela 3: Limites de tolerância de metal por quilo de alimento estimado pelo Ministério da Saúde do Brasil.

Alimento	Al (mg Kg <sup>-1</sup> )	Cu (mg Kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg Kg <sup>-1</sup> )	Cd (µg Kg <sup>-1</sup> )	Ni (µg Kg <sup>-1</sup> )	Pb (µg Kg <sup>-1</sup> )
Alface	4,1	0,2	3,2	1,7	26	7,5
Cenoura	16	0,2	2,5	4,0	38	31
Mandioca	5,4	0,7	2,9	3,7	260	0,8
Batata	0,93	1,2	2,4	5,3	13	0,23

Tabela 4: Limites de tolerância de chumbo e cádmio segundo *Codex Alimentarius*

Hortaliça	Cd (mg Kg <sup>-1</sup> )	Pb (mg Kg <sup>-1</sup> )
Folhosa	0,2	0,3
Tuberosa	0,1	0,1

Com relação aos oligoelementos (Cu, Fe, Zn) verifica-se que todos estão acima dos níveis recomendados conforme o Ministério da Saúde do Brasil nas amostras estudadas, porém estão dentro do recomendação para ingestão diária conforme órgãos internacionais (SEILER-SIEGEL, 1988).

O cobre é um dos elementos traços mais importante para a boa regulação das funções vitais do organismo. O nível recomendado é de 2 mg / dia. A falta de cobre é mais preocupante que o excesso deste que é facilmente eliminado em organismos saudáveis, para quem sofre da doença de Wilson há o depósito deste nos rins.

O ferro é de grande importância biológica devido à capacidade de atuar como oxidante e redutor e reações de oxi-redução. Recomendado 10-20 mg / dia. A insuficiência causa anemia e afeta o desenvolvimento físico e mental. O excesso pode resultar em desordens genéticas.

A importância do zinco deve-se ao fato deste ser necessário no sítio ativo de várias metaloenzimas. A ingestão diária deve ser em torno de 15 mg. O excesso pode causar náuseas e vômito e a deficiência afeta o crescimento e o desenvolvimento sexual.

Com relação aos dados não disponíveis observou-se que, de um modo geral, para as determinações de elementos em batata e beterraba, os valores não foram significativos, inviabilizando-se a determinação analítica; possivelmente devido a digestão incompleta da mistura ácida utilizada, pois observou-se corpo de fundo nas soluções que foram analisadas.

## Conclusão

A metodologia de calcinação empregada para determinação dos elementos de interesse nas amostras de hortaliças foi viabilizada para a quantificação de Al por FAAS em alface, cenoura e mandioca; Cu em todas as amostras, com exceção às amostras de batata; Fe em alface, batata cenoura e mandioca e para quantificação do elemento Zn nas amostras de alface, cenoura e mandioca. Para a determinação de Cd, Ni e Pb por ETAAS, a metodologia foi viabilizada para a quantificação de Cd em cenoura e mandioca; de Ni em alface e Pb em alface e mandioca.

Os contaminantes inorgânicos (Al, Cd, Ni, Pb) determinados em amostras reais estão acima do que é estabelecida pelo Ministério da Saúde e por órgãos internacionais. Com relação aos oligoelementos (Cu, Fe, Zn) verifica-se que todos estão acima dos níveis recomendados conforme o Ministério da Saúde do Brasil nas amostras estudadas, porém estão dentro do recomendação para ingestão diária conforme órgãos internacionais (SEILER-SIEGEL, 1988).

## Agradecimentos



## Referências

- WIETESKA, E., ZIÓEK, A., DRZEWINSKA, A.; **Extraction as a method for preparation of vegetables samples for determination of trace metals by atomic absorption spectrometry.** Analytica Chimica ACTA 1996; p. 251-257.
- BAIRD, C., **Química Ambiental 2ª ed;** ed. Bookman, Porto Alegre. 2002, p. 403.
- MINISTÉRIO DO PLANEJAMENTO, ORÇAMENTO E GESTÃO; IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística; estatística disponível em [www.sidra.ibge.gov.br](http://www.sidra.ibge.gov.br).
- PIETRZAK-FLIS, Z; SKOWRONSKA-SMOLAK, M.; **Transfer of <sup>210</sup>Pb and <sup>210</sup>Po to plants via root system and above-ground interception.** The Science of the Total Environment 1995; 162, p. 139-147.
- ALAM, M. G. M.; SNOW, E. T.; TANAKA, A.; **Arsenic and heavy contamination of vegetables grown in Samta village, Bangladesh.** The Science of the Total Environment 2003; 308, p.83-96.
- SANTOS, E. E.; LAURIA, D. C.; PORTO DA SILVEIRA, C. L.; **Assessment of daily intake of trace elements due to consumption of foodstuffs by adult inhabitants of Rio de Janeiro city.** The Science of Total Environment 2004; 327, p. 69-79.
- NIST (National Institute of Standards and Technology). Technology Services: Standard Reference Materials. Disponível em: [https://srms.nist.gov/tables/view\\_table.cfm?table=110-4.htm](https://srms.nist.gov/tables/view_table.cfm?table=110-4.htm) .Acesso em 1 de agosto de 2006.
- SEILER, H. A.; SIGEL, H.; SIGEL, A.; **handbook on TOXICITY OF INORGANIC COMPOUNDS;** Marcel Dekker, Inc. New York, 1988, p. 60-61, 168-169, 374-376, 460-461.
- CODEX ALIMENTARIUS; Maximum Level for Cadmium; Codex Stan 248 – 2005.
- CODEX ALIMENTARIUS; Maximum Level for Lead; Codex Stan 210 – 2001.