

FERNANDO BRUNO VIEIRA DA SILVA

**TEORES DE METAIS PESADOS EM SOLOS URBANOS E AGRÍCOLAS DA
REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE**

RECIFE – PE

2014

FERNANDO BRUNO VIEIRA DA SILVA

**TEORES DE METAIS PESADOS EM SOLOS URBANOS E AGRÍCOLAS DA
REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Profº Dr. Sc. Clístenes Williams Araújo do Nascimento

Co – orientadores: Drª Sc. Josângela do Carmo T. de Araújo

Drº Sc. Eriberto Vagner de Souza Freitas

RECIFE – PE

2014

Ficha catalográfica

S586t Silva, Fernando Bruno Vieira da
Teores de metais pesados em solos urbanos e
agrícolas da região metropolitana do Recife / Fernando
Bruno Vieira da Silva. – Recife, 2014.
79 f. : il.

Orientador: Clístenes Williams Araújo do Nascimento.
Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) –
Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento
de Agronomia, Recife, 2014.
Referências.

1. Contaminação 2. Metais pesados 3. Saúde humana
I. Nascimento, Clístenes Williams Araújo do, orientador
II. Título

CDD 631.4

FERNANDO BRUNO VIEIRA DA SILVA

Dissertação intitulada “TEORES DE METAIS PESADOS EM SOLOS URBANOS E AGRÍCOLAS DA REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE”, apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como exigência para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Defendida em 11 de março de 2014.

Prof^a Maria Eloisa Cardoso da Rosa
(Examinadora)

Prof^o Mario de Andrade Lira Júnior
(Examinador)

Dr^a Josângela do Carmo Trezena de Araújo
(Examinadora)

Prof^o Clístenes Williams Araújo do Nascimento
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que tem feito em minha vida, me guiando e me dando força e coragem para continuar minha jornada;

Ao meu mestre e orientador Professor Clístenes Williams Araújo do Nascimento, pelos ensinamentos, conselhos, confiança, respeito, paciência e amizade construída ao longo de toda minha vida acadêmica;

A amiga e colega de turma Paula Renata Muniz Araújo por todo amor, carinho, companheirismo, conselhos e tempo gasto para me ajudar de diversas formas;

Aos meus co-orientadores a Dr^a Josângela do Carmo Trezena de Araújo e ao Dr^o Eriberto Vagner de Souza Freitas pelo apoio e conselhos dados durante o processo de formação deste trabalho;

Ao CNPq pelo fornecimento de bolsa e apoio na execução deste projeto;

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo pela oportunidade de realizar este trabalho e a Socorro, pelo apoio em diversos momentos;

A Universidade Federal Rural de Pernambuco por todo o conhecimento proporcionado durante todo o caminho percorrido no meu processo de formação profissional e pessoal;

Aos estagiários do laboratório de fertilidade do solo Roberto Felipe, Luis Henrique e Gisele Borges, por toda ajuda prestada na coleta e análise do experimento;

A toda a minha família pelo incentivo, amor e carinho que me deram;

Aos meus amigos do laboratório de fertilidade do solo, por todo esse tempo de convivência e amizade, companheirismo e atividades realizadas que proporcionaram bons momentos;

Aos colegas da Pós-Graduação pelo respeito, confiança e bons momentos juntos de sala de aula;

E por fim a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, a conclusão de mais essa etapa da minha vida.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL.....	7
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	12
CAPÍTULO I – AVALIAÇÃO AMBIENTAL E DE RISCO A SAÚDE HUMANA EM SOLOS DE PLAYGROUNDS URBANOS DA REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE.	
RESUMO.....	17
ABSTRACT.....	18
INTRODUÇÃO.....	19
MATERIAL E MÉTODOS.....	21
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
CONCLUSÕES.....	39
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40
CAPITULO II – DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE METAIS PESADOS EM SOLOS DA REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE.	
RESUMO.....	47
ABSTRACT.....	48
INTRODUÇÃO.....	49
MATERIAL E MÉTODOS.....	51
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
CONCLUSÕES.....	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

INTRODUÇÃO GERAL

A Região Metropolitana do Recife, também conhecida como Grande Recife e pelo acrônimo RMR, área de abrangência do presente trabalho, está localizada no estado de Pernambuco. A metrópole apresenta uma população de 3.898.470 habitantes e uma densidade demográfica de 1.100 hab/km² (IBGE, 2011), sendo a mais populosa e densamente povoada área metropolitana do Nordeste, a quinta do Brasil e umas das 120 maiores do mundo, além de ser a terceira metrópole mais densamente habitada do país (World Gazetteer, 2012).

A área metropolitana do Recife foi instituída em 1973 pela Lei Federal N° 14 e estende-se por 17 municípios do estado (Tabela 1), sendo os municípios de Escada, Goiana e Sirinhaém recentemente incluídos, como integrante da RMR (Freitas, 2009). A mesma concentra 70% do PIB estadual e sua influência econômica abrange todo o estado de Pernambuco, além dos estados de Alagoas e Paraíba, parte sul do Rio Grande do Norte e o interior dos estados do Piauí e Maranhão (IBGE, 2008).

As atividades econômicas de maior relevância na Grande Recife (IBGE, 2008) indica que o setor de serviços foi responsável por 54,7% do PIB, seguido da atividade industrial, com uma participação de 40,5%. As atividades primárias, que incluem a agricultura, são responsáveis por 5,8% da economia.

Tabela 1. Municípios que integram a Região Metropolitana do Recife (RMR)

Municípios	População (habitantes)	Área (km ²)	Densidade demográfica (hab/km ²)
Abreu e Lima	94.428	125,991	749,48
Araçoiaba	18.144	96,381	188,25
Cabo de Santo Agostinho	185.123	447,875	413,34
Camaragibe	144.506	55,083	2.623,42
Escada	63.991	347,197	184,31
Goiana	75.987	501,170	151,62
Ipojuca	80.542	527,317	152,74
Igarassu	101.987	305,565	333,76
Ilha de Itamaracá	22.449	65,411	343,20
Itapissuma	23.723	72,249	328,35
Jaboatão dos Guararapes	644.699	256,073	2.517,64
Moreno	56.767	195,603	290,22
Olinda	377.779	43,548	8.675
Paulista	300.466	93,518	3.212,92
Recife	1.537.704	217,494	7.070,10
São Lourenço da Mata	102.956	264,346	389,47
Sirinhaém	40.852	378,790	107,85
Total	3.898.470	3.545,736	1.100

Fonte: IBGE (2011).

O aumento da contaminação do solo por metais tem efeitos prejudiciais nos processos químicos e biológicos dos solos e, dessa forma, altera severamente o ciclo natural de muitos ecossistemas. Como a contaminação ambiental influencia diretamente a saúde humana, esta tem sido uma questão de grande importância em vários países do mundo (Goulding & Blake, 1998; Adriano, 2001).

Por não serem biodegradáveis, os metais pesados podem persistir no solo durante um período de tempo que varia de 380 a 3000 anos, dependendo do elemento químico. Esses elementos representam um sério risco à saúde humana (Alloway, 1990; Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Vários estudos indicam que os metais pesados se acumulam nos tecidos gordurosos no corpo humano e afetam principalmente o sistema

nervoso central. Os metais podem também se depositar no sistema circulatório e causar disfunção de vários órgãos internos (Nriagu, 1988; Thompson et al. 1988; Waisberg et al., 2003; Bocca et al., 2004). As crianças são as mais susceptíveis aos efeitos maléficos da exposição a metais pesados, tendo em vista ser nessa fase que ocorre o desenvolvimento do cérebro. O envenenamento crônico por metais pode ser atribuído à exposição por longo tempo a níveis baixos de metais. Este tipo de envenenamento é assintomático e está associado a várias desordens metabólicas e cognitivas, tais como, redução no rendimento escolar, deficiência neuropsicológica, redução na inteligência, dificuldades na aprendizagem, deficiência comportamental e distúrbios no crescimento (Elik, 2003)

Solos urbanos são importantes componentes do ecossistema das metrópoles e possuem importante relevância na manutenção da qualidade ambiental das grandes cidades, pois tanto podem atuar como fonte ou como tampão para diversos poluentes, a exemplo dos metais pesados (Manta et al., 2002; Biasioli et al., 2006; Lu et al., 2007). A variabilidade da contaminação de áreas urbanas por metais pesados é determinada pelo tempo e localidade (Chen et al., 2005). O aporte contínuo de metais em solos urbanos está relacionado à intensidade das atividades industriais e da grande frota de veículos que trafega diariamente nas metrópoles.

Há uma estreita relação entre solos urbanos e a saúde da população (Poggio et al., 2008). Com o processo de urbanização, a população nas grandes cidades tem alcançado níveis alarmantes quanto à densidade demográfica (United Nations, 2006). Concomitantemente, a qualidade do ambiente, representada pelos níveis de contaminação dos solos urbanos por metais pesados, exerce forte impacto sobre a saúde humana (Imperato et al., 2003). Ambientes urbanos como praças, parques e jardins são locais sujeitos a significativos níveis de contaminação e, conseqüentemente, são as áreas de maior exposição de metais à população, seja pela inalação de poeira ou por ingestão de solo contaminado (Ramussen et al., 2001; Ljung et al., 2006).

Vários trabalhos têm avaliado os níveis de contaminação por metais pesados em ambientes urbanos (Li et al., 2001; Imperato et al., 2003; Ruiz-Cortés et al., 2005; Zhang et al., 2005; Duzgoren-Aydin et al., 2006; Davidson et al., 2006; Han et al., 2006; Lu et al., 2007; Shi et al., 2008; Figueiredo et al., 2009; Faiz et al., 2009; Simon et al., 2012). Por exemplo, Chen et al. (2005) avaliaram os níveis de contaminação de

Cu, Ni, Pb e Zn em solos de 30 parques urbanos de Beijing. Os autores concluíram que os níveis encontrados para Ni e Zn eram explicados pela composição do material de origem, enquanto que, para Cu e Pb atividades antrópicas foram as responsáveis pelos teores encontrados nos solos. Os autores concluem ainda que a localidade e o tempo de abertura do parque são fatores importantes na extensão da contaminação de metais, em particular Cu e Pb. Semelhantemente, Figueiredo et al. (2009) avaliaram o níveis de contaminação de As, Ba, Cr, Cu, Pb, Sb e Zn em solos urbanos de 17 parques públicos de São Paulo e encontraram concentrações superiores aos valores de referência para solos do estado. Os autores relatam ainda que altas concentrações de Cu, Pb e Zn foram verificadas em parques próximos a avenidas com alta densidade de tráfego de veículos e que essa contaminação pode estar associada a emissão veicular.

Lee et al. (2006) avaliaram a contaminação por Cu, Pb e Zn em solos urbanos, suburbanos e de parques de Hong Kong. De acordo com os autores a maior concentração de Pb foi encontrada em solos urbanos e esta excedeu os valores de referência para solos holandeses. Os autores afirmam ainda que a emissão dos veículos foi a principal fonte de contaminação por Pb.

Douay et al. (2008) avaliaram a contaminação por Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, In, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, U e Zn de 27 solos urbanos nas proximidades de duas fabricas de fundição de Zn e Pb no norte da França. Os resultados mostraram que as maiores contaminações foram observadas para os metais Cd, In, Pb, Sb e Zn, seguidas por quantidades menores de Ag, Bi, Cu e Hg.

Para solos agrícolas, o aporte de metais pesados deve-se ao emprego de fertilizantes, pesticidas, águas residuárias aplicadas na irrigação e resíduos urbanos, como lodo de esgoto (Wong et al., 2002; Peris et al., 2007).

A utilização de fertilizantes proporciona de forma indireta o aporte de toneladas de metais ao solo anualmente, como impurezas dos fertilizantes (Mendes et al., 2006; Gonçalves et al., 2008; Lottermoser, 2009). Nicholson et al. (2006), avaliando a contaminação por metais pesados via aplicação de fertilizantes e corretivos, observaram que os fertilizantes fosfatados são uma importante fonte de Cd para os solos agrícolas. Os autores constataram a adição de 12 t de Cd e de 125,4 t de Cr por ano em solos agrícolas com a aplicação destes insumos. Biondi (2010) avaliando solos superficiais e subsuperficiais da Zona da Mata de Pernambuco, observou maiores teores de Cd na

camada de 0 – 20 cm e associou o fato a um possível acúmulo do metal pela aplicação de fertilizante fosfatado na cultura da cana de açúcar. As altas concentrações de Cd encontradas nos fertilizantes fosfatados estão relacionadas ao conteúdo deste metal contido na rocha fosfatada utilizada na fabricação do fertilizante (Golia et al., 2007).

Freitas et al. (2009) avaliaram a contaminação do solo por Cd e Pb por meio da aplicação de fontes distintas de fertilizantes fosfatados (superfosfato simples, superfosfato triplo, fosfato de Araxá, termofosfato de Yoorin e fosfato natural de Gafsa) em doses crescentes de P_2O_5 . Os autores encontraram os maiores teores de Cd e Pb no fosfato natural de Gafsa, seguido do superfosfato simples e concluíram que a aplicação destes fertilizantes em doses agronômicas no solo não representa um sério risco quanto ao aumento dos teores desses metais a nível de intervenção (180 mg kg^{-1}) estabelecido pelo CONAMA (2009). Contudo, os autores enfatizam a importância de se estabelecer um monitoramento do uso destes fertilizantes a fim de garantir a qualidade do solo.

A inexistência de estudos sobre a distribuição de metais pesados e os níveis de contaminação destes em solos da Região Metropolitana do Recife, torna evidente a necessidade de um estudo sobre natureza e extensão da contaminação em seus ambientes urbanos e agrícolas, a fim de manter o ambiente limpo e protegido de contaminantes, ou, se identificada a contaminação, determinar diretrizes que possam remediar a área afetada visando proteger a população exposta. Neste sentido, o presente trabalho tem o objetivo de avaliar e mapear o grau de contaminação por metais pesados em solos urbanos e agrícolas da Região Metropolitana do Recife (RMR).

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soils. J. Wiley, 339p. 1990.

ADRIANO, D. C.; Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer, 2001.

BIASIOLI, M.; BARBERIS, R.; AJMONE-MARSAN, F. The influence of a large city on some soil properties and metals content. Science Total Environmental, 356: 154-164, 2006.

BIONDI, C. M. Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 58p. 2010.

BOCCA, B.; ALIMONTI, A.; PETRUCCI, F.; VIOLANTE, N.; SANCESARIO, G.; FORTE, G. Quantification of trace elements by sector field inductively couple plasma spectrometry in urine, serum, blood and cerebrospinal fluid of patients with Parkinson's disease. Spectrochim Acta, 59: 599-665, 2004.

CHEN, T. B.; ZHENG, Y. M.; LEI, M.; HUANG, Z.C.; WU, H. T.; CHEN, H.; FAN, K. K.; YU, K.; WU, X.; TIAN, Q. Z. Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China. Chemosphere, 60: 542-551, 2005.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. “Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.”, Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, DF, nº 249, de 30/12/2009, págs 81-84. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=2009>> Acessado em: janeiro de 2014.

DAVIDSON, C. M.; URQUHART, G. J.; ALMONE-MARSAN, F.; BIASOLI, M.; DUARTE, A. C.; DÍAZ-BERRIENTOS, E. Fractionation of potentially toxic elements in urban soils from five European cities by means of a harmonized sequential extraction procedure. Analytica Chimica Acta, 565: 63-72, 2006.

DOUAY, F.; PRUVOT, C.; ROUSSEL, H.; CIESIELSHI, H.; FOURRIER H.; PROIX, N.; WATERLOT, C. Contamination of urban soils in an area of North France polluted by dust emissions of two smelters. *Water Air Soil Pollution*, 188: 247-260, 2008.

DUZGOREN-AYDIN, N. S.; WONG, C. S. C.; AYDIN, A.; SONG, Z.; YOU, M.; LI, X. D. Heavy metal contamination and distribution in the urban environmental of Guangzhou, SE China. *Environmental Geochemistry and Health*, 28: 375-391, 2006.

ELIK, A. Heavy metal accumulation in street dust samples in Sivas. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 34: 145-156, 2003.

FAIZ, Y.; TUFAIL, M.; JAVED, M. T.; CHAUDRY, M. M.; SIDDIQUE, N. Road dust pollution of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn along Islamabad Expressway, Pakistan. *Microchemical Journal*, 92: 186-192, 2009.

FREITAS, R. Regiões metropolitanas: uma abordagem conceitual. *Revista Eletrônica da Faculdade de Ciências Humanas*, 1: 44-53, 2009.

FREITAS, E. V. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; GOULARD, D. F.; SILVA, J. P. S. Disponibilidade de cádmio e chumbo para milho em solo adubado com fertilizantes fosfatados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo (Impresso)*, 33: 1899-1907, 2009.

FIGUEIREDO, A. M. G.; ENZWEILER, J.; CAMARGO, S. P.; SÍGOLO, J. B.; GUMIERO, F. C.; PAVESSE, A. C.; MILIAN, F. M. Metal contamination in urban park soils of São Paulo. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 280: 419-425, 2009.

GOLIA, E. E.; DIMIRKOU, A.; MITSIOS, I. K. Accumulation of heavy metals on Burley, Virginia and Oriental tobacco leaves grown in an agricultural area in relation to soil. *Bull Environmental Contamination Toxicol*, 79: 158-162, 2007.

GONÇALVES, V. C.; MEURER, E. J.; TATSCH, F. R. P.; CARVALHO, S. A.; SANTOS, O. A. Biodisponibilidade de cádmio em fertilizantes fosfatados. *Revista Brasileira em Ciência do Solo*, 32: 2871-2875, 2008.

GOULDING, K. W. T.; BLAKE, L. Land use, liming and mobilization of potentially toxic metals. *Agriculture, Ecosystems and Environmental*, 67: 135-144, 1998.

HAN, Y.; DU, P.; CAO, J.; POSMENTIER, E. S. Multivariate analyses of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. *Science Total Environmental*, 355: 857-870, 2006.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo 2011. Disponível em:<www.ibge.gov.br>Acessado em: janeiro 2014.

IBGE – Instituto brasileiro de Geografia e Estatística. Censo 2008. Disponível em: <www.ibge.gov.br> Acessado em: janeiro de 2014.

IMPERATO, M.; ADAMO, P.; NAIMO, D.; ARIENZO, M.; STANZIONE, D.; VIOLANTE, P. Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environmental Pollution*, 124: 247-256, 2003.

LEE, C. S.; LI, X.; SHI, W.; CHEUNG, S. C.; THORNTON, I. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistic. *Science of the Total Environmental*, 356: 45-61, 2006.

LI, X. D.; POON, C. S.; LIU, P.S. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Applied Geochemistry*, 16: 1361-1368, 2001.

LJUNG, K.; SELINUS, O.; OTABBONG, E. Metals in soils of children's urban environments in the small northern European city of Uppsala. *Science Total Environment*, 366: 749-759, 2006.

LOTTERMOSER, B. G. Trace metal enrichment in sugarcane soils due to the long-term application of fertilizers, North Queensland, Australia: Geochemical and Pb, Sr and U isotopic composition. *Australian Journal of Soil Research*, 47: 311-320, 2009.

LU, Y.; ZHU, F.; GAN, H.; GUO, Y. Chemical fraction of heavy metals in urban soils of Guangzhou, China. *Environmental Monit Asses*, 134: 429-439, 2007.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, A. K. Trace elements in soils and plants, 2nd edn. CRC, Ann Arbor, MI, USA, 1992.

MANTA, D. S.; ANGELONE, M.; BELLANCA, A.; NERI, R. SPROVIERI, M. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *The Science of the Total Environmental*, 300: 229-243, 2002.

MENDES, A. M.; DUDA, G. P.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, M. O. Bioavailability fo cadmium and lead in a soil amended with phosphorus fertilizers. *Scientia Agrícola*, 63: 328-332, 2006.

NICHOLSON, F. A.; SMITH MCIWEM S. R.; ALLOWAY, B. J.; CARLTON-SMITH, C.; CHAMBERS, B. J. Quantifying heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Water and Environment Journal*, 20: 87-95, 2006.

NRIAGU, J. O. A silent epidemic of environmental metal poisoning? *Environmental Pollution*, 50: 139-161, 1988.

PERIS, M.; MICÓ, C.; RECATALÀ, L.; SÀNCHESES, R.; SÀNCHESES, J. Heavy metal contents in horticultural crops of a representative area of the European Mediterranean region. *Science Total Environmental*, 378: 42-48, 2007.

POGGIO, L.; VRSCAJ, B.; HEPERLE, E.; SCHULIN, R.; MARSAN, F. A. Introduction a method of human health risk evaluation for planning and soil quality management of heavy metal-polluted soils an example from Grugliasco (Italy). *Landse Urban Plan*, 88: 64-72, 2008.

RAMUSSEN, P. E.; SUBRAMANIAN, S. K.; JESSIMAN, B. J. A multi-element profile of housedust in relation to exterior dust and soils in the city of Ottawa, Canada. *The Science of Total Environment*, 267: 125-140, 2001.

RUIZ-CÓRTESES, E.; REINOSO, R.; DÍAZ-BARRIENTOS, E.; MADRID, L. Concentrations of potentially toxic metals in urban soils of Seville: Relationship with different land uses. *Environmental Geochemistry and Health*, 27: 465-474, 2005.

SIMON, E.; VIDIC, A.; BRAUN, M.; FÁBIÁN, I.; TÓTHMÉRÉSK, B. Trace element concentrations in soils along urbanization gradients in the city of Wien, Austria. *Environmental Science Pollution*, 2012.

SHI, G.; CHEN, Z.; XU, S.; ZHANG, J.; WANG, L.; BI, C.; TENG, J. Potentially toxic metal contamination of urban soils and roadside dust in Shangai, China. *Environmental Pollution*, 156: 251-266, 2008.

THOMPSON, C. M.; MARKESBERY, W. R.; EHMANN, W. D.; MAO, Y. X.; VANCE, D. E. Regional brain trace-element studies in Alzheimer's disease, *Neurotoxicity*, 9: 1-7, 1988.

UNITED NATIONS. World urbanization prospects: the 2005 revision, data tables and highlights. Department of economic and social affairs, populations division, 2006.

WAISBERG, M.; JOSEPH, P.; HALE, B.; BEYERSMAN, D. Molecular and cellular mechanisms of cadmium carcinogenesis. *Toxicology*, 192: 95-117, 2003.

WORLD GAZETTEER, 2012. Disponível em: <bevoelkerungsstatistik.de> Acessado em: 10 setembro 2012.

WONG, S. C.; LI, X. D.; ZHANG, G.; QI, S. H.; MIN, Y. S. Heavy metal in agricultural soils of the Pearl River Delta, south China. *Environmental Pollution*, 119: 33-44, 2002.

ZHANG, C. Using multivariate analysis and GIS to identify pollutants and their spatial patterns in urban soils in Galway, Ireland. *Environmental Pollution*, 142: 501-511, 2005.

CAPÍTULO I

AVALIAÇÃO AMBIENTAL E DE RISCO A SAÚDE HUMANA EM SOLOS DE PLAYGROUNDS URBANOS DA REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE

Resumo

Contaminação por metais pesados em solos urbanos pode representar um risco à saúde humana devido a ingestão de solo, inalação de partículas e contato dérmico, especialmente em playgrounds. Neste sentido, foi avaliada a contaminação por metais pesados (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) em 21 playgrounds presentes em 16 parques urbanos da Região Metropolitana do Recife. Adicionalmente, foi estimado o *índice de perigo (IP)* e o risco de câncer em crianças expostas a esses ambientes. Contaminações por As e Pb foram as mais evidentes nos playgrounds avaliados, porém, altas concentrações de Ba também foi observada. Os casos mais graves foram observados para As, Ba, Cd e Pb em 5 playgrounds da Região Metropolitana do Recife, mais especificamente nos playgrounds da *Praça Industrial M. Santos*, do *Parque Dona Lindu* e da *Praça Profº Agamenom Magalhães* com concentrações de As variando entre 2,09 a 4,72 mg kg⁻¹, na *Área de Lazer de Jardim Paulista* apresentando contaminação por Cd e Ba (1,88 e 1114 mg kg⁻¹, respectivamente) e no playground da *Área de Lazer de Cruz de Rebouças*, com teores de Pb acima de 200 mg kg⁻¹. Riscos de câncer para crianças excederam o valor alvo de 10⁻⁶ estabelecido pela USEPA, considerando-se as rotas de ingestão oral e absorção dérmica, que representam mais de 80% do risco. O intenso tráfego de veículos é à atividade antrópica que melhor explica a contaminação por Ba, Cd e Pb, enquanto que a aplicação de conservantes a madeira é possivelmente a fonte de contaminação por As nos playgrounds do *Parque Dona Lindu*.

Palavras chaves: contaminação do solo; risco de câncer; fonte antrópica.

CHAPTER I

ENVIRONMENTAL ASSESSMENT AND HUMAN HEALTH RISK IN SOILS OF THE METROPOLITAN PLAYGROUNDS URBAN RECIFE

Abstract

Contamination with heavy metals in urban soils may pose a risk to human health due to soil ingestion, inhalation of particulates and dermal contact, especially in playgrounds. In this sense, was evaluated the contamination by heavy metals (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn) in 21 playgrounds present in 16 urban parks in the Metropolitan Region of Recife. Additionally, we estimated the hazard index (PI) and cancer risk in children exposed to these environments. Contamination with As and Pb were most evident in playgrounds evaluated, however, high concentrations of Ba was also observed. The most serious cases were observed for As, Ba, Cd and Pb in 5 playgrounds in the Metropolitan Region of Recife, more specifically in the playgrounds *Square Industrial M. Santos*, of *Park Dona Lindu* and *Square Profº Agamenom Magalhães*. The concentrations ranging from 2.09 to 4.72 mg kg⁻¹, in *Área de Lazer de Jardim Paulista* showing contamination by Cd and Ba (1.88 and 1114 mg kg⁻¹, respectively) and in the playground of *Área de Lazer de Cruz de Rebouças* with Pb concentrations above 200 mg kg⁻¹. Cancer risks for children exceeded the target value of 10⁻⁶ set by USEPA, considering routes oral ingestion and dermal absorption, representing more than 80% of the risk. The heavy traffic of vehicles is the human activity that best explains the contamination with Ba, Cd and Pb, while the application of wood preservatives is possibly the source of contamination by As in playgrounds of *Park Dona Lindu*.

Key words: soil contamination; cancer risk; anthropogenic source.

INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental por metais pesados influencia diretamente na saúde humana e tem sido uma questão de grande importância em vários países do mundo (Goulding & Blake, 1998). Estudos mostram que seres humanos expostos a elevadas concentrações de metais sofrem danos no sistema nervoso central, quando estes elementos acumulam-se nos tecidos gordurosos do corpo humano, ou podem ter distúrbios no funcionamento de órgãos internos, quando estes metais se mantêm no sistema circulatório (Nriagu, 1988; Thompson et al., 1988; Waisberg et al., 2003; Bocca et al., 2004). Além disso, metais pesados como As, Cd, Cr e Ni são classificados como cancerígenos (USEPA, 2002a).

As crianças são mais susceptíveis aos efeitos adversos pela exposição a metais pesados (Abrahams, 2002; Jarosinka et al., 2006; Ljung et al., 2007) pelo fato de ser nessa fase que ocorre o desenvolvimento do cérebro. De acordo com Elik (2003), crianças expostas a baixas concentrações de metais por um longo período de tempo são susceptíveis a sofrerem várias desordens metabólicas e cognitivas, tais como redução no rendimento escolar, deficiência neuropsicológica, redução na inteligência, dificuldades na aprendizagem, deficiência comportamental e distúrbios no crescimento. Por exemplo, Mielke et al. (2005) correlacionaram a dificuldade de aprendizagem de jovens estudantes de New Orleans com a exposição à metais pesados nos solos contaminados da comunidade.

Os solos dos grandes centros urbanos desempenham papel importante na qualidade de vida dos habitantes. Portanto, solos urbanos contaminados por metais pesados representam um risco à saúde dos residentes das metrópoles (Lee et al., 2006; Acosta et al., 2009; Guney et al., 2010; Luo et al., 2012; Mostert et al., 2012). Solos em ambientes urbanos podem apresentar dupla funcionalidade: agentes tampão da contaminação por metais pesados e fonte da própria contaminação (Figueiredo et al., 2011). Atividades antrópicas como produção de energia, construção civil, deposição de resíduos industriais e urbanos e emissão veicular e industrial são as principais fontes responsáveis pelo crescente aporte de As, Cd, Cr, Pb e Zn à solos urbanos (Li et al., 2001; Adachi & Tainosho, 2005; Ljung et al., 2006; Lee et al., 2006; Govil et al., 2008). No entanto metais também podem ter origem natural, ou seja, estarem presentes nas rochas parentais ou regolitos e, dessa forma, apresentam importância ambiental quanto à

contaminação por metais pesados quando as concentrações nesses materiais são elevadas (Pujari & Deshpande, 2005; Zhou et al., 2007; Zheng et al., 2008). Temos exemplos deste caso no Chile e no México para As (Mandal & Suzuki, 2002; Selinus, 2004), Se em certas partes da China (Selinus, 2004) e altas concentrações naturais de Ba em solos de Pernambuco (Biondi et al., 2011).

Dentro do cenário urbano, os playgrounds são os locais em que as crianças gastam maior parte de seu tempo livre fora de casa, como também são os ambientes nos quais existe o maior contato direto com o solo (Figueiredo et al., 2010). Conseqüentemente, são nessas áreas que ocorre a maior exposição de crianças a contaminação por metais pesados (Li et al., 2011) por meio de três principais rotas de exposição: ingestão de partículas de solo (Miguel et al., 2007; Luo et al., 2010; Okorie et al., 2011), absorção dérmica (Siciliano et al., 2009) e inalação pela boca e nariz de solo contaminado (Laidlaw & Filippelli, 2008; Schmidt, 2010). A ingestão de solo contaminado, por meio da colocação da mão à boca, tem sido descrita em vários trabalhos como a forma de exposição mais significativa à contaminação por metais pesados (Abrahams, 2002; Ljung et al., 2006; Guney et al., 2010; Luo, et al., 2012), com doses diárias variando entre 39 à 270 mg (Ljung et al., 2007).

A relevância das diferentes formas de exposição a metais pesados em solos contaminados pode ser avaliada por meio dos potenciais efeitos sobre a saúde estimados pela avaliação de risco (Wong & Mak, 1997). A avaliação de risco é um procedimento dividido em várias fases, composta inicialmente pela avaliação da forma de exposição com posterior análise do efeito toxicológico promovido pelo contaminante, se cancerígeno ou não, e, por fim, pela definição da caracterização do risco (USEPA, 1989; USDOE, 2011). Todos os riscos são considerados na avaliação de risco, pois os metais pesados classificados como não cancerígenos apresentam potencial risco em promover implicações adversas à saúde humana. No entanto, para o risco de câncer a estimativa é baseada na probabilidade de um indivíduo desenvolver câncer ao longo da vida, como consequência da exposição total ao agente cancerígeno (USEPA, 1989).

A Região Metropolitana do Recife (RMR) está localizada no estado de Pernambuco. Com uma população estimada de mais de 3,8 milhões de habitantes e uma densidade demográfica de 1.100 hab km⁻² (IBGE, 2011) a metrópole é a mais densamente povoada do Nordeste e a terceira mais habitada do Brasil (World Gazetteer, 2012). Composta por

17 municípios e ocupando uma área de 3.545,736 km², a RMR tem recebido destaque tanto no cenário nacional como mundial pelo seu rápido crescimento econômico industrial.

A RMR tem sofrido grande pressão pela crescente urbanização desordenada e elevada atividade industrial, acarretando perda na qualidade ambiental (IBGE, 2011). Dados do Departamento Estadual de Trânsito de Pernambuco (DENTRAN- PE, 2014) indicam que a atual frota chegou ao patamar de 1 milhão de veículos, aspecto observado pelo intenso trânsito nas principais vias de acesso da região, principalmente, nos horários de “*rush*” . Segundo dados da Companhia de Trânsito e Transporte do Recife (CTTU, 2014), em média 3 mil novos veículos são acrescidos por mês à frota, o que vem tornando a situação ainda mais agravante.

Neste cenário, o presente trabalho objetivou avaliar a influência das atividades antrópicas sobre as concentrações dos metais pesados As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Tl e Zn em solos de playgrounds da RMR e estimar os riscos associados à saúde humana de crianças expostas a estes ambientes de recreação.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo

Foram estudados 21 playgrounds de 16 parques urbanos localizados na RMR e, especificamente, nos municípios de Recife, Olinda, Igarassu, Paulista e Camaragibe (Tabela 2). A escolha destes parques se deu por serem os principais ambientes destinados à recreação e lazer de crianças e adultos e que recebem grande quantidade de visitantes, tanto residentes locais quanto turistas. Esses ambientes de recreação estão próximos a avenidas de intenso tráfego de veículos e, portanto, apresentam potencial de contaminação por deposição atmosférica de poluentes.

Tabela 2. Parques da Região Metropolitana do Recife avaliados no estudo

Identificação	Nome do Parque	Cidade
P1	Área de Lazer Cruz de Rebouças (1)	Igarassu
P2	Área de Lazer Cruz de Rebouças (2)	
P3	Parque Camaragibe	Camaragibe
P4	Praça Farias Neves	Recife
P5	Praça do Carmo	Olinda
P6	Praça Caxangá Ágape	Recife
P7	Parque da Jaqueira (1)	Recife
P8	Parque da Jaqueira (2)	
P9	Parque da Jaqueira (3)	
P10	Parque do Arraial Bom Jesus	Recife
P11	Praça do Trabalho	Recife
P12	Praça Phaelante da Camara	Recife
P13	Praça Prof ^o Ag. Magalhães	Recife
P14	Praça do Derby	Recife
P15	Parque Treze de Maio (1)	Recife
P16	Parque Treze de Maio (2)	
P17	Praça Industrial M. Santos	Recife
P18	Praça Cidade do Porto	Recife
P19	Parque Dona Lindu (1)	Recife
P20	Parque Dona Lindu (2)	
P21	Área de Lazer Jardim Paulista	Paulista

Amostragem do solo e análises químicas

Para cada playground foram coletadas quatro amostras de solos (0 – 10 cm) com ferramenta de aço inoxidável, as quais foram homogeneizadas para formar uma amostra composta. As amostras foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira de aço inoxidável com malha de abertura de 2 mm (TFSA). As amostras de TFSA foram maceradas em almofariz de ágata e passadas em peneira de abertura de 0,3 mm (ABNT n° 50) com malha de aço inoxidável e utilizadas para análise.

A digestão das amostras de solo foi baseada no método 3051A (USEPA, 1998). Para esse procedimento, foi transferido um grama das amostras para tubos de teflon onde foram adicionados 9 mL de HNO₃ + 3 mL de HCl. Os tubos foram fechados, e levados para o forno microondas (Mars Xpress), inicialmente por 17 minutos para alcançar a temperatura de 175°C, temperatura esta que foi mantida por mais 4 minutos e 30 segundos. Após o resfriamento, as amostras foram passadas para balões volumétricos certificados (NBR ISO/IEC), sendo o volume dos balões completados com água

ultrapura e os extratos filtrados em papel de filtro de filtração lenta. As análises foram realizadas em duplicatas.

Para o controle de qualidade das análises foi utilizada amostra de solo SRM 2710 *Montana Soil (Moderately elevated trace element concentrations)* com teor de elementos certificado pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

Para a determinação dos metais pesados foram utilizadas curvas de calibração preparadas a partir de padrões 1000 mg L⁻¹ (TRITISOL®, MERCK) utilizando água ultrapura para diluição. Nos extratos das digestões foram determinados os elementos Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Ni, Tl e Zn, por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer) com modo de observação dupla (axial e radial) e detector do estado sólido, com sistema de introdução via amostrador automático AS 90 plus. Os teores de As e Hg foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica (AAAnalyst 800 Perkin Elmer) acoplado a gerador de hidretos (FIAS 100/Flow Injection System/ Perkin Elmer) com lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL).

Índice de contaminação (IC)

No intuito de avaliar a qualidade ambiental do solo, *índices de contaminação (IC)* foram atribuídos para cada metal e playground estudado. O *IC* foi definido como a relação entre a concentração do metal no solo do playground avaliado pela *concentração de background (CB)* do respectivo metal para os solos da mesorregião da Zona da Mata do estado de Pernambuco (Biondi, 2010). Os *ICs* foram calculados e classificados de acordo com Chen et al. (2004) em: contaminação baixa ($IC \leq 1$), moderada ($1 < IC \leq 3$) e alta ($IC > 3$).

Modelo da avaliação de risco

As doses diárias referentes a cada uma das quatro formas de exposição foram determinadas de acordo com as equações (1) a (4) da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1996, 1997 e 2001).

$$D_{ingestão} = C \times \frac{T_{ingestão} \times FE \times DE}{PMC \times TM} \times 10^{-6} \quad (1)$$

Onde: C = concentração do metal no solo (mg kg⁻¹); T_{ing} = taxa de ingestão pelo receptor (200 mg dia⁻¹ – USDOE, 2011); FE = frequência de exposição (75 dias ano⁻¹ para recreação – USDOE, 2011); DE = duração da exposição (30 anos para recreação – USDOE, 2011); PMC = peso médio corporal (15 kg para

criança – USEPA, 1989); TM = tempo médio (DE x 365 dias para não cancerígenos, 25.550 dias para cancerígenos – USDOE, 2011).

$$D_{inalação} = C \times \frac{T_{inalação} \times FE \times DE}{FEP \times 24 \times TM} \quad (2)$$

Onde: C = concentração do metal no solo (mg kg⁻¹); T_{inal} = taxa de inalação (1,2 m³ h⁻¹ para criança); FE = frequência de exposição (75 dias ano⁻¹ para recreação – USDOE, 2011); DE = duração da exposição (30 anos para recreação – USDOE, 2011); FEP = fator de emissão de partícula do solo ao ar (1,36x10⁹ m³ kg⁻¹ – USEPA, 2011); TM = tempo médio (DE x 365 dias para não cancerígenos, 25.550 dias para cancerígenos – USDOE, 2011).

$$D_{dermal} = C \times \frac{AS \times FA \times FAD \times FE \times DE}{PMC \times TM} \times 10^{-6} \quad (3)$$

Onde: C = concentração do metal no solo (mg kg⁻¹); AS = área de superfície da pele disponível para exposição (2800 cm² evento⁻¹ – USDOE, 2011); FA = fator de aderência do solo a pele (0,02 mg cm⁻² para crianças – USDOE, 2011); FAD = fator de absorção dermal (0,03 para As e 0,001 para outros metais – USEPA, 2011); FE = frequência de exposição (75 dias ano⁻¹ para recreação – USDOE, 2011); DE = duração da exposição (30 anos para recreação – USDOE, 2011); PMC = peso médio corporal (15 kg para criança – USEPA, 1989); TM = tempo médio (DE x 365 dias para não cancerígenos, 25.550 dias para cancerígenos – USDOE, 2011).

$$D_{vapor} = \frac{T_{inalação} \times FE \times DE}{FV \times PMC \times TM} \quad (4)$$

Onde: T_{inal} = taxa de inalação (1,2 m³ h⁻¹ para criança); FE = frequência de exposição (75 dias ano⁻¹ para recreação – USDOE, 2011); DE = duração da exposição (30 anos para recreação – USDOE, 2011); FV = fator de volatilização (32.376,4 m³ kg⁻¹); PMC = peso médio corporal (15 kg para criança – USEPA, 1989); TM = tempo médio (DE x 365 dias para não cancerígenos, 25.550 dias para cancerígenos – USDOE, 2011).

As doses calculadas com as equações (1) a (4) para via de exposição e elemento foram subsequentemente divididas pela sua respectiva *dose de referência (DRf)* a fim de produzir um *quociente de perigo, QP* (ou risco de não câncer) (Equação 5). Para os carcinogênicos, a dose foi multiplicada pelo respectivo fator de inclinação (FI) para produzir um nível de risco de câncer (Equação 6). Nesse modelo de previsão assume-se que todos os riscos dos metais são aditivos e dessa forma é possível calcular o perigo acumulativo de não câncer expresso como *índice de perigo (IP)* (Equação 7) e o risco carcinogênico como o *risco total de câncer* (Equação 8). Os valores de referência de toxicidade para absorção dermal foram calculados de acordo com o sistema de

informação de avaliação de risco (SIAR) preconizado pela USDOE (2011). As doses orais de referência são multiplicadas pelo fator de absorção gastrointestinal (FAG).

$$QP = \frac{D_{ing;inal;derm;vap}}{DRf_{ing;inal;derm;vap}} \quad (5)$$

Onde: QP = quociente de perigo; $D_{ing; inal; derm; vap}$ = dose de contato através de ingestão oral, inalação, contato dermal e através de inalação de vapor ($\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$); DRf = dose de referência por via oral, por inalação, contanto dérmico e inalação de vapor ($\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$) (Tabela 3).

$$Risco = D_{ing;inal;derm;vap} \times FI_{ing;inal;derm;vap} \quad (6)$$

Onde: $D_{ing; inal; derm; vap}$ = dose de contato através de ingestão oral, inalação, contato dermal e através de inalação de vapor ($\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$); $FI_{ing; inal;derm;vap}$ = fator de inclinação por via oral, inalação, dérmica e inalação de vapor crônica ($[\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}]^{-1}$) (Tabela 3).

$$\begin{aligned} IP &= \sum QP = QP_{ing} + QP_{inal} + QP_{derm} + QP_{vap} \\ &= \frac{D_{ing}}{DRf_{ing}} + \frac{D_{inal}}{DRf_{inal}} + \frac{D_{derm}}{DRf_{derm}} + \frac{D_{vap}}{DRf_{vap}} \\ &= \frac{D_{ing}}{DRf_{ing}} + \frac{D_{inal}}{DRf_{inal}} + \frac{D_{derm}}{DRf_{ing} \times FAG} + \frac{D_{vap}}{DRf_{vap}} \quad (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Risco\ Total &= \sum Riscos = Risco_{ing} + Risco_{inal} + Risco_{derm} \\ &= D_{ing} \times FI_{ing} + D_{inal} \times FI_{inal} + D_{derm} \times FI_{derm} \quad (8) \end{aligned}$$

Tabela 3. Dose de referência ($\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$) e fator de inclinação ($[\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}]^{-1}$)

Elemento	$DRf_{\text{ingestão}}$	$FI_{\text{ingestão}}$	$DRf_{\text{inalação}}$	$FI_{\text{inalação}}$	DRf_{dermal}	FI_{dermal}
As (não câncer)	3,00E-04	---	---	---	1,23E-04	---
As (câncer)	---	1,50E+00	---	1,51E+01	---	3,66E+00
Ba	7,00E-02	---	1,43E-04	---	4,90E-03	---
Cd (não câncer)	1,00E-03	---	---	---	1,00E-05	---
Cd (câncer)	---	---	---	6,30E+00	---	---
Cr (não câncer)	3,00E-03	---	2,86E-05	---	6,00E-05	---
Cr (câncer)	---	---	---	4,20E+01	---	---
Cu	4,00E-02	---	---	---	1,20E-02	---
Hg	3,00E-04	---	8,57E-05	---	2,10E-05	---
Ni (não câncer)	2,00E-02	---	---	---	5,40E-03	---
Ni (câncer)	---	---	---	8,40E-01	---	---
Pb	3,50E-03	---	---	---	5,25E-04	---
Tl	3,20E-05	---	---	---	6,40E-06	---
Zn	3,00E-01	---	---	---	6,00E-02	---
Referências	USDOE (2005) USEPA (2011)		USDOE (2005)		USDOE (2005)	

Quanto maior for o valor do índice de perigo (IP) maior o nível de preocupação. Portanto, valores de $IP \leq 1$ sugerem um improvável efeito adverso à saúde humana, enquanto que $IP > 1$ indicam uma probabilidade de efeitos adversos à saúde. Para o *risco total* de câncer, valores inferiores a 10^{-6} representam probabilidade de 1 indivíduo em 1.000.000 em desenvolver câncer, valor considerado insignificante. *Riscos* acima de 10^{-4} são considerados inaceitáveis pela maioria das agências regulatórias internacionais (USEPA, 1989; Guney et al., 2010). Contudo, o valor de 10^{-6} também é considerado pela USEPA como o risco alvo para os cancerígenos (USEPA 2011).

Dados da toxicidade específica por inalação são disponíveis apenas para As, Ba, Cd, Cr, Hg e Ni. Para os outros quatro elementos incluídos na avaliação de risco (Cu, Pb, Tl e Zn) os valores de toxicidade por inalação corresponderam às doses de referência e fatores de inclinação da via oral na hipótese de que, após a inalação, a absorção de

elementos tóxicos encontrados nas partículas apresentam resultados similares aos efeitos à saúde dos elementos ingeridos (Van der Berg, 1995; Naturvårdsverket, 1996).

Análise Estatística

Os resultados foram apresentados e discutidos utilizando procedimentos estatísticos univariados e multivariados. Os procedimentos univariados consistiram nos cálculos dos valores médios, nos de máximos e mínimos, além de desvio-padrão e coeficiente de variação. Para os procedimentos multivariados, foram realizadas análise de componentes principais e análise de agrupamentos.

A distribuição dos dados foi testada pelo método de Shapiro-Wilk ($p < 0,05$). Para as variáveis que não apresentaram distribuição normal, submeteu-se transformações de log10. Para todos os procedimentos estatísticos utilizou-se o software *IBM SPSS versão 20.0*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Taxas de recuperação dos elementos na amostra certificada

Os teores certificados apresentados pelo NIST para a amostra SRM 2710 (Montana Soil) baseiam-se nas determinações de teores totais mediante utilização de ácido fluorídrico (HF) no processo de digestão ou adoção de método não destrutivo, como a Fluorescência de Raio-X. Para casos em que os teores obtidos são pseudo-totais, o NIST recomenda que seja realizada com as recuperações baseadas em teores lixiviados – *leachable concentrations* (Biondi, 2010; NIST, 2003).

A amostra SRM 2710 (Montana Soil), utilizada neste trabalho para controle de qualidade das análises, apresentou boas taxas de recuperação quando comparadas aos valores lixiviados (NIST, 2003), para quase todos os elementos avaliados (Tabela 4).

Tabela 4. Recuperação média dos metais no solo certificado (2710 – Montana Soil); valores determinados, certificados e recuperados por lixiviação

Metal	Valor determinado	Valor certificado (NIST)	Recuperação (determinado)	Recuperação por Lixiviado (NIST)
	mg kg ⁻¹		%	%
As	1320,0	1540,0	86	92
Ba	512,7	792	65	65
Cd	13,9	12,3	113	86
Co	3,3	5,99	64	64
Cr	21,2	23	92	41
Cu	3056,0	3420,0	89	95
Hg	8,97	9,88	91	104
Ni	8,5	8,5	100	69
Pb	5577,0	5520,0	101	93
Tl	1,34	1,52	88	92
Zn	3564,0	4180,0	85	90

Teores de metais pesados nos playgrounds e identificação das possíveis fontes de contaminação

Os valores médios encontrados para As e Pb foram superiores aos seus respectivos *backgrounds* (Tabela 6), com *ICs* para As de 3,11 e de 1,53 para Pb (Tabela 5). Para os demais metais, os valores médios de *IC* foram inferiores a unidade (Figura 1), indicando que não houve contribuição antrópica nestes teores.

Tabela 5. Concentração de metais pesados em solos de playgrounds na Região Metropolitana do Recife

	Concentração do metal (mg kg⁻¹)				
	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	CV
	----- (mg kg ⁻¹) -----				%
<i>Solos de playgrounds avaliados (amostras de solo = 21)</i>					
As	0,33	4,72	1,37	±1,14	84
Ba	2,13	1114,13	93,91	±224,7	238
Cd	0,10	1,88	0,29	±0,39	133
Co	0,14	2,66	0,67	±0,60	90
Cr	2,34	31,73	11,47	±9,63	84
Cu	0,74	11,48	4,08	±2,51	61
Hg	0,01	0,14	0,04	±0,03	90
Ni	0,87	7,34	2,70	±1,74	65
Pb	2,83	222,42	25,93	±45,83	221
Tl	0,00	0,45	0,04	±0,11	388
Zn	5,45	43,89	16,60	±8,06	50

Por outro lado, avaliando de forma isolada alguns playgrounds (*Praça Industrial M. Santos, no Parque Dona Lindu e na Praça Prof^o Ag. Magalhães*), observou-se concentrações bem acima das médias para todos os playgrounds. Estes playgrounds apresentaram concentrações de As de 4,72; 3,71; e 2,09 mg kg⁻¹, respectivamente. Na *Área de Lazer de Jardim Paulista* as concentrações de Ba e Cd foram de 1114 e 1,88 mg kg⁻¹, enquanto na *Área de Lazer de Cruz de Rebouças* foram medidos valores de 222,42 mg kg⁻¹ para Pb.

Tabela 6. Valores orientadores de qualidade e de backgrounds para metais em solos

Metais	VP ¹	VI ¹ _{residencial}	Background ²
	----- (mg kg ⁻¹) -----		
As	2,00	55,00	0,44
Ba	150,00	500,00	129,20
Cd	1,30	8,00	1,08
Co	25,00	65,00	2,56
Cr	75,00	300,00	75,88
Cu	60,00	400,00	8,86
Hg	0,50	36,00	0,22
Ni	30,00	100,00	6,00
Pb	72,00	300,00	16,85
Tl	---	---	---
Zn	300,00	1000,00	30,76

⁽¹⁾ VP = valor de prevenção e VI = valor de investigação para metais em solos, valores orientadores estabelecidos pela Resolução 420/2009 CONAMA, Ministério do Meio Ambiente; ⁽²⁾ Backgrounds para solos da Zona da Mata de Pernambuco (Biondi, 2010); --- valores não estabelecidos.

Estas concentrações elevadas de As, Ba, Cd e Pb nos solos de playgrounds são tão preocupantes para a qualidade ambiental desses espaços quanto para consequências sobre crianças expostas a esses ambientes de recreação, tendo em vista que as concentrações destes metais encontram-se superiores aos valores de prevenção (VP) 2; 150; 1,3 e 72mg kg⁻¹ para As, Ba, Cd e Pb, respectivamente, sugerindo programas de monitoramento e controle dessas concentrações. De maior gravidade são as concentrações de Ba na *Área de Lazer de Jardim Paulista* que se encontra acima do valor de investigação para o cenário residencial (VI_{resid}), sendo igual ao dobro do VI_{resid} (Tabela 5 e 6). Isto indica que, de acordo com a Resolução 420 do CONAMA, esta área deve ser remediada.

Os ICs apresentaram baixa variação (Tabela 7), sendo o As o metal que apresentou maior variabilidade entre os playgrounds avaliados. Como mencionado anteriormente, de acordo com os valores médios calculados para cada elemento no conjunto dos playgrounds apenas o As e o Pb apresentaram índices de contaminação acima de 1, porém as situações da *Praça Industrial M. Santos* (10,72), *Parque Dona Lindu* (8,43) e *Praça Profº Agamenom Magalhães* (4,75) os ICs de As foram altos, na *Área de Lazer Jardim Paulista* valores de índices iguais a 8,62 e 1,74 foram

determinados para Ba e Cd e *Área de Lazer de Cruz de Rebouças* encontrou-se IC superior a 13 para Pb. Excetuando os casos específicos mencionados, os demais parques apresentaram baixa contaminação pelos metais avaliados (Figura 1).

Tabela 7. Índice de Contaminação (IC) de metais pesados nos solos dos playgrounds da Região Metropolitana do Recife

Playgrounds	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
P1	2,15	0,60	0,36	0,20	0,42	0,28	0,64	0,81	13,20	0,51
P2	6,37	0,70	0,26	0,43	0,35	0,57	0,16	0,67	1,73	0,53
P3	2,95	2,21	0,58	1,04	0,32	0,58	0,11	1,22	1,24	0,73
P4	1,38	0,11	0,10	0,49	0,06	0,46	0,26	0,52	0,65	0,50
P5	1,40	0,05	0,09	0,10	0,04	0,17	0,06	0,18	0,23	0,18
P6	0,87	0,14	0,18	0,30	0,12	0,69	0,11	0,39	0,53	0,28
P7	1,69	0,05	0,12	0,12	0,08	0,48	0,08	0,26	0,40	0,33
P8	0,75	0,04	0,10	0,13	0,09	0,16	0,09	0,37	0,90	0,54
P9	2,28	0,07	0,12	0,12	0,06	0,19	0,07	0,24	0,76	0,44
P10	2,52	0,89	0,27	0,15	0,20	0,28	0,26	0,35	1,09	0,36
P11	1,66	0,17	0,15	0,19	0,09	0,58	0,35	0,34	1,75	1,43
P12	2,93	0,14	0,14	0,20	0,15	1,30	0,24	0,44	1,07	0,72
P13	4,69	1,82	0,55	0,51	0,32	0,53	0,07	0,98	1,14	0,76
P14	1,33	0,12	0,15	0,57	0,12	0,87	0,25	0,62	1,97	0,69
P15	1,89	0,05	0,14	0,10	0,07	0,58	0,19	0,26	1,17	0,56
P16	1,24	0,06	0,13	0,14	0,10	0,37	0,14	0,31	1,43	0,52
P17	10,72	0,07	0,17	0,20	0,06	0,48	0,08	0,23	0,65	0,50
P18	2,02	0,04	0,11	0,14	0,05	0,30	0,04	0,23	0,63	0,35
P19	8,42	0,04	0,13	0,08	0,06	0,12	0,08	0,16	0,31	0,24
P20	4,78	0,02	0,12	0,05	0,03	0,08	0,07	0,14	0,17	0,50
P21	3,47	7,85	1,74	0,19	0,39	0,59	0,11	0,71	1,32	0,69
Média	3,12	0,73	0,27	0,26	0,15	0,46	0,17	0,45	1,54	0,54
Desvio-padrão	2,59	1,74	0,36	0,23	0,13	0,28	0,14	0,29	2,72	0,26
CV	83	239	134	90	84	61	84	64	177	49

Quanto ao nível de contaminação por As foram registrados 13 playgrounds com moderada contaminação ($1 < IC \leq 3$), enquanto que elevadas contaminações ($IC > 3$) foram observadas em 6 playgrounds da RMR. Para Pb, 9 playgrounds apresentaram níveis moderados de contaminação pelo metal (Figura 1).

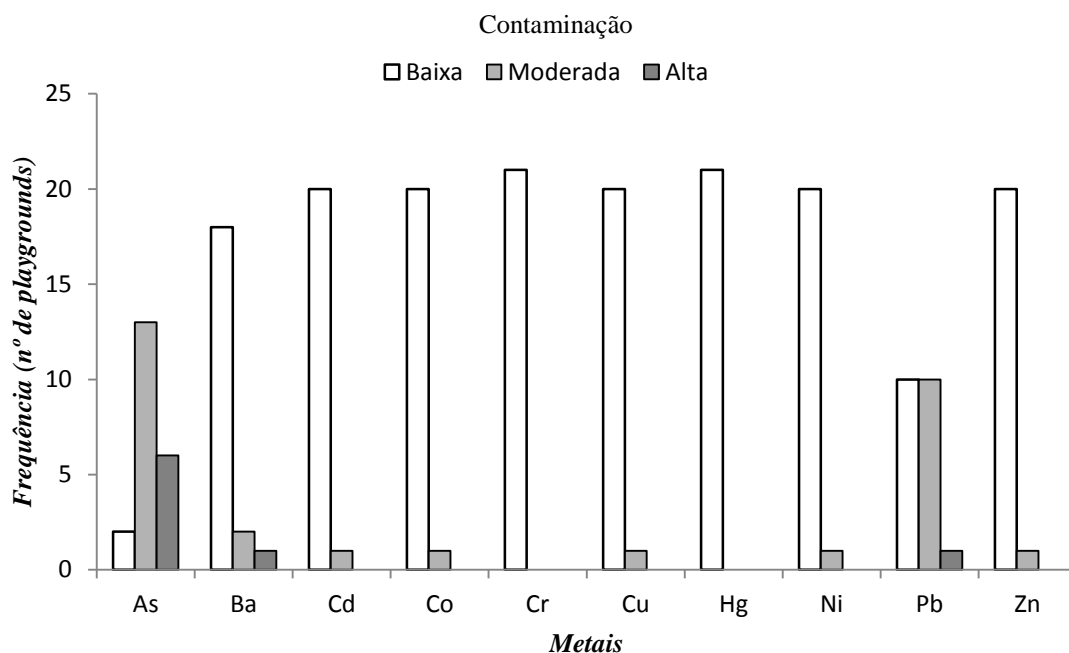


Figura 1. Níveis de contaminação por metais pesados nos solos dos playgrounds da Região Metropolitana do Recife.

Resultado semelhante foi encontrado para Pb em solos de playgrounds de Beijing (Chen et al., 2005), situação em que os autores relacionaram as elevadas concentrações do elemento ao intenso tráfego de veículos. Possíveis fontes de contaminação por As e Pb em solos de playgrounds foram relacionadas a altas concentrações naturais no solo (Teutsch et al., 2001), atividades industriais (Govil et al., 2008), tráfegos de veículos (Guney et al., 2010) e, em específico para o As, tratamentos de estruturas de madeira nos playgrounds com conservante a base de As_2O_5 (34%), CuO (18,5%) e CrO_3 (47,5%), substância conhecida como arseniato de cobre cromado, aplicada para prevenir danos a madeira causados pelo ataque de bactérias, fungos e insetos (Balasoiu et al., 2001).

Devido a ausência de atividades industriais na região, a aplicação de conservantes a madeira e o intenso tráfego de veículos são as atividades antrópicas que melhor se relacionam com as elevadas concentrações de As e Pb nos solos avaliados. Nas adjacências destes playgrounds se concentram as principais avenidas da Região Metropolitana do Recife. Guney et. al. (2010) também sugeriram a emissão veicular como fonte da contaminação para As em playgrounds de Istanbul, Turquia.

Parte do aporte de As ocorre devido à aplicação preventiva e regular de conservantes a base deste metal em playgrounds que possuem suas estruturas de madeira. O Pb e em parte o As podem ser explicados pela exaustão dos resíduos da queima do combustível fóssil, o qual possui estes elementos, estes são carreados pela atmosfera urbana contaminada e posteriormente depositada na camada superficial do solo. A variabilidade na contaminação evidenciada principalmente para As pode ser explicada pela aplicação ou não de conservantes ou pela variação de tráfego existente nos diferentes pontos avaliados. Resultado similar foi obtido por Figueiredo et al. (2011) estudando solos de playgrounds urbanos da Grande São Paulo, maior cidade da América Latina, com um frota de veículo que supera a marca dos 7 milhões.

De acordo com os resultados obtidos por meio da análise de agrupamento hierárquico (AAH), as amostras foram agrupadas dentro de quatro grupos por um valor critério para a distância redimensionada entre 5 e 10 (Figura 3). Foram agrupados 15 playgrounds no grupo I, 3 playgrounds no grupo II, 2 playgrounds no grupo III e apenas um playground no grupo IV (Figura 2; Tabela 8).

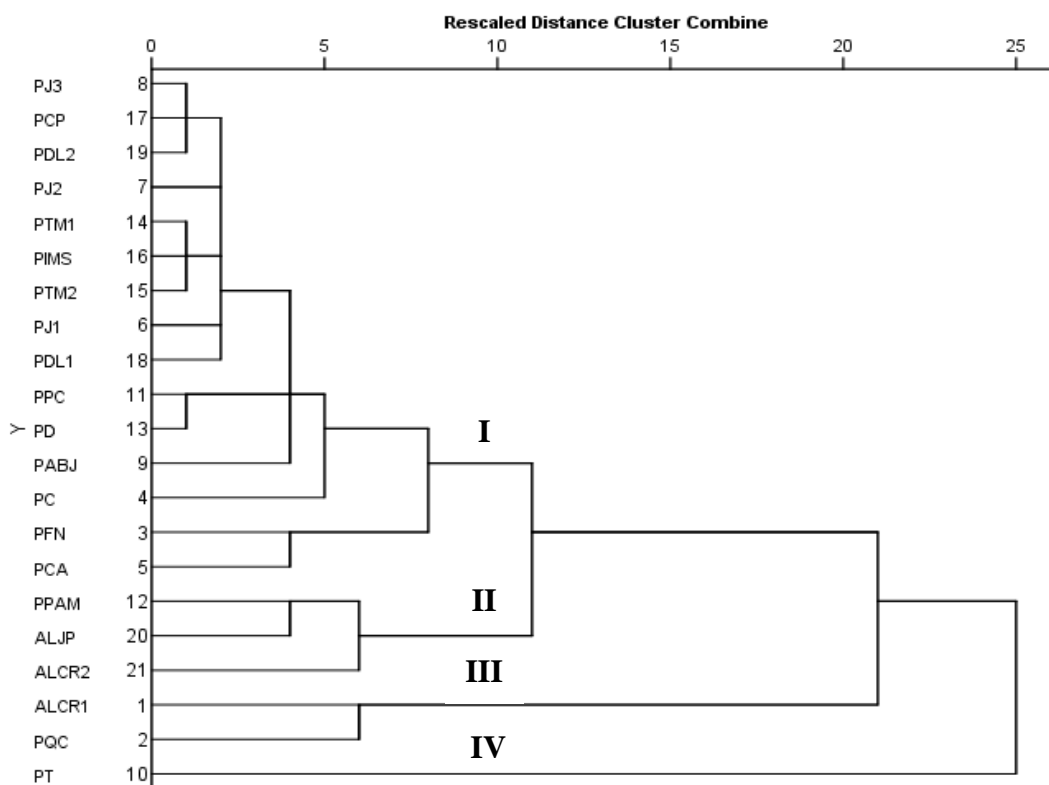


Figura 2. Dendrograma da análise de agrupamento hierárquico das concentrações de metais pesados em solos de playgrounds da RMR.

As concentrações médias dos metais pesados no grupo II e III foram, de forma geral, superiores às encontradas nos agrupamentos I e IV (Tabela 8).

Tabela 8. Análise de agrupamento hierárquica (AAH) de metais pesados nos solos dos playgrounds avaliados da Região Metropolitana do Recife

Nº de amostras	Grupo I	Grupo II	Grupo III	Grupo IV
	15	3	2	1
<i>Concentração média de metal pesado no solo (mg kg⁻¹)</i>				
As	1,30 (±1,27)	1,51 (±0,56)	2,05 (±1,06)	0,73
Ba	16,41 (±27,87)	442,56 (±501,23)	187,96 (±138,96)	22,38
Cd	0,15 (±0,05)	0,95 (±0,81)	0,45 (±0,24)	0,17
Co	0,49 (±0,38)	0,77 (±0,46)	1,87 (±1,11)	0,49
Cr	6,53 (±3,53)	28,57 (±3,90)	25,27 (±1,88)	6,67
Cu	3,86 (±2,90)	4,14 (±1,43)	5,12 (±0,08)	5,14
Hg	0,03 (±0,02)	0,06 (±0,07)	0,03 (±0,01)	0,08
Ni	1,88 (±0,81)	5,01 (±0,82)	5,68 (±2,35)	2,07
Pb	13,42 (±8,24)	87,94 (±116,47)	25,08 (±5,82)	29,43
Tl	0,03 (±0,12)	0,13 (±0,12)	0,00 (±0,00)	0,00
Zn	13,72 (±4,83)	20,06 (±3,98)	19,32 (±4,47)	43,89

Letras minúsculas e distintas na linha diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

O grupo I, composto pelo maior número de parques (15) apresentou baixas concentrações para todos os metais. Com exceção do As, as concentrações foram inferiores ou compatíveis com as dos backgrounds o que sugere que a fonte destes é natural devido à presença dos mesmos como elementos constituintes ou acessórios dos diferentes materiais de origem. O grupo IV, constituído unicamente pela *Praça do Trabalho*, se distinguiu dos demais por apresentar concentrações intermediárias entre os baixos valores encontrados no agrupamento I, das moderadas a elevadas concentrações dos grupos III e II, as concentrações de Zn e Pb foram um pouco acima dos teores naturais.

Os maiores valores foram encontrados nos grupos II e III, principalmente para Ba e Pb. A distinção entre eles reside no fato de que as concentrações observadas no

grupo II são muito elevadas, superando os limites de prevenção para Ba e Pb, de acordo com o CONAMA (2009).

Os resultados da análise de componentes principais (ACP) indicam que as concentrações de As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Tl e Zn podem ser reduzidas à quatro componentes, que explicam 79,32% da variância total para os dados (Tabela 9). Com exceção dos metais As, Cu, Tl e Zn, os demais apresentaram comunalidades acima de 80%, sendo assim bem representados pelos quatro componentes.

A matriz dos componentes indica que Ba, Cd, Cr, Ni e Pb foram associados, apresentando altos valores de correlação no primeiro componente (CP1). Arsênio isolado apresentou elevado valor no segundo componente (CP2), enquanto Cu foi melhor explicado pelo CP3. Isto implica dizer que parte das concentrações dos metais melhor relacionados com o CP1 pode apresentar a mesma fonte de contaminação, ou seja, similaridade quanto à origem. Deposição atmosférica destes metais por meio da emissão do tráfego de veículos é a que melhor se relaciona entre eles (Milner et al., 1952; Zeng et al., 1992; Chen et al., 2005; Figueiredo et al., 2011; Iqbal et al., 2012). O As isolado no CP2 está relacionado possivelmente a uma distinta fonte de contaminação, específica apenas ao elemento, como o emprego de conservantes da madeira a base de As (USEPA, 2009; Guney et al., 2010), já que não há nenhum registro sobre atividades industriais nas proximidades dos locais estudados e as concentrações observadas são superiores aos teores naturais para os solos da região. Quanto às concentrações de Cu são controladas pelo material de origem.

Tabela 9. Matriz de carga da análise de componentes principais de metais pesados em solos da RMR

	Componentes principais			
	CP1	CP2	CP3	CP4
As	- 0,052	<i>0,752</i>	0,066	0,135
Ba	<i>0,902</i>	0,269	- 0,184	- 0,029
Cd	<i>0,805</i>	0,431	- 0,241	0,091
Co	0,752	- 0,083	- 0,014	- 0,493
Cr	<i>0,890</i>	0,201	- 0,268	0,182
Cu	0,497	- 0,105	0,602	- 0,347
Hg	0,494	- 0,587	0,034	0,537
Ni	<i>0,897</i>	0,041	- 0,255	- 0,163
Pb	0,780	- 0,374	0,088	0,338
Tl	- 0,393	0,254	- 0,197	0,485
Zn	0,511	- 0,086	0,556	0,243

Os números em itálico representam os elementos dominantes nos diferentes CPs.

Avaliação de exposição e caracterização de risco

Com base nas equações (1) a (8) e os teores dos metais nos solos dos playgrounds, em alguns lugares ficou evidente o risco promovido pelo As para a saúde humana de crianças, ou seja, Risco > 10⁻⁶.

O perigo para não carcinogênico foi caracterizado para crianças (Tabela 10). Como demonstrado pelos valores médios, *QP* das diferentes formas de exposição para os metais combinados foi $QP_{ing} (0,014) > QP_{derm} (0,002) > QP_{Inal} (4,4E-07)$. De forma acumulada, o *IP* apresentou variação entre 0,16 à 0,0002 (< 1), o que representa baixa preocupação quanto a possíveis efeitos adversos à saúde de crianças que utilizam destes espaços para recreação e lazer. Além disso, o *IP* de cada metal para as múltiplas formas de exposição foi de As (0,014) > Pb (0,012) > Cr (0,011) > Ba (0,003) ≈ Tl (0,003) > Cd (0,0009) > Hg (0,0004) ≈ Zn (0,0004) > Ni (0,0003) > Cu (0,0002).

Tabela 10. Índice de perigo acumulativo para não câncer nos Playgrounds urbanos da Região Metropolitana do Recife

<i>Nº de playgrounds</i>	<i>Elemento</i>	<i>C</i> <i>mg kg⁻¹</i>	<i>QP</i> <i>Ingestão</i>	<i>QP</i> <i>Inalação</i>	<i>QP</i> <i>Dermal</i>	<i>QP</i> <i>Vapor</i>	<i>IP</i> ΣQPi
21	<i>As</i>	1,37	1,2E-06	2,9E-06	2,4E-03		1,4E-02
	<i>Ba</i>	93,91	3,4E-03	4,1E-06	1,4E-04		3,5E-03
	<i>Cd</i>	0,29	7,4E-04	1,8E-09	2,1E-04		9,4E-04
	<i>Co</i>	0,67	5,7E-03	1,4E-08	1,6E-05		5,7E-03
	<i>Cr</i>	11,47	9,7E-03	2,5E-06	1,4E-03		1,1E-02
	<i>Cu</i>	2,50	1,6E-04	3,9E-10	1,5E-06		1,6E-04
	<i>Hg</i>	0,04	1,4E-04	1,3E-09	1,7E-04	7,8E-05	4,0E-04
	<i>Ni</i>	2,70	3,4E-04	8,5E-10	3,6E-06		3,5E-04
	<i>Pb</i>	25,93	8,1E-03	2,0E-08	4,5E-03		1,3E-02
	<i>Tl</i>	0,04	3,2E-03	7,9E-09	4,4E-05		3,2E-03
	<i>Zn</i>	44,63	3,8E-04	9,4E-10	5,3E-06		3,8E-04

Avaliação do Índice de Perigo nos parques públicos com elevada contaminação (>VP)^a

<i>Parques</i>	<i>Elemento</i>	<i>C</i> <i>mg kg⁻¹</i>	<i>QP</i> <i>Ingestão</i>	<i>QP</i> <i>Inalação</i>	<i>QP</i> <i>Dermal</i>	<i>QP</i> <i>Vapor</i>	<i>IP</i> ΣQPi
<i>Praça Ind. M. Santos</i>	<i>As</i>	4,72	4,9E-02	9,9E-08	8,2E-03	---	4,81E-02
<i>Parque D. Lindu</i>	<i>As</i>	3,71	3,1E-02	7,8E-08	6,4E-03	---	3,78E-02
<i>Praça Prof^o A. Magalhães</i>	<i>As</i>	2,09	1,8E-02	4,4E-08	3,6E-03	---	2,13E-02
<i>Área Lazer J. Paulista</i>	<i>Ba</i>	1114	4,0E-02	4,9E-05	1,6E-03	---	4,20E-02
<i>Área Lazer J. Paulista</i>	<i>Cd</i>	1,88	4,8E-03	1,2E-08	1,3E-03	---	6,10E-03
<i>Área Lazer C. Rebouças</i>	<i>Pb</i>	222,42	6,9E-02	1,7E-07	3,9E-02	---	1,08E-01

C: concentração média do elemento; a – Valor de Prevenção estabelecido pelo CONAMA (2009).

Para o risco de câncer em crianças (Tabela 11), apenas o As, Cd, Cr e Ni foram incluídos na estimativa, por serem classificados como cancerígenos e apresentarem valores toxicológicos interpolados no presente trabalho por agências regulatórias internacionais como a USEPA e USDOE. Como demonstrado pelos valores médios, os riscos das diferentes formas de exposição para os metais combinados foi de $Risco_{ing}$ ($2,2 \times 10^{-6}$) > $Risco_{derm}$ ($4,6 \times 10^{-7}$) > $Risco_{Inal}$ ($3,4 \times 10^{-10}$). O risco total variou entre $4,9 \times 10^{-12}$ à $2,7 \times 10^{-6}$ com um valor médio de $6,7 \times 10^{-7}$. Além disso, o risco de cada metal para as múltiplas formas de exposição apresentou os seguintes resultados para todos os playgrounds avaliados: As ($2,7 \times 10^{-6}$) > Cr ($1,3 \times 10^{-9}$) > Ni ($6,1 \times 10^{-12}$) > Cd ($4,9 \times 10^{-12}$). O $Risco_{(As)}$ para todas as amostras são superiores a 10^{-6} , valor inaceitável de acordo com a USEPA.

Todavia, avaliando o risco de exposição dos casos específicos da *Praça Industrial M. Santos*, do *Parque Dona Lindu* e da *Praça Prof^o Agamenom Magalhães*

para As, da *Área de Lazer de Jardim Paulista* para Cd e Ba e, por fim, o caso da *Área de Lazer de Cruz de Rebouças* com Pb, os riscos sobre os efeitos adversos (*IP*), como o de contrair câncer (*Risco Total*), foram superiores aos resultados obtidos para todos os playgrounds. Porém, as diferenças foram mais marcantes para as contaminações por Ba e Pb. Os casos de contaminação elevada por As apresentaram *Riscos* superiores a 10^{-6} o que representa um quadro muito sério quanto a saúde pública.

Tabela 11. Risco de câncer para cada elemento às crianças expostas aos solos dos playgrounds urbanos da RMR

<i>Nº de playgrounds</i>	<i>Elemento</i>	<i>C</i> <i>mg kg⁻¹</i>	<i>Risco</i> <i>Ingestão</i>	<i>Risco</i> <i>Inalação</i>	<i>Risco</i> <i>Dermal</i>	<i>Risco</i> <i>Total</i>
21	As	1,37	2,2E-06	5,6E-11	4,6E-07	2,7E-06
	Cd	0,29	---	4,9E-12	---	4,9E-12
	Cr	11,47	---	1,3E-09	---	1,3E-09
	Ni	2,70	---	6,1E-12	---	6,1E-12
<i>Avaliação do Risco nos parques públicos com elevada contaminação (>VP)^a</i>						
<i>Parque</i>	<i>Elemento</i>	<i>C</i> <i>mg kg⁻¹</i>	<i>Risco</i> <i>Ingestão</i>	<i>Risco</i> <i>Inalação</i>	<i>Risco</i> <i>Dermal</i>	<i>Risco</i> <i>Total</i>
<i>Parque D. Lindu</i>	As	3,71	6,1E-06	1,5E-10	1,2E-06	7,3E-06
<i>Praça Ind. M. Santos</i>	As	4,72	7,7E-06	1,9E-10	1,6E-06	9,3E-06
<i>Praça Profº A. Magalhães</i>	As	2,80	4,6E-06	1,1E-10	9,4E-07	5,5E-06
<i>Área Lazer J. Paulista</i>	Cd	1,53	---	2,6E-11	---	2,6E-11

C: concentração média do elemento; *a* – Valor de Prevenção estabelecido pelo CONAMA (2009).

Miguel et. al. (2007), avaliando o risco de exposição à metais pesados em playgrounds de Madri, encontraram valores de risco para As de $4,9 \times 10^{-6}$ e relataram que as concentrações deste elemento apresentavam níveis similares aos dos seus respectivos backgrounds. Diferentemente do que foi encontrado em solos de playgrounds dos USA (Stilwell & Gorny, 1997; Hemond & Solo-Grabiele, 2004) em que as concentrações elevadas de As foram associadas ao emprego de arseniato de cobre cromado no tratamento das estruturas de madeira destes ambientes. Como também observado por Guney et al. (2010) avaliando a caracterização de risco em playgrounds, parques e áreas verdes de Istambul, foi determinado como sendo um sério risco à saúde de crianças a absorção de As nestes ambientes, os autores obtiveram valor similar a 10^{-6} ao verificado no presente trabalho.

De acordo com os resultados obtidos (Tabela 10 e 11), observou-se que a via de exposição que mais contribui, tanto para estimar efeitos adversos à saúde humana como câncer, foi a de ingestão de partículas de solo seguida pela absorção dermal. Ambas representam um percentual acima de 80% para a maioria dos casos avaliados. Este comportamento foi observado em diversos trabalhos conduzidos em várias cidades ao redor do mundo, como Madri (Miguel et al., 2007), Shanghai (Li et al., 2009), Istambul (Guney et al., 2010) e Xiamen (Luo et al., 2012).

CONCLUSÕES

Existe contaminação nos solos dos playgrounds da Região Metropolitana do Recife, mais precisamente por As na *Praça Industrial M. Santos*, *Parque Dona Lindu* e *Praça Profº Ag. Magalhães*, enquanto que na *Área de Lazer de Jardim Paulista* foi observada contaminação por Cd e na *Área de Lazer de Cruz de Rebouças* por Pb. Estas situações apresentaram níveis de contaminação superiores ao valor de prevenção estabelecido pelo CONAMA. A situação se mostra ainda mais grave para a contaminação por Ba na *Área de Lazer de Jardim Paulista* que é superior ao valor de investigação (VI) da legislação.

Os perigos a saúde humana e, em especial de crianças usuárias destes ambientes, ficou evidente pelos valores de *Risco* superior à 10^{-6} para As nos playgrounds do *Parque Dona Lindu*, *Praça Industrial M. Santos* e na *Praça Profº A. Magalhães*.

Mesmo apresentando índices de perigos inferiores a 10^{-6} as contaminações de Ba, Cd e Pb nas *Áreas de Lazer de jardim Paulista* e na *Área de Lazer de Cruz de Rebouças* devem ser monitoradas visando identificar as causas de contaminação e prevenir elevação destes teores.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABRAHAMS, P. W. Soils: Their implications to human health. *Science of the total Environment*, 291, 2002.

ACOSTA, J.A.; FAZ CANO, A.; AROCENA, J. M.; DEBELA, F.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, S. Distribution of metals in soil particle size fraction and its implication to risk assessment of playgrounds in Murcia city (Spain). 149: 101-109, 2009.

ADASHI, K., TAINOSHO, Y. Single characterization of size-fractionated road sediments. *Applied Geochemistry*, 20: 849-859, 2005.

BALASOIU, C. F., ZAGURY, G. J., DESCHÊNES, L. Partitioning and speciation of chromium, copper and arsenic in CCA – contaminated soils: influence of soil composition. *Sci. Total Environmental*, 280: 239-255, 2001.

BIONDI, C. M. Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 58p. 2010.

BIONDI, C. M., NASCIMENTO, C. W. A., FABRICIO NETA, A. B. Teores naturais de bário em solos de referência do estado de Pernambuco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 35: 1819 – 1826, 2011.

BOCCA, B.; ALIMONTI, A.; PETRUCCI, F.; VIOLANTE, N.; SANCESARIO, G.; FORTE, G. Quantification of trace elements by sector field inductively couple plasma spectrometry in urine, serum, blood and cerebrospinal fluid of patients with Parkinson's disease. *Spectrochim Acta*, 59: 599-665, 2004.

CTTU/PE – Companhia de Trânsito e Transporte Urbano de Pernambuco. Disponível em: http://www.recife.pe.gov.br/cttu/municipalizacao_transito.php, (acessado em: fevereiro de 2014), 2014.

DENTRAN/PE – Departamento Estadual de Trânsito de Pernambuco. Disponível em: <http://www.detran.pe.gov.br>, (acessado em: janeiro de 2014), 2014.

CHEN, T. B., ZHENG, Y. M., CHEN, H., ZHENG, G. D. Background concentrations of soil heavy metals in Beijing. *Chinese Journal of Environmental Science*, 25: 117-122, 2004.

CHEN, T. B., ZHENG, Y. M., LEI, M., HUANG, Z. C., WU, H. T., CHEN, H., FAN, K. K., YU, K., WU, X., TIAN, Q. Z. Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China. *Chemosphere*, 60: 542:551, 2005.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. “Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.”, Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, DF, nº 249, de 30/12/2009, págs 81-84. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=2009>, (acessado em: janeiro de 2014), 2009.

COOKSON, L. J. Influence of CCA-treated pine structures on the arsenic content of soils in preschool playgrounds near Melbourne, Australia. *Foust Prod. J.* 58: 94-99, 2008.

ELIK, A. Heavy metal accumulation in street dust samples in Sivas. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 34: 145-156, 2003.

FIGUEIREDO, A. M. G., TOCCHINI, M., SANTOS, T. F.S. Metals in playground soils of São Paulo city, Brazil. *Procedia Environmental Sciences*, 4: 303-309, 2011.

GOULDING, K. W. T.; BLAKE, L. Land use, liming and mobilization of potentially toxic metals. *Agriculture, Ecosystems and Environmental*, 67: 135-144, 1998.

GOVIL, P., SORLIE, J., MURTHY, N., SUJATHA, D., REDDY, G., RUDOLPH-LUND, K., KRISHNA, A., RAMA MOHAN, K. Soil contamination of heavy metal in the Katedan Industrial Development Area, Hiderabad, India. *Environment Monit. Assessment*, 140: 313-323, 2008.

GUNEY, M., ZAGURY, G. J., DOGAN, N., ONAY, T. T. Exposure assessment and risk characterization from trace elements following soil ingestion by children exposed to playgrounds, parks and picnic areas. *Journal of Hazardous Materials*, 182: 656-664, 2010.

HEMOND, H. F., SOLO-GABRIELE, H. M. Children's exposure to arsenic from CCA-treated wooden decks and playground structures. *Risk Anal*, 24: 51-64, 2004.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo 2011. Disponível em:<www.ibge.gov.br>Acessado em: 9 agosto 2012.

IQBAL, S., WASIM, M., TUFAIL, M., ARIF, M., CHAUDHRY, M. M. Elemental contamination in urban parks of Rawalpindi/Islamabad – a source identification and pollution level assessment study. *Environmental Monit. Assess*, 184: 5497-5510, 2012.

JAROSINSKA, D., BIESIADA, M., MISZYNSKA-GRACA, M. Environment burden of disease due to lead in urban children from Silesia, Poland. *The science of the total environment*, 367: 71-79, 2006.

LAILAW, M. A. S., FILIPPELLI, G. M. Resuspension of urban soils as a persistent source of lead poisoning in children: a review and new directions. *Appl Geochem*. 23: 2021-2039, 2008.

LEE, C. S., LI, X. D., SHI, W. Z., CHEUNG, S. C., THORTON, I. Metal contamination in urban, suburban, and country parks soils of Hong Kong: a study based on GIS and multivariate statistic. *Science of the total environment*, 356: 45-61, 2006.

LI, H. B., YU, S., LI, G. L., DENG, H., LUO, X. S. Contamination and source differentiation of Pb in parks soils along an urban-rural gradient in Shanghai. *Environment Pollution*, 159: 3536-3544, 2011.

LI, L., ZHANG, Y., LI, J., ZHOU, X. F., ZHAO, J. F. The health risk assessment of heavy metals in the circumstance of dust in Shanghai urban parks. 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, Beijing (China). 978: 1-6, 2009.

LI, X., POON, C. S., LIU, P. S. Heavy metal contamination of urban soils and street dust in Hong Kong. *Applied Geochemistry*, 16: 1361-1368, 2001.

LJUNG, K., OOMEN, M., DUITTS, O., SELINUS, O., BERGLUND, M. Bioaccessibility of metals in urban playground soil. *Journal Environment Science Health*, 42: 1241, 2007.

LJUNG, K., SELINUS, O., OTABBONG, E. Metals in soils of children's urban environments in the small northern european city of uppsala. *The science of the total environment*, 366: 749-759, 2006.

LUO, S. X., DING, J., XU, B., WANG, Y. J., LI, H. B., YU, S. Incorporating bioaccessibility into human health risk assessments of heavy metals in urban park soils. *Science of the Total Environment*, 424: 88-96, 2012.

MANDAL, B. K., SUZUKY, K. T. Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58: 201-235, 2002.

MIELKE, H. W., BERRY, K. J., MIELKE, P. W., POWELL, E. T. GONZALEZ, C. R. Multiple metal accumulation as a factor in learning achievement within various New Orleans elementary school communities. *Environment Research*, 97: 67-75, 2005.

MIGUEL, E., IRIBARREN, I., CHACÓN, E., ORDOÑEZ, A., CHARLESWORTH, S. Risk-based evaluation of the exposure of children to trace elements in playgrounds in Madrid (Spain). *Chemosphere*, 66: 505-513, 2007.

MOSTERT, M. R., GODWING, A. A., SERGE, K. Multi-criteria ranking identification of metals in public playgrounds in Queensland, Australia. *Geoderma*, 173: 173-183, 2012.

NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M. Teores orientadores de qualidade do solo em estados do Nordeste. *Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, Boletim Informativo nº 1, p. 44, 2013.

NATURVÅRDSVERKET. Development of generic guideline values. Model and data used for generic guideline values for contaminated soils in Sweden. Report 4639. Stockholm. Sweden, 1996.

NRIAGU, J. O. A silent epidemic of environmental metal poisoning? *Environmental Pollution*, 50: 139-161, 1988.

OKORIE, A., ENTWISTLE, J., DEAN, J. R. The application of in vitro gastrointestinal extraction to assess oral bioaccessibility of potentially toxic elements from an urban recreational site. *Appl. Geochem*, 26: 789-796, 2011.

PUJARI, P. R., DESHPANDE, V. Source apportionment of groundwater pollution around landfill site in Nagpur, India. *Environment Monitoring and Assessment*, 111: 43-54, 2005.

SAS INSTITUTE, *Statistical Analysis System: procedure guide for personal computer*. Cary, 1999.

SCHMIDT, C. W. Lead in air adjusting to a new standard. *Environment Health Perspect*, 118: 76-79, 2010.

SICILIANO, S. D., JAMES, K., ZHANG, G. Y., SCHAFER, A. N., PEAK, J. D. Adhesion and enrichment of metals on human hands from contaminated soil at an Arctic urban brownfield. *Environment Sci. Technol.* 43: 6385-6390, 2009.

SELINUS, O. Medical geology: an emerging speciality. *Terrae*, 1: 8-15, 2004.

STILWELL, G. A. Contamination of soil with copper, chromium, and arsenic under decks built from pressure treated wood. *Environment Contam. Toxicol. B.* 58: 22-29, 1997.

THOMPSON, C. M.; MARKESBERY, W. R.; EHMANN, W. D.; MAO, Y. X.; VANCE, D. E. Regional brain trace-element studies in Alzheimer's disease, *Neurotoxicity*, 9: 1-7, 1988.

USDOE – United State Department Energy's Oak Ridge Operations Office. Risk assessment information system (RAIS). US Department Energy's Oak Ridge Operations Office, 2011.

USEPA - United State Environmental Protection Agency. Risk assessment guidance for superfund. Human health evaluation manual. EPA/540/1-89/002, vol. I. Office of solid waste and emergency response. US Environmental Protection Agency. Washington, DC. Disponível em: <http://www.epa.gov/superfund/programs/risk/ragsa/index.htm>, (acessado em: janeiro de 2014), 1989.

USEPA - United State Environmental Protection Agency. Soil Screening Guidance: Technical background document. EPA/540/R-95/128. Office of solid waste and emergency response. US Environmental Protection Agency. Washington, DC.

Disponível em: <http://www.epa.gov/superfund/resource/soil/toc.htm#p1>, (acessado em: janeiro de 2014), 1996.

USEPA - United State Environmental Protection Agency. Exposure factors handbook – general factors. EPA/600/P-95/002Fa, vol. I. Office of research and development. National center for environmental assessment. US Environmental Protection Agency. Washington, DC. Disponível em: <http://www.epa.gov./ncea/pdfs/efh/front.pdf>, (acessado em: janeiro de 2014), 1997.

USEPA – United State Environmental Protection Agency. Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sluges, soils, and oils. Revision 1 Fev 2007. 30 p. Disponível em: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>, (acessado em: setembro de 2012), 1998.

USEPA - United State Environmental Protection Agency. Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites. OSWER 9355.4-24. Office of solid waste and emergency response. US Environmental Protection Agency. Washington, DC. Disponível em: <http://www.epa.gov/superfund/resources/soil/ssgmarch01.pdf>, (acessado em: janeiro de 2014), 2001.

USEPA - United State Environmental Protection Agency. Child-specific exposure factors handbook. EPA-600-P-00-002B. National center for environmental assessment. Disponível em: <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?printversion=true&deid=52047>, (acessado em: janeiro de 2014), 2002a.

USEPA - United State Environmental Protection Agency. Pesticides: Regulating, chromated copper arsenate (CCA), US Environmental Protection Agency, Washington, DC. Disponível em: <http://www.epa.gov/oppad01/registration/cca/>, (acessado em: fevereiro de 2014), 2002b.

USEPA - United State Environmental Protection Agency. Screening levels (RSL) for chemical contaminants at superfund sites. US Environmental Protection Agency, 2011.

TEUTSCH, N., EREL, Y., HALICZ, L., BANIN, A. Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65: 2853 – 2864, 2001.

VAN DEN BERG, R. Human exposure to soil contamination: a qualitative and quantitative analysis towards proposals for human toxicological intervention values. RIVM report n° 725201011. National Institute of Public Health and Environmental Protection (RIVM). Bilthoven, The Netherlands. Disponível em: <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/725201011.html>, 1995.

WAISBERG, M.; JOSEPH, P.; HALE, B.; BEYERSMAN, D. Molecular and cellular mechanisms of cadmium carcinogenesis. *Toxicology*, 192: 95-117, 2003.

WONG, J. W. C., MAK, N. K. Heavy metal pollution in children playgrounds in Hong Kong and its health implications. *Environment Technol.* 18: 109-115, 1997.

WORLD GAZETTEER, 2012. Disponível em: <bevoelkerungsstatistik.de> Acessado em: 10 setembro 2012.

ZHENG, U. M., CHEN, T. B., HE, J. Z. Multivariate geostatistical analysis of heavy metals in topsoils from Beijing, China. *Journal of Soils and Sediments*, 8: 51-58, 2008.

ZHOU, F., GUO, H., LIU, L. Quantitative identification and source apportionment of anthropogenic heavy metals in marine sediment of Hong Kong. *Environment Geology*, 53: 295-305, 2007.

CAPÍTULO II

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE METAIS PESADOS EM SOLOS DA REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE

Resumo

O crescimento urbano associado juntamente com as intensivas atividades industriais e agrícolas tem contribuído à crescente contaminação do ambiente por metais pesados e, esta tem gerado sérios problemas quanto à saúde pública em diversos países do mundo. Portanto, foi avaliada a contaminação por metais pesados (Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) em 274 amostras de solos distribuídas nos cenários urbanos, agrícolas e de preservação ambiental da Região Metropolitana do Recife. Adicionalmente, foi realizado o mapeamento da distribuição espacial dos metais pesados nos solos da Região Metropolitana do Recife. Contaminações por Cd, Cu, Pb e Zn foram as mais evidentes no cenário urbano, enquanto que Cd e Cu foram os que apresentaram contaminação no cenário agrícola. Entretanto, áreas específicas de maior contaminação por Ba, Cd, Cu, Pb e Zn foram evidenciadas dentro do cenário urbano e no cenário agrícola essas áreas foram reconhecidas para Ba, Cd, Cr e Ni. Para esses casos específicos os teores de Ba, Cd, Cu, Pb e Zn foram superiores aos valores de investigação estabelecidos para o cenário residencial, enquanto no cenário agrícola apenas para Cd foi observado teores acima do valor de investigação. Para Ba, Cr e Ni os teores encontraram-se entre os valores de prevenção e investigação estabelecidos para o cenário agrícola de acordo com o CONAMA. O intenso tráfego de veículos no cenário urbano e o intensivo uso de fertilizantes e pesticidas no cenário agrícola são as fontes antrópicas que melhor explicam a contaminação presente nos solos da Região Metropolitana do Recife. Com relação às áreas de preservação ambiental, estas apresentaram concentrações de Ba, Cd, Mn e Ni acima dos valores de backgrounds desses metais para a região, o que possivelmente sugere que estas áreas estão sendo sujeitas às fontes de contaminação presentes em suas imediações nos cenários agrícolas e urbanos da Região Metropolitana do Recife.

Palavras chaves: contaminação do ambiente; metais pesados; Região Metropolitana do Recife.

CHAPTER II

SPATIAL DISTRIBUTION OF HEAVY METALS IN SOILS OF METROPOLITAN REGION OF THE RECIFE

Abstract

Urban growth associated with intensive industrial and agricultural activities has contributed to the increasing environmental pollution by heavy metals, and this has caused serious problems as public health in many countries of the world. Therefore, was assessed the contamination by heavy metals (Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn) in 274 samples distributed in urban, agricultural and environmental preservation scenarios of the Metropolitan Region of Recife soils. Additionally, was conducted mapping of the spatial distribution of heavy metals in the soils of the Metropolitan Region Recife. Contamination by Cd, Cu, Pb and Zn were most evident in the urban scene, while Cd and Cu were those with contamination in agricultural scenario. However, specific areas of greatest contamination by Ba, Cd, Cu, Pb and Zn were found setting in the urban and the agricultural scenario these areas were recognized for Ba, Cd, Cr and Ni, for these specific cases the concentrations of Ba, Cd, Cu, Pb and Zn were higher than those of established research for the residential scenario, while the agricultural scene only to Cd were observed levels above the value of investigation, to Ba, Cr and Ni contents were between the values of prevention and investigation established for the agricultural scenario according to CONAMA. The heavy vehicle traffic in urban setting and the intensive use of fertilizers and pesticides in the agricultural scenario are the anthropogenic sources that best explains the contamination present in the soils of the Metropolitan Region of Recife. With regard to environmental preservation areas, these had concentrations of Ba, Cd, Mn and Ni values above the backgrounds of these metals for the region, which possibly suggests that these areas are subject sources of contamination present in their vicinity in the scenarios agricultural and urban Metropolitan Region of Recife.

Keywords: environmental contamination; heavy metals; Metropolitan Region of Recife.

INTRODUÇÃO

A crescente urbanização (Ribeiro et al., 2012; Figueiredo et al., 2009; Faiz et al., 2009; Lee et al., 2006) e a intensificação das atividades industriais e agrícolas (Golia et al., 2008; Douay et al., 2008; Luo et al., 2007) são aspectos que tem contribuído para a crescente contaminação do ambiente por metais pesados. Esses elementos possuem elevada relevância por constarem no grupo dos contaminantes mais perigosos para o meio ambiente. As e Pb ocupam as duas primeiras posições no ranking das substâncias mais perigosas encontradas nos EUA (ASTDR, 2011).

A contaminação ambiental do solo por metais influi diretamente na saúde humana (Kabata-Pendias, 1992), pois, além de serem cancerígenos (USEPA, 2011), estes elementos podem promover disfunção de vários órgãos e agir no sistema nervoso central causando danos irreparáveis, principalmente em crianças que são mais susceptíveis aos seus efeitos (Bocca et al., 2004; Waisberg et al., 2003; Elik, 2003; Nriagu, 1988; Thompson et al., 1988).

As concentrações de metais pesados encontradas nos solos são dependentes do material de origem do solo e das fontes antrópicas que possuem a capacidade de disseminar estes elementos no ambiente (Golia et al., 2008). Concentrações naturais de metais pesados em solos estão fortemente relacionadas à composição química e mineralógica da rocha (Morton-Bermea et al., 2002). Com o avanço do intemperismo do material parental ou saprolito rico nesses elementos, uma liberação gradativa de metais pesados ocorrerá para o sistema (Zheng et al., 2008; Pujari & Deshpande, 2005). Embora os metais estejam naturalmente presentes como constituintes das rochas, atividades antropogênicas podem promover aumentos significativos e acúmulo destes contaminantes nos solos de acordo com seu uso.

Em solos agrícolas, o enriquecimento de metais deve-se a aplicação de fertilizantes comerciais, inseticidas e lodo de esgoto que contém metais (Carvalho, 2011; Peris et al., 2007; Wong et al., 2002). Com relação aos fertilizantes, os fosfatados em específico apresentam maiores concentrações de Cd e isso se deve ao fato de que este metal está presente na matéria-prima do fertilizante, ou seja, na rocha fosfatada (Freitas et al., 2009; Golia et al., 2007; Mendes et al., 2006).

Nos centros urbanos, outras atividades se destacam quanto à contaminação de solos por metais. Vários autores relacionam a emissão veicular como fonte de contaminação por metais em cidades (Iqbal et al., 2012; Ribeiro et al., 2012; Guney et al., 2010; Figueiredo et al., 2009; Faiz et al., 2009; Acosta et al., 2009; Miguel et al., 2007; Lee et al., 2006). Isto ocorre porque diversos metais são constituintes do petróleo e dos seus derivados como Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pt, Rh, Se, Si, Sn, Tl, V e Zn (Zeng et al., 1992; Milner et al., 1952). Atividades como mineração, fundição de metais e tratamento de madeiras com conservantes em playgrounds têm também contribuído para o aumento dos níveis de contaminação por estes elementos no ambiente urbano (Guney et al., 2010; Golia et al., 2008; Govil et al., 2008).

A crescente urbanização, a intensa exploração do solo na atividade agrícola e o rápido desenvolvimento industrial verificado na Região Metropolitana do Recife tem resultado em aumento dos níveis de contaminação do solo por metais pesados. Essa região de extrema importância no contexto socioeconômico para estado de Pernambuco, como também para a região Nordeste, é composta por 17 municípios distribuídos numa área de 3.500 km², com uma população estimada de mais de 3 milhões de habitantes (Word Gazetteer, 2012; IBGE, 2011). As atividades econômicas de maior relevância nesta região são a produção agrícola representada pela zona sucroalcooleira e, nos centros urbanos, a atividade industrial desempenha elevada importância como possível fonte de contaminantes (IBGE, 2008).

Neste contexto, o presente trabalho objetivou avaliar o grau de influência antrópica na contaminação dos solos por metais pesados Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em solos de áreas urbanas, agrícolas e de preservação ambiental da Região Metropolitana do Recife, a fim de identificar áreas de maior risco à saúde humana nos diferentes cenários avaliados. Estudos desse tipo são imprescindíveis para nortear políticas públicas que possam melhorar a qualidade de vida dos habitantes das grandes cidades.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo

Foram coletadas 274 amostras de solos da Região Metropolitana do Recife - RMR (Figura 1). Os locais de amostragem consistiram de áreas agrícolas sob cultivo de cana de açúcar e hortas, de áreas urbanas (canteiros das principais rodovias e avenidas, praças, parques e jardins) e de áreas de preservação ambiental permanente (mangues e reservas ecológicas). A escolha destes cenários se deu pela relevância que estes desempenham no contexto socioeconômico e ambiental, atrelado à possibilidade de se estudar as diversas atividades antrópicas que distintamente contribuem na contaminação dos solos por metais pesados.

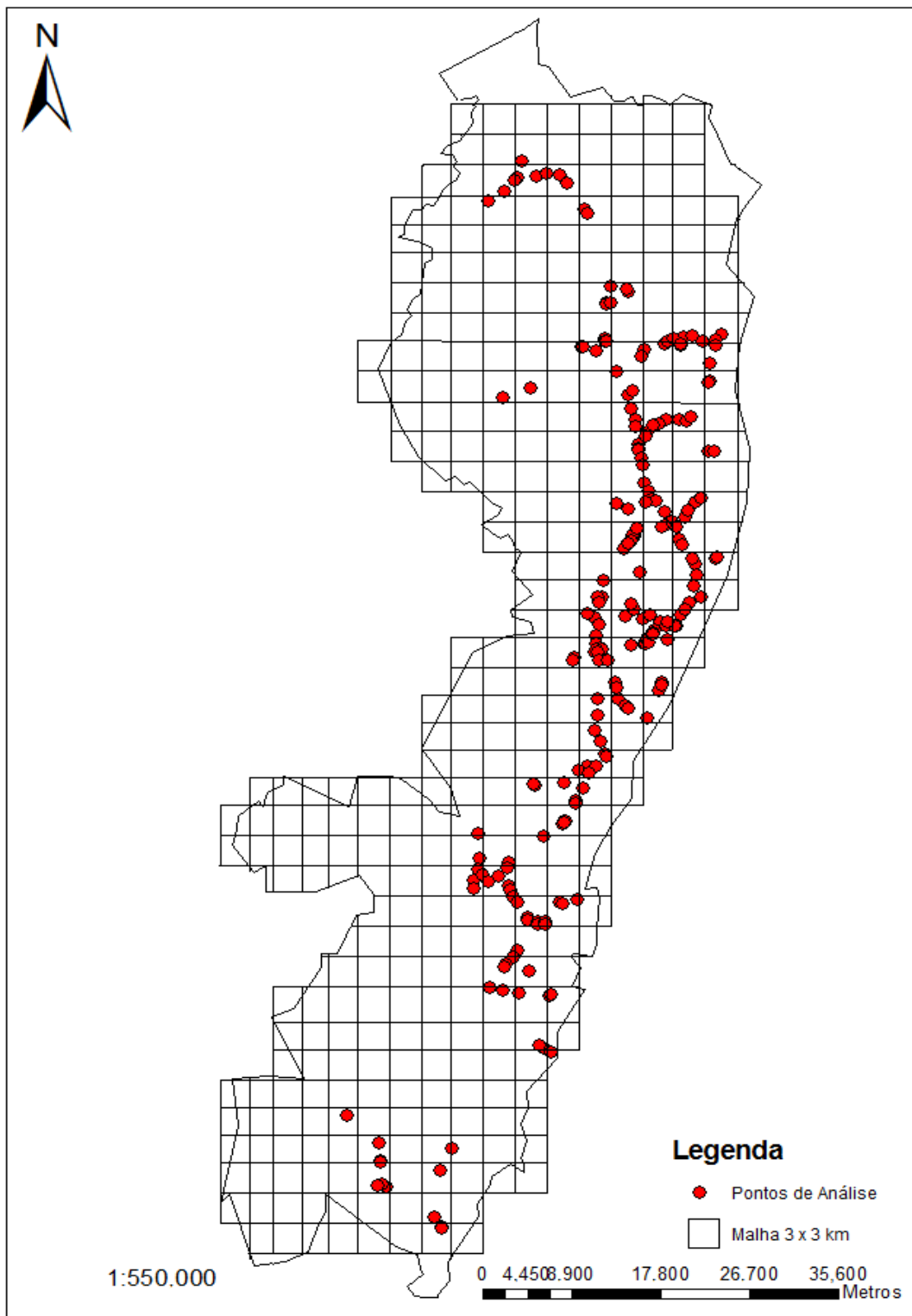


Figura 1. Locais de amostragem dos solos agrícolas, urbanos e de áreas de preservação ambiental da Região Metropolitana do Recife. Mapa distrital adaptado do Mapa geológico de Pernambuco da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM). Fonte: CPRM (2000).

Georreferenciamento, amostragem do solo e análises químicas

Com o auxílio de uma carta planialtimétrica, 14 municípios da RMR (Abreu e Lima, Araçoiaba, Cabo de Santo Agostinho, Escada, Goiana, Igarassu, Ilha de Itamaracá, Ipojuca, Itapissuma, Jaboatão dos Guararapes, Olinda, Paulista, Recife e Sirinhaém) que equivale à área de 3.030,704 km² foi dividida em 121 células de 9 km² em tamanho. Para cada cenário encontrado dentro da área de uma célula, foram coletadas oito amostras de solos (0 – 20 cm) com trado de aço inoxidável, as quais foram homogeneizadas para formar duas amostras compostas. As amostras foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira de aço inoxidável com malha de abertura de 2 mm (TFSA). Os pontos de coleta das amostras foram georreferenciados por meio de GPS modelo GARMIN eTrex® 10.

Para análise dos teores de metais amostras de TFSA foram maceradas em almofariz de ágata e passadas em peneira de abertura de 0,3 mm (ABNT nº 50) com malha de aço inoxidável e utilizada para análise. A digestão das amostras de solo foi baseada no método 3051A (USEPA, 1998). Para este procedimento, transferiu-se um grama das amostras para tubos de teflon onde foram adicionados 9 mL de HNO₃ + 3 mL HCl. Os tubos foram fechados, e levados para o forno microondas (Marx Xpress), inicialmente por 17 minutos para alcançar a temperatura de 175°C, temperatura esta que foi mantida por mais 4 minutos e 30 segundos. Após o resfriamento, as amostras foram passadas para balões volumétricos certificados (NBR ISSO/IEC), sendo o volume dos balões completados com água ultrapura e os extratos filtrados em papel de filtro lento.

O controle de qualidade das análises foi efetuado com o uso de uma amostra de solo SRM 2710 *Montana Soil (Moderately elevated trace element concentrations)* com teor de elementos certificado pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

Para a determinação dos metais pesados foram utilizadas curvas de calibração preparadas a partir de padrões de 1000 mg L⁻¹ (TRITISOL®, MERCK) utilizando água ultrapura para diluição. Nos extratos das digestões foram determinados os elementos Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, por espectrometria de emissão ótica (ICP – OES/Optima 7000, Perkin Elmer) com modo de observação dupla (axial e radial) e detector do estado sólido, com sistema de introdução via amostrador automático AS 90 plus.

Índice de contaminação (IC)

No intuito de avaliar a qualidade ambiental do solo, *índices de contaminação (IC)* foram atribuídos para cada metal e cenário estudado. O *IC* foi definido como a relação entre a concentração do metal na área pela concentração background do respectivo metal para os solos da mesorregião da Zona da Mata do estado de Pernambuco (Biondi, 2010). Os *ICs* foram calculados e classificados de acordo com Chen et al. (2004) em: contaminação baixa ($IC \leq 1$), moderada ($1 < IC < 3$) e alta ($IC > 3$).

Análise estatística

- ***Estatística univariada e multivariada***

Os resultados foram apresentados e discutidos utilizando procedimentos estatísticos univariados que consistiram nos cálculos dos valores médios, máximos, mínimos, além de desvio-padrão, coeficiente de variação e gráficos de boxplot com apresentação dos outliers. Para os procedimentos multivariados, foram realizadas análise de componentes principais baseando-se na matriz de correlação das variáveis e análise de agrupamento hierárquico utilizando o método de classificação do vizinho mais próximo, e a medida da distância utilizada na análise foi a de 1 – Person(r). A distância para corte nos dendrogramas de todos os cenários foi determinado com base na primeira grande variação entre as distâncias, representada pelo primeiro maior salto nos gráficos de variação dos acessos. Portanto, os valores das distâncias adotados para formação dos grupos foram de 0,6 para o agrupamento dos metais nos solos urbanos, de 0,4 para os solos agrícolas e para o agrupamento nas áreas de preservação adotou-se um valor arbitrário entre 0,3 e 0,4.

A distribuição dos dados foi testada pelo método de Kolmogorov – Smirnov ($p < .05$) Para as variáveis que não apresentaram distribuição normal, submeteu-se transformações logarítmicas e de raiz quadrada com eliminações de outliers do conjunto dos dados. Para todos os procedimentos estatísticos utilizou-se os software STATISTIC 10.0 e o *Statistical Analysis System (SAS, 1999)*.

- *Geoestatística*

As concentrações dos metais pesados foram utilizadas como dados de entrada para a elaboração dos mapas de distribuição de metais pesados nos solos da Região Metropolitana do Recife. O software usado para o mapeamento e análise espacial foi o Surfer 8.0. Para os elementos que apresentaram dependência espacial (Ba, Cd, Cr, Ni e Zn) o método de interpolação adotado para os dados geográficos foi o de Krigagem simples, enquanto que, para Cu, Mn e Pb, que não apresentaram dependência no espaço, o método de interpolação do inverso do quadrado da distância foi utilizado por ser o mais apropriado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Taxas de recuperação dos elementos na amostra certificada

Os teores certificados apresentados pelo NIST para a amostra SRM 2710 (Montana Soil) baseiam-se nas determinações de teores totais mediante utilização de ácido fluorídrico (HF) no processo de digestão ou adoção de método não destrutivo, como a Fluorescência de Raio-X. Para casos em que os teores obtidos são pseudo-totais, o NIST recomenda que seja realizada com as recuperações baseadas em teores lixiviados – *leachable concentrations* (Biondi, 2010; NIST, 2003).

A amostra SRM 2710 (Montana Soil), utilizada neste trabalho para controle de qualidade das análises, apresentou boas taxas de recuperação quando comparadas aos valores lixiviados (NIST, 2003), para quase todos os elementos avaliados (Tabela 1).

Tabela 1. Recuperação média dos metais no solo certificado (2710 – Montana Soil); valores determinados, certificados e recuperados por lixiviação

Metal	Valor determinado	Valor certificado (NIST)	Recuperação (determinado)	Recuperação por Lixiviado (NIST)
	mg kg ⁻¹		%	%
Ba	512,7	792	65	65
Cd	13,9	12,3	113	86
Cr	21,2	23	92	41
Cu	3056,0	3420,0	89	95
Mn	1610,4	2140,0	75	77
Ni	8,5	8,5	100	69
Pb	5577,0	5520,0	101	93
Zn	3564,0	4180,0	85	90

Concentração de metais pesados em solos da Região Metropolitana do Recife

De acordo com as concentrações médias dos metais avaliados nos solos dos cenários urbano, agrícola e áreas de preservação ambiental (APA) foi verificado maiores teores de Ba e Mn nos solos de APA. Também foram observados valores médios de Cu e Zn superiores nos solos dos centros urbanos da RMR em comparação aos outros cenários estudados. Comportamento similar foi observado por Simon et al. (2012) para Cu e Zn em solos urbanos e agrícolas de Viena. Para os outros metais estudados (Cd, Cr, Ni e Pb), as concentrações médias observadas para os cenários da RMR avaliadas foram similares (Tabela 2).

Tabela 2. Concentração de metais pesados em solos urbanos, agrícolas e áreas de preservação ambiental da Região Metropolitana do Recife

	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	C.V
	----- (mg kg ⁻¹) -----				%
<i>Solos do cenário urbano (amostras de solo = 174)</i>					
Ba	7,8	1028,1	62,5	± 91,6	146
Cd	0,0	3,9	1,4	± 0,7	53
Cr	1,3	42,9	16,8	± 8,1	48
Cu	0,0	1227,5	15,3	± 92,9	606
Mn	0,7	952,5	82,1	± 111,0	136
Ni	0,0	37,3	6,17	± 4,4	71
Pb	0,0	333,1	18,45	± 4,9	155
Zn	0,0	6400,0	86,0	± 483,0	562
<i>Solos de cenário agrícola (amostras de solo = 64)</i>					
Ba	4,9	213,7	39,58	± 37,9	96
Cd	1,0	4,3	1,9	± 0,78	41
Cr	0,2	111,5	18,8	± 22,2	118
Cu	0,0	59,4	7,7	± 10,4	136
Mn	2,7	1019,3	79,1	± 171,0	217
Ni	0,0	41,2	5,6	± 7,9	142
Pb	0,0	32,3	11,2	± 7,1	63
Zn	2,1	144,3	22,4	± 27,3	122
<i>Solos de áreas de preservação ambiental (amostras de solo = 36)</i>					
Ba	2,6	871,8	116,6	± 168,0	144
Cd	0,0	3,7	1,3	± 0,8	57
Cr	1,1	67,2	19,1	± 14,6	77
Cu	0,0	29,9	6,0	± 7,4	123
Mn	0,0	813,0	124,3	± 175,0	142
Ni	0,0	42,5	7,8	± 8,5	110
Pb	0,0	59,7	15,6	± 13,4	86
Zn	0,0	110,8	30,2	± 31,1	103

Com relação aos valores de backgrounds para os solos da Zona da Mata de Pernambuco (Tabela 3), observou-se que os valores médios de Cd em todos os cenários (1,4; 1,9 e 1,3 mg kg⁻¹) foram superiores ao do background para o metal, enquanto que para Mn e Ni, valores médios acima dos respectivos backgrounds só foram encontrados nas áreas de preservação ambiental com valores de 124,3 mg kg⁻¹ para Mn e de 7,8 mg kg⁻¹ para Ni. O cenário urbano foi o único que apresentou valores médios acima do background para Cu (15,3 mg kg⁻¹), Pb (18,45 mg kg⁻¹) e Zn (86 mg kg⁻¹). Os demais metais apresentaram teores médios inferiores ou similares aos seus respectivos backgrounds para cada cenário em específico. Ribeiro et al. (2012), avaliando a

poluição de solos urbanos da metrópole de São Paulo, encontraram teores de Zn acima dos valores de referência para os solos do estado, enquanto que Lee et al. (2006) encontraram teores de Pb superiores aos de referência em solos urbanos de Hong Kong. Benhaddya & Hadjel (2014), avaliando os solos urbanos e agrícolas de Hassi Messaoud, Argélia, encontraram teores médios de Cu, Pb e Zn superiores aos seus respectivos backgrounds.

Tabela 3. Valores orientadores de qualidade e de backgrounds para metais em solos

<i>Metais</i>	<i>Background</i> ⁽¹⁾	<i>VP</i> ⁽²⁾	<i>VI</i> ⁽³⁾ _{agrícola}	<i>VI</i> ⁽³⁾ _{residencial}
	----- (mg kg ⁻¹) -----			
Ba	129,2	150,0	300	500
Cd	1,1	1,3	3	8
Cr	75,8	75,0	150	300
Cu	8,9	60,0	200	400
Mn	115,8	---	---	---
Ni	6,0	30,0	70	100
Pb	16,9	72,0	180	300
Zn	30,8	300,0	450	1.000

⁽¹⁾ Backgrounds para solos da Zona da Mata de Pernambuco (Biondi, 2010); ⁽²⁾ VP = valor de prevenção estabelecido pela Resolução 420/2009 CONAMA, Ministério do Meio Ambiente; ⁽³⁾VI = valor de investigação para os cenários de exposição agrícola e residencial estabelecidos pela Resolução 420/2009 CONAMA, Ministério do Meio Ambiente; --- valores não especificados.

Em comparação à legislação brasileira que trata dos valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de metais pesados (Resolução n° 420 de 2009 do CONAMA) as concentrações de Cd nos cenários urbanos e agrícola para os solos da RMR apresentaram valores acima do valor de prevenção (VP) (Tabela 3). Nos solos de áreas de preservação, o teor de Cd foi similar ao valor de prevenção (1,3 mg kg⁻¹). Não foram observadas concentrações médias similares ou superiores aos de investigação estabelecidos para os ambientes agrícolas e residenciais (CONAMA, 2009).

De acordo com a classificação proposta por Chen et al. (2004) e os ICs calculados para cada metal em seu respectivo cenário (Tabela 4), torna-se evidente a existência de níveis moderados de contaminação para Cd nos cenários urbano (1,3), agrícola (1,7) e de preservação ambiental (1,2). Semelhantemente, contaminação moderada de Cu (1,7), Pb (1,1) e Zn (2,8) foi observada nos solos urbanos, enquanto

que, nos solos de preservação ambiental foram encontrados nível moderado de contaminação para Mn (1,1) e Ni (1,3). A contaminação por Cd, Cu, Pb, Ni e Zn nos solos da RMR pode está provavelmente associado a atividades antropogênicas que promovem o enriquecimento dos solos por estes metais, tais como a emissão veicular nos centros urbanos e a prática de adubação mineral nos solos agrícolas.

Tabela 4. Índice de contaminação (*IC*) de metais pesados em solos urbanos, agrícolas e de áreas de preservação ambiental da Região Metropolitana do Recife

Metais	Solos de cenários		
	Urbanos	Agrícolas	Preservação Ambiental
Ba	0,5	0,3	0,9
Cd	1,3	1,7	1,2
Cr	0,2	0,2	0,3
Cu	1,7	0,9	0,7
Mn	0,7	0,7	1,1
Ni	1,0	0,9	1,3
Pb	1,1	0,7	0,9
Zn	2,8	0,7	1,0

De acordo com as Figuras 2, 3 e 4 é possível observar-se a tendência central, dispersão, assimetria e distribuição dos dados, além dos valores discrepantes (*outliers*) para as concentrações dos metais estudados nos solos dos diferentes cenários da RMR.

Quanto à dispersão dos dados, que expressa à variabilidade da concentração do metal ocorrido no espaço amostrado, Cu e Mn apresentaram maiores dispersões nos solos urbanos. No cenário agrícola, Cu e Mn foram os metais que apresentaram maior variabilidade, enquanto Ba, Mn, Pb e Zn foram os que mais variaram nos solos das áreas de preservação ambiental.

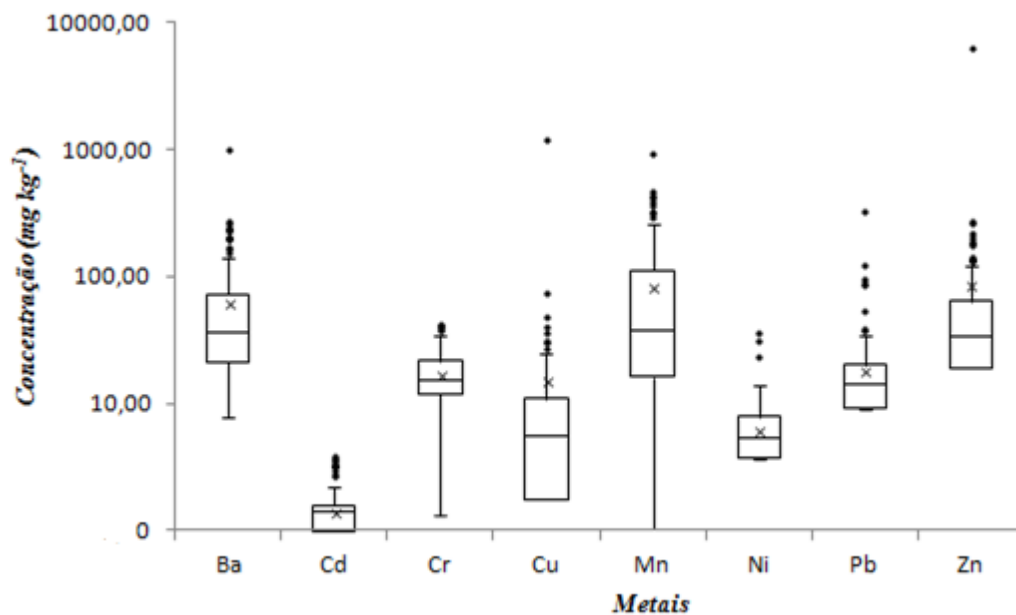


Figura 2. Valores de média, mediana, mínimo e máximo, desvio-padrão e outliers de metais pesados em solos urbanos na Região Metropolitana do Recife.

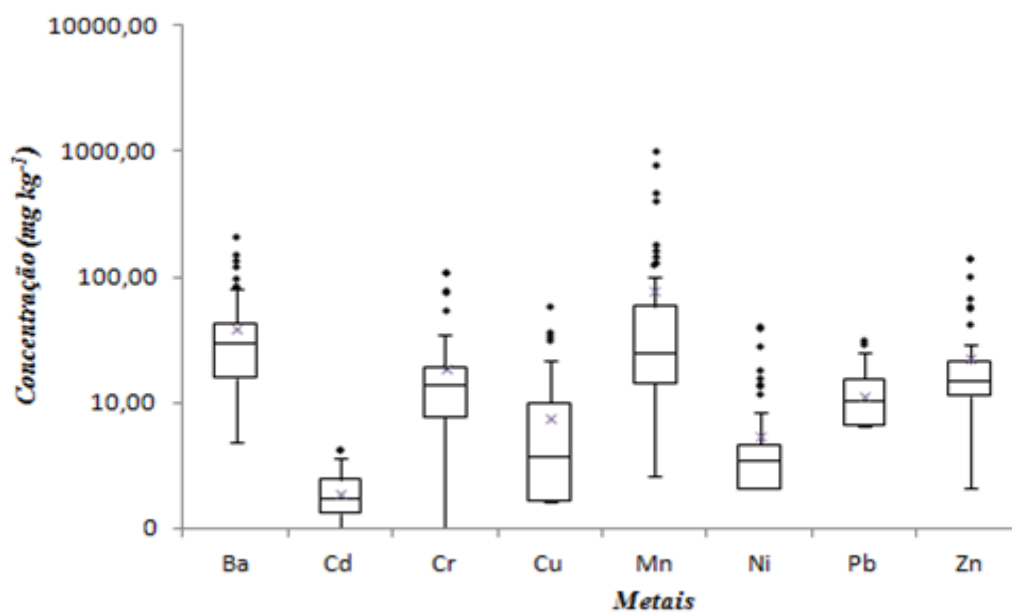


Figura 3. Valores de média, mediana, mínimo e máximo, desvio-padrão e outliers de metais pesados em solos agrícolas na Região Metropolitana do Recife.

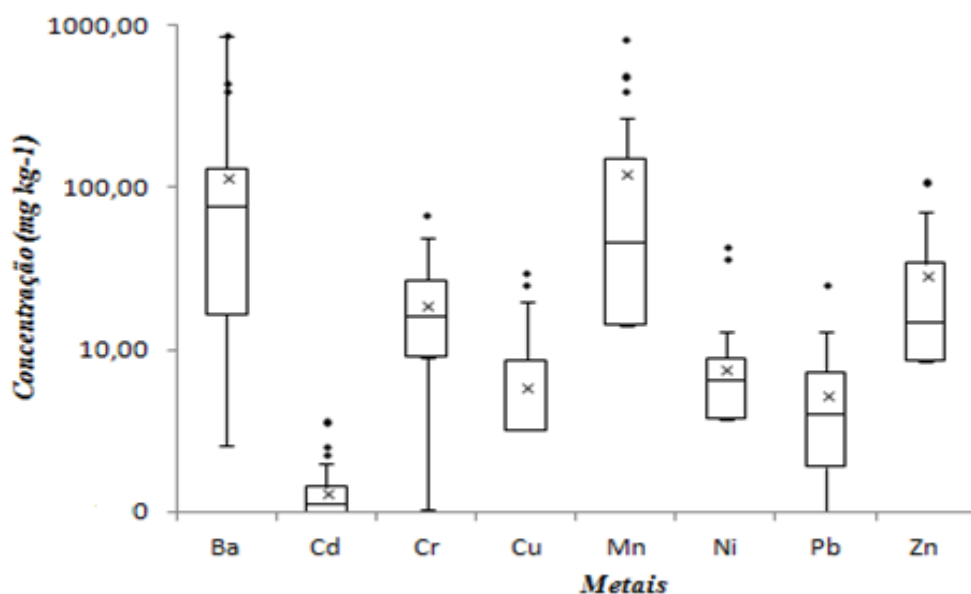


Figura 4. Valores de média, mediana, mínimo e máximo, desvio-padrão e outliers de metais pesados em solos de áreas de preservação ambiental na Região Metropolitana do Recife.

O distinto comportamento quanto à variabilidade da concentração dos metais nos diferentes cenários é resultado principalmente, das diferenças marcantes quanto às propriedades físico-químicas dos solos associadas às distintas fontes de contaminação que exercem forte influência em cada cenário específico.

Como mostram as Figuras 2 a 4, foi observada presença de outliers para todos os metais avaliados nos diferentes cenários. Estes valores discrepantes possuem extrema relevância na identificação e avaliação de áreas com elevada contaminação por metais, o que se traduz em potencial risco a saúde humana. Muitos desses outliers estão bem acima dos valores de investigação (VI) estabelecidos pelo CONAMA (2009), portanto, correspondem a áreas que devem ser aplicadas técnicas de remediação, como fica evidente para Ba nos solos urbanos com outlier de 1028 mg kg^{-1} , duas vezes superior ao valor de investigação (500 mg kg^{-1}) para áreas urbanas. Outras 14 áreas apresentaram concentração acima do valor de prevenção (150 mg kg^{-1}) para este elemento. Comportamento similar foi observado para Cu, com concentração de 1227 mg kg^{-1} , valor quatro vezes superior ao de investigação (400 mg kg^{-1}), Pb com 330 mg kg^{-1} ($VI = 300 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn com 6400 mg kg^{-1} ($VI = 1000 \text{ mg kg}^{-1}$). O intenso tráfego de veículos na RMR é, possivelmente a fonte antrópica que promoveu o enriquecimento de Ba, Cu, Pb e Zn nestes solos (Figueiredo et al., 2009; Ljung et al., 2006; Chen et al.,

2005), pois, com exceção do Pb, os demais metais são constituintes do petróleo e seus derivados a níveis de traços (Zeng et al., 1992; Milner et al., 1952). Com relação ao Pb, este foi utilizado por muito tempo como aditivo na gasolina o que permitiu a sua distribuição e acúmulo no ambiente urbano (Ostrom et al., 2004). Seu uso no Brasil como aditivo foi proibido e substituído pelo etanol desde meados da década de 80, porém, como o elemento não é biodegradável, sua persistência no solo ocasiona um sério problema ambiental (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

No cenário agrícola, Cd foi o metal que apresentou áreas com concentrações acima dos valores de investigação (3 mg kg^{-1}). Duas áreas apresentaram concentrações de Cd acima de 4 mg kg^{-1} . Concentrações acima do valor de prevenção (Tabela 3) foram verificadas para Ba ($153 - 213 \text{ mg kg}^{-1}$), Cr ($76 - 111 \text{ mg kg}^{-1}$) e Ni ($39 - 41 \text{ mg kg}^{-1}$) em distintas áreas avaliadas. A aplicação de fertilizantes e corretivos na agricultura são as principais responsáveis pelo aporte e acúmulo de metais pesados como Cd, Cr e Ni no solo (Carvalho et al., 2012; Carvalho, 2011; Nicholson et al., 2006; Mendes et al., 2006) o que pode explicar o comportamento observado para os solos agrícolas da RMR.

A respeito das áreas de preservação ambiental, altas concentrações (*outliers*) foram encontradas para Ba ($398 - 872 \text{ mg kg}^{-1}$), Cd ($2,2 - 3,6 \text{ mg kg}^{-1}$), Mn ($390 - 813 \text{ mg kg}^{-1}$) e Ni ($36 - 42 \text{ mg kg}^{-1}$). Os teores de Ba e Mn foram cerca de 7 vezes superiores ao teor natural dos solos (Biondi, 2010). Cd e Ni apresentaram valores de foram três a sete vezes superiores aos seus respectivos backgrounds. Os altos teores destes metais sugerem que estas áreas podem estar sofrendo impacto pela contaminação proveniente das atividades antrópicas urbanas e agrícolas localizados nas adjacências destes ambientes de preservação. Não existe legislação específica sobre solos alocados nesses ambientes, mas fica clara a necessidade de monitoramento dessas áreas quanto à qualidade ambiental dos solos.

Análise multivariada dos dados

Os resultados da análise de componentes principais (ACP) para as concentrações dos metais nos solos urbanos, agrícolas e áreas de preservação ambiental estão apresentadas nas Tabelas 5 a 7, respectivamente.

Tabela 5. Matriz da análise de componentes principais de metais pesados em solos urbanos da Região Metropolitana do Recife

<i>Autovalores</i>	Componentes		
	1	2	3
Total	3,32	1,27	1,06
% da variância	41,54	15,92	13,34
Acumulada (%)	41,54	57,46	70,81

<i>Matriz dos componentes</i>			
	CP1	CP2	CP3
Ba	<i>0,777</i>	-0,114	-0,429
Cd	-0,265	<i>0,721</i>	0,487
Cr	0,477	<i>0,672</i>	-0,327
Cu	<i>0,770</i>	-0,024	0,414
Mn	<i>0,817</i>	-0,222	0,116
Ni	<i>0,772</i>	0,153	-0,192
Pb	0,351	0,432	-0,049
Zn	<i>0,663</i>	-0,168	0,561

Os números em itálico representam os elementos dominantes nos diferentes CPs.

Tabela 6. Matriz da análise de componentes principais de metais pesados em solos agrícolas da Região Metropolitana do Recife

<i>Autovalores</i>	Componentes	
	1	2
Total	4,52	1,07
% da variância	56,55	13,44
Acumulada (%)	56,55	69,99

<i>Matriz dos componentes</i>		
	CP1	CP2
Ba	<i>0,482</i>	<i>0,677</i>
Cd	<i>0,667</i>	-0,583
Cr	<i>0,864</i>	-0,353
Cu	<i>0,855</i>	0,007
Mn	<i>0,840</i>	-0,118
Ni	<i>0,783</i>	0,276
Pb	<i>0,637</i>	0,093
Zn	<i>0,801</i>	0,232

Os números em itálico representam os elementos dominantes nos diferentes CPs.

Três componentes foram considerados na ACP para os solos urbanos da RMR, representando 71% da variância total no conjunto dos dados avaliados. Os metais Ba, Cu, Mn, Ni e Zn apresentaram associação no primeiro componente (CP1), que explicou mais de 41% do total da variância (Tabela 5). Este aspecto pode indicar a influência de atividades antrópicas comuns no aporte destes metais nos solos urbanos da RMR. Como já discutido anteriormente sobre a forte e expressiva contribuição no aporte de metais pela emissão veicular.

A matriz dos componentes para os solos agrícolas da RMR (Tabela 6) indica que Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn foram associados, apresentando altos valores de correlação no primeiro componente (CP1). Bário apresentou maior correlação no segundo componente (CP2). As duas componentes juntas explicam 70% da variância total do conjunto dos dados avaliados. Associações existentes entre o conjunto de metais no CP1, que explica mais de 56% da variância total, são um indicativo de que estes possuem fonte similar de contaminação, ou seja, atividade antrópica que nesse caso possivelmente está relacionado a presença de metais como impurezas nos fertilizantes.

O resultado da análise de componentes para os solos das áreas de preservação ambiental indicam que as concentrações de Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn podem ser reduzidas à três componentes, que explicam 84 % variância total dos dados (Tabela 7).

Tabela 7. Matriz da análise de componentes principais de metais pesados em solos de áreas de preservação ambiental da Região Metropolitana do Recife

<i>Autovalores</i>	Componentes		
	1	2	3
Total	2,99	2,13	1,61
% da variância	37,44	26,66	20,18
Acumulada (%)	37,44	64,10	84,28

<i>Matriz dos componentes</i>			
	CP1	CP2	CP3
Ba	0,422	0,834	-0,235
Cd	-0,396	0,036	0,832
Cr	-0,088	0,712	0,617
Cu	0,779	-0,132	0,482
Mn	0,838	-0,094	-0,269
Ni	0,794	-0,100	0,367
Pb	0,128	0,922	-0,198
Zn	0,833	-0,163	0,080

Os números em *itálico* representam os elementos dominantes nos diferentes CPs.

A matriz mostra que Cu, Mn, Ni e Zn apresentaram altas correlações no primeiro componente (CP1), enquanto que Ba, Cr e Pb foram melhor explicados no segundo componente (CP2). Cádmio isolado apresentou elevado valor no terceiro componente (CP3). As associações existentes entre os metais nos componentes 1 e 2 refletem a similaridade entre eles em relação a sua fonte de origem, ou seja, se natural ou antropogênica. Metais pesados em suspensão no ar podem percorrer quilômetros de distância antes de depositar-se no solo (Douay et al., 2008), portanto, emissões diárias destes contaminantes ao ar nos centros urbanos por meio do intenso tráfego de veículos podem estar possivelmente relacionados ao enriquecimento de alguns destes metais nessas áreas de preservação.

A análise de agrupamento foi realizada com as concentrações dos metais Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn nos solos urbanos, agrícolas e de áreas de preservação ambiental da RMR. Os resultados estão apresentados em dendrogramas para cada cenário avaliado (Figuras 5 a 7). A distância de ligação ou agrupamento representa o

grau de associação existente entre os metais, portanto, quanto menor for a distância de formação dos grupos mais significativa será a associação entre os mesmos.

Logo, cada vez que se obtém uma variação expressiva nos valores da distância de 1 – Person(r) entre os acessos, para o conjunto das variáveis consideradas, é possível fazer uma divisão de grupos, ou seja, é o momento correspondente de maior agrupamento entre as variáveis.

Nos solos urbanos, três grupos distintos foram identificados (Figura 5). O grupo I contendo Ba, Mn, Cu, Zn, Ni e Cr, estes elementos provavelmente estão relacionados a fontes antrópicas nos centros urbanos, resultado similar ao da análise de componentes principais demonstrando a importância destes elementos como consequência da intensa urbanização.

O grupo II representado pelo Pb, na qual as concentrações deste elemento verificadas nos solos urbanos tanto podem ser em parte explicadas por fontes antropogênicas como natural.

No grupo III contendo apenas Cd, as concentrações deste elemento verificadas na maioria dos solos urbanos podem ser justificadas pelo material de origem, visto que, os valores de backgrounds para os solos da Zona da Mata já são naturalmente elevados ($1,08 \text{ mg kg}^{-1}$) (Biondi, 2010), quando compara-se com os de prevenção ($1,3 \text{ mg kg}^{-1}$) estabelecidos pelo CONAMA (2009).

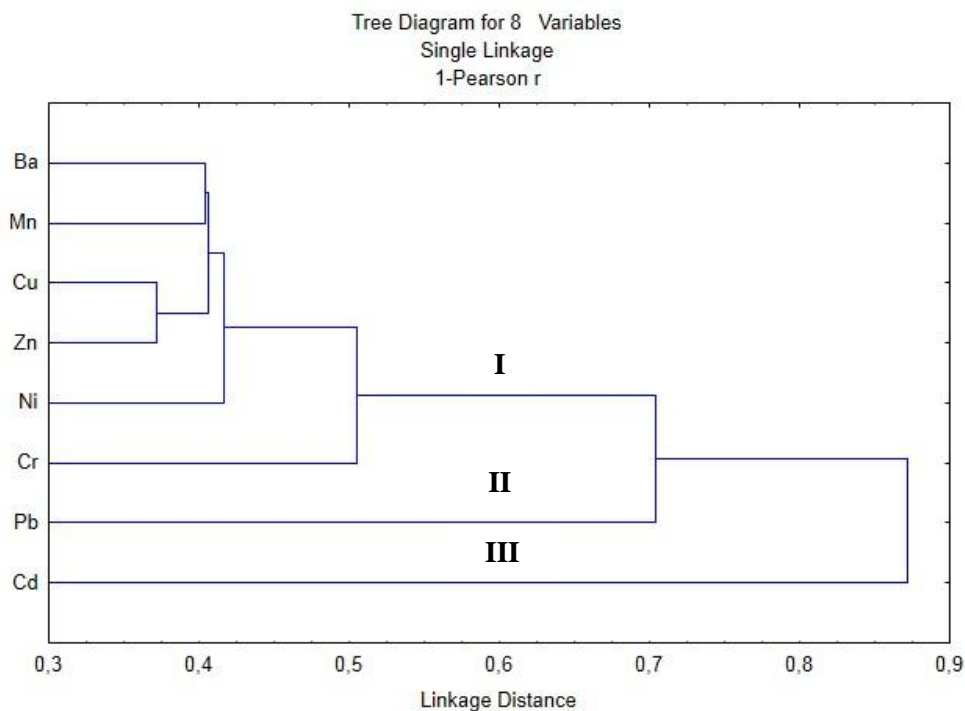


Figura 5. Dendrograma da análise de agrupamento dos solos urbanos baseado nas concentrações dos metais avaliados

Nos solos agrícolas, três grupos distintos puderam ser identificados (Figura 6). O Grupo I contendo somente Ba elemento estritamente relacionado ao material de origem no cenário agrícola, pois, segundo Biondi et al. (2011) os teores de bário são naturalmente elevados nos solos de Pernambuco e a faixa de variação observada nos solos agrícolas da RMR condiz com os valores determinados pelos autores.

Grupo II contendo os metais Cd, Cr, Cu, Mn, Ni e Zn. Estes elementos possivelmente podem estar associados a aportes antrópico por meio de fertilização do solo e aplicação de pesticidas e herbicidas no manejo das culturas agrícolas (Carvalho, 2010; Peris et al., 2007; Wong et al., 2002). Os metais pesados nos fertilizantes encontram-se como impurezas sendo dessa forma aportados no solo de forma indireta (Carvalho et al., 2011; Lottermoser, 2009; Gonçalves et al., 2008).

Grupo III contendo apenas o Pb. Este apresentando comportamento similar ao cenário urbano, tendo em vista que, as concentrações verificadas podem tanto ser de origem antrópica como natural proveniente do material de parental dos solos.

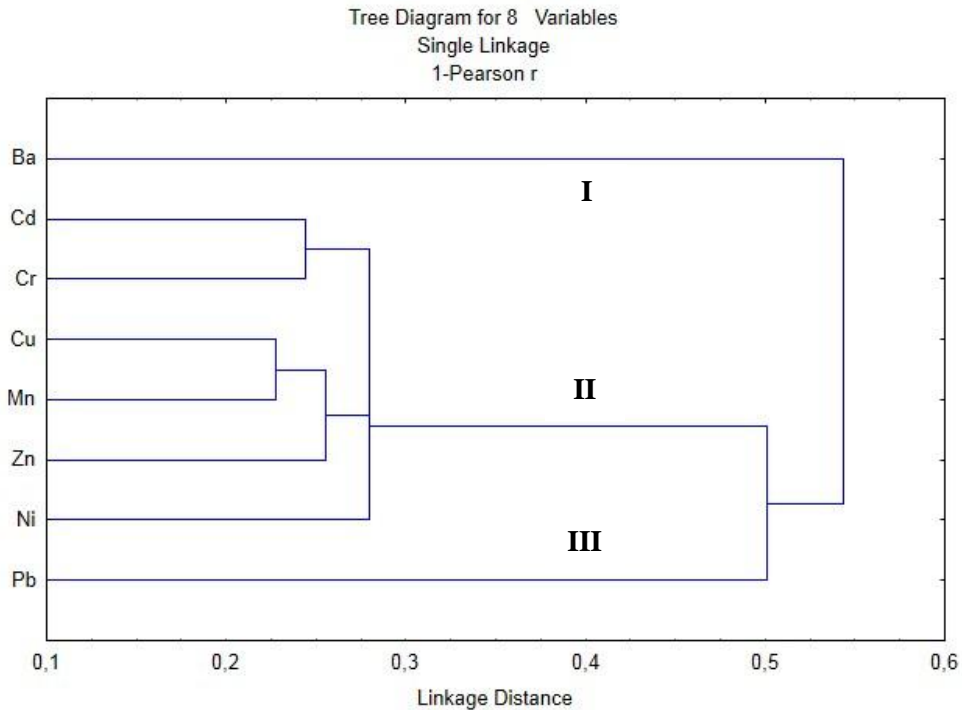


Figura 6. Dendrograma da análise de agrupamento dos solos agrícolas baseado nas concentrações dos metais avaliados

Para os solos das áreas de preservação ambiental e afins, foram determinados 5 grupos distintos (Figura 7). O grupo I constituído por Ba e Pb, cujas, concentrações destes elementos para o respectivo cenário apresentou variação ampla o que sugere dualidade de importância quanto às suas origens. Ou seja, a ocorrência destes em parte pode ser explicada pela constituição do material de origem e a outra por atividades antrópicas presente nas adjacências destes ambientes.

O grupo II contendo Cd, onde os teores deste elemento nos solos das áreas de prevenção ambiental apresentaram comportamento atípico em relação aos demais como baixa variabilidade no espaço amostrado e as concentrações obtidas corresponderam de forma geral ao do background para o metal o que sugere que este é proveniente de fontes naturais nestes ambientes.

No Grupo III contendo apenas o Cr, que não se associou com o Cd em menor distância por apresentar maior variação dos seus dados para o cenário em estudo, suas concentrações foram inferiores ao de seu background 75 mg kg^{-1} para os solos da Mesorregião da Zona da Mata de Pernambuco.

O agrupamento IV foi composto pelo Cu e Ni, estes apresentaram concentrações e variabilidade muito semelhantes, seus teores médios praticamente são iguais e sugerem que estes são provenientes de fonte natural, visto que, as distribuições das suas concentrações condizem com os dos seus respectivos backgrounds. E por fim o grupo V constituído por Mn e Zn, em que a associação existente entre o Zn com o Mn considerado um elemento principal na constituição das rochas, propõe que estes provavelmente possuem origem natural.

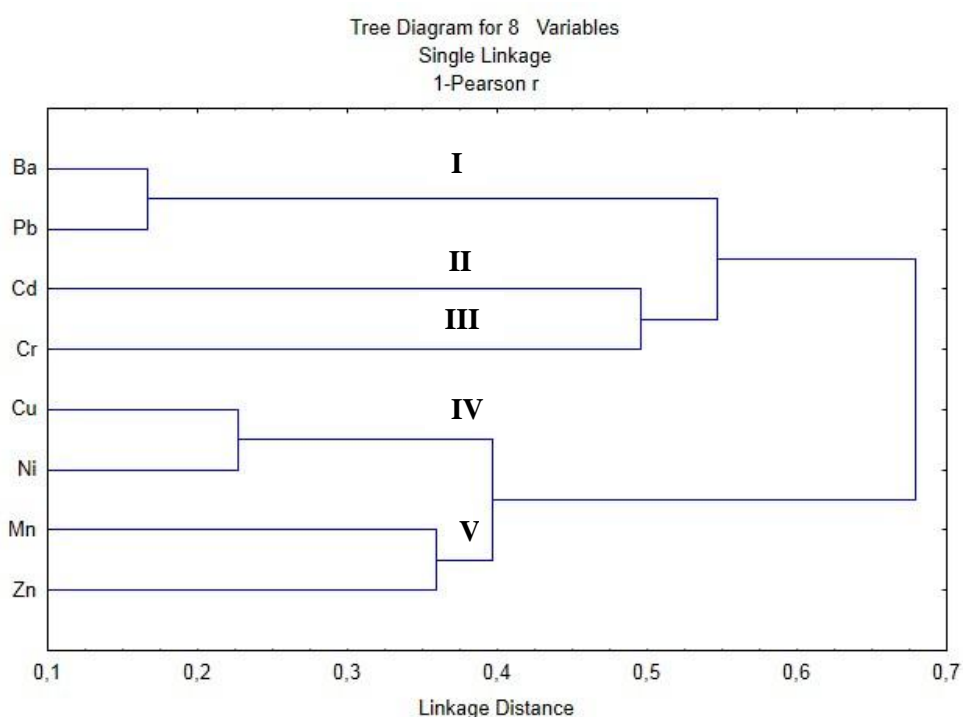


Figura 7. Dendrograma da análise de agrupamento dos solos das áreas de preservação ambiental baseado nas concentrações dos metais avaliados

Como mostrado acima, os agrupamentos hierárquicos dos solos urbanos, agrícolas e áreas de preservação ambiental variaram entre as diferentes áreas amostradas. Agrupamentos dos elementos foram formados a uma menor distância nos solos de áreas de preservação ambiental e agrícolas. Por exemplo, o grupo I nos solos de preservação ambiental foi formado a uma distância inferior a 0,2 (Figura 7) e o grupo I dos solos agrícolas foi formado a um valor critério de distância um pouco acima de 0,2 (Figura 6). Esse tipo de comportamento reflete o maior grau de associação entre os elementos, visto que, os seus respectivos grupos são formados a curtas distâncias.

A formação dos agrupamentos pelos metais pesados, tais como Cd, Cr, Cu, Mn, Ni e Zn, nos solos agrícolas a uma distância inferior a 0,3 (Figura 6), e de Ba, Mn, Cu, Zn e Ni em solos urbanos a um valor critério de distância de 0,4 (Figura 5), sugere que as associações verificadas por estes elementos dentro de cada cenário foi muito significativa e que parte das concentrações verificadas por estes elementos estão associadas a atividades antrópicas, porém, específicas para cada ambiente de estudo.

No cenário de intensa atividade agrícola, como é evidente na zona rural da RMR com a produção sucroalcooleira do estado, a adubação mineral associado com o uso de defensivos agrícolas são os meios de transporte e acúmulo de vários metais pesados nestes solos. Portanto, as altas concentrações de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni e Zn encontrados nos solos agrícolas da RMR possivelmente estão relacionados a essas fontes de contaminação.

De forma geral, os resultados da análise de agrupamento se correlacionaram bem com a análise de componentes principais. As diferenças existentes entre os solos urbanos e agrícolas da RMR foram bem ilustradas em ambas as análises. Em relação à diferenciação dos metais de maior relevância, a contaminação ambiental nestes dois cenários e as suas possíveis fontes de origem. Atividades antropogênicas são responsáveis pelo significativo enriquecimento de Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos solos dos ambientes urbanos e agrícolas. Embora, para alguns destes elementos o material parental ou saprolito que originam os solos, também possam influenciar parcialmente a sua procedência.

Distribuição espacial dos metais pesados nos solos da Região Metropolitana do Recife

Os mapas da contaminação do solo por metais pesados incluíram Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn (Figuras 8 e 9) e foram gerados usando o *sistema de informações geográficas(SIG)*.

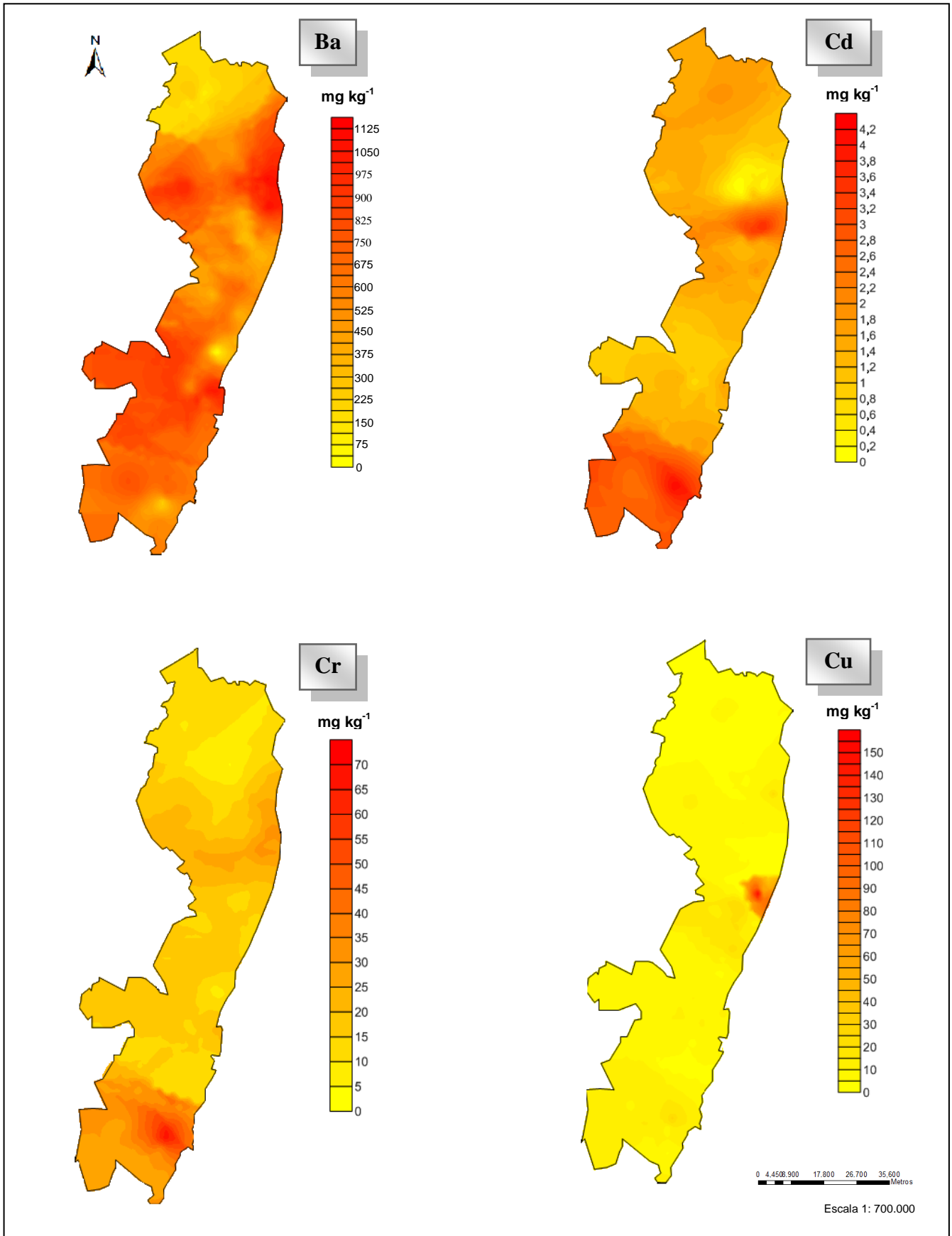


Figura 8. Mapas de contaminação do solo por Ba, Cd, Cr e Cu em solos urbanos, agrícolas e áreas de preservação ambiental da Região Metropolitana do Recife.

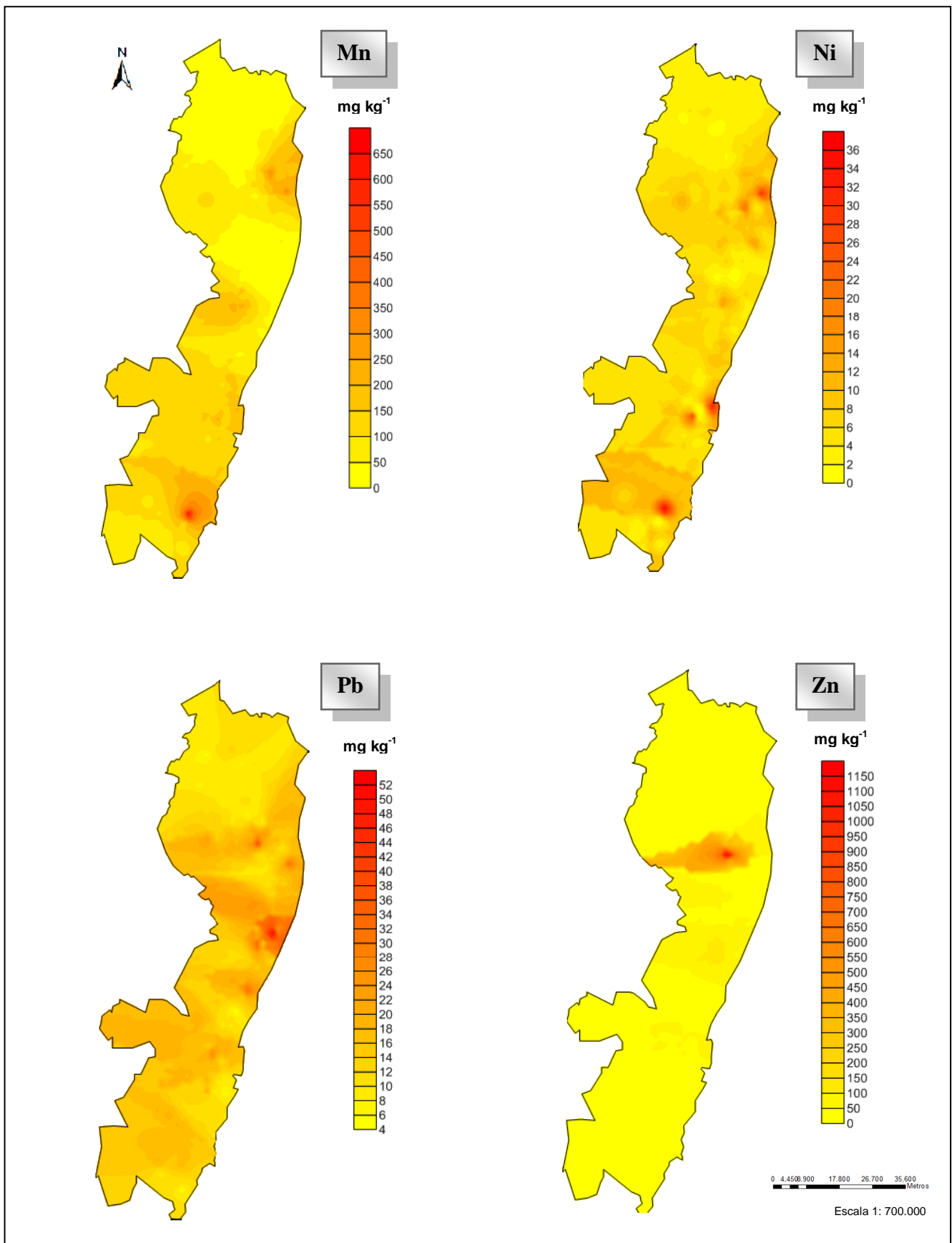


Figura 9. Mapas de contaminação do solo por Mn, Ni, Pb e Zn em solos urbanos, agrícolas e áreas de preservação ambiental da Região Metropolitana do Recife.

A distribuição espacial dos metais Cd, Cr e Ba nos solos da RMR apresentaram comportamento similar. Estes se concentraram na região sul, área de intensa atividade agrícola. O aporte destes metais ao solo está possivelmente relacionado à adubação mineral, que os contém como impurezas (Carvalho, 2011; Mendes et al., 2006; Nicholson et al., 2006;). Contudo, os teores de Ba e Cd também podem ser explicados pelo material de origem, visto que os valores de backgrounds para estes dois elementos já são naturalmente elevados 129 e 1,08 mg kg⁻¹, respectivamente, para os solos desta região (Biondi, 2010). Além de apresentarem problemas ambientais nos cenários agrícolas, Ba e Cd também são contaminantes de relevância no cenário urbano. A fonte de origem destes metais nas cidades está relacionada à emissão veicular por meio da queima dos combustíveis fósseis ou pelo derramamento de óleos lubrificantes no solo (Ribeiro et al., 2012; Faiz et al., 2009; Figueiredo et al., 2009; Zeng et al., 1992). Teores acima dos valores de investigação foram encontrados para Ba tanto em áreas de preservação ambiental (> 300 mg kg⁻¹) como dos centros urbanos (> 500 mg kg⁻¹). Quanto a Cd, somente em áreas agrícolas se observou este comportamento (> 3 mg kg⁻¹).

Cu e Zn apresentaram baixas concentrações nos solos da RMR, contudo, altos níveis de contaminação foram observados em pequenas áreas específicas no cenário urbano (Figura 11 e 13). Nestas áreas a concentração de Cu excedeu o valor de 90 mg kg⁻¹ do metal, resultado superior ao valor de prevenção (60 mg kg⁻¹) estabelecido pelo CONAMA (2009). Para Zn, a área de contaminação apresentou concentração superior a 1000 mg kg⁻¹, valor limite para investigação em cenário urbano (CONAMA, 2009). O intenso tráfego de veículos na região pode ser a possível causa dos elevados teores de Cu e Zn considerados anômalos para os solos desta região. Estes elementos assim como o Ba e Cd, são constituintes dos derivados do petróleo (Zeng et al., 1992; Milner et al., 1952).

Níquel apresentou concentrações acima do valor de background (6 mg kg⁻¹) em áreas distribuídas em quase toda RMR. Concentrações deste elemento acima do valor de prevenção (30 mg kg⁻¹) foram verificados em pequenas áreas, tanto urbana como agrícola. O Ni pode ser aportado ao solo pela aplicação de fertilizantes e defensivos, como também pode ser depositado nas camadas superficiais dos solos urbanos como resultado da queima de combustíveis fósseis, que promove a liberação deste elemento

juntamente com material particulado na atmosfera. Novamente a exaustão veicular é a fonte principal mais provável de Ni para estes os solos.

Chumbo, assim como o Ni, apresentou ampla distribuição em grande parte da RMR com concentrações acima do seu respectivo background ($16,8 \text{ mg kg}^{-1}$). A diferença do Pb em relação ao Ni, entretanto, é que altas concentrações só foram observadas na parte central da RMR o que representa a região de maior urbanização. As elevadas concentrações deste metal estão relacionadas ao seu uso como aditivo da gasolina até meados da década de 80, quando foi proibido devido à contaminação observada para essa prática.

Para Mn as elevadas concentrações foram em parte distribuídas nas regiões centro-sul do Grande Recife, nestas áreas foram verificadas concentrações bem acima do seu respectivo background ($115,8 \text{ mg kg}^{-1}$). Para este metal em específico a legislação brasileira (Resolução 420/2009 CONAMA) não descreve valores limites de prevenção e investigação pelo fato do baixo risco a saúde pública.

CONCLUSÕES

Existe contaminação por metais pesados nos solos da Região Metropolitana do Recife, mais precisamente por Cd, Cu, Pb e Zn no cenário urbano e Cd no cenário agrícola.

Foi verificada contaminações elevadas de Ba, Cd, Cu, Pb e Zn em solos urbanos, e Cd no cenário agrícola ambas situações acima do valor de investigação e, de acordo com a Resolução 420/2009 do CONAMA essas áreas devem sofrer intervenção, pois, representam sérios riscos à saúde humana.

As atividades antropogênicas como a emissão veicular nos centros urbanos e o uso intensivo de fertilizantes na agricultura são as práticas que possivelmente explicam a contaminação por metais nos solos da RMR.

As áreas de preservação ambiental apresentaram concentrações acima do background para Ba, Cd, Mn e Ni o que possivelmente sugere que estes ambientes estão sujeitos a contaminação por metais proveniente das atividades antropogênicas dos centros urbano e agrícola adjacentes as mesmas.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ASTDR – Agency for toxic substance and disease registry. Detailed data table for the 2011 priority list of hazardous substances that will be the subject of toxicological profiles. Agency for toxic substance and disease registry, Atlanta. Disponível em: http://www.atsdr.cdc.gov/spl/resources/ATSDR_2011_SPL_Detailed_Data_Table.pdf. (acessado em: fevereiro de 2014), 2011.

ACOSTA, J.A.; FAZ CANO, A.; AROCENA, J. M.; DEBELA, F.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, S. Distribution of metals in soil particle size fraction and its implication to risk assessment of playgrounds in Murcia city (Spain). 149: p 101-109, 2009.

BENHADDYA, M. L.; HADJEL, M. Spatial distribution and contamination assessment of heavy metals in surface soils of Hassi Messaoud, Algeria. Environment Earth Science. 71: 1473-1486, 2014.

BIONDI, C. M. Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 58p. 2010.

BIONDI, C. M., NASCIMENTO, C. W. A., FABRICIO NETA, A. B. Teores naturais de bário em solos de referência do estado de Pernambuco. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 35: 1819 – 1826, 2011.

BOCCA, B.; ALIMONTI, A.; PETRUCCI, F.; VIOLANTE, N.; SANCESARIO, G.; FORTE, G. Quantification of trace elements by sector field inductively couple plasma spectrometry in urine, serum, blood and cerebrospinal fluid of patients with Parkinson's disease. Spectrochim Acta, 59: 599-665, 2004.

CARVALHO, V. G. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M. Potencial de fertilizantes e corretivos no aporte de micronutrientes ao solo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 36: 931 – 938, 2012.

CARVALHO, V. G. B. Teores de elementos tóxicos e micronutrientes em fertilizantes e corretivos comercializados no Nordeste do Brasil. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 68p. 2011.

CHEN, T. B., ZHENG, Y. M., CHEN, H., ZHENG, G. D. Background concentrations of soil heavy metals in Beijing. *Chinese Journal of Environmental Science*, 25: 117-122, 2004.

CHEN, T. B., ZHENG, Y. M., LEI, M., HUANG, Z. C., WU, H. T., CHEN, H., FAN, K. K., YU, K., WU, X., TIAN, Q. Z. Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China. *Chemosphere*, 60: 542-551, 2005.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. “Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.”, Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, DF, nº 249, de 30/12/2009, págs 81-84. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=2009>, (acessado em: janeiro de 2014), 2009.

DOUAY, F.; PRUVOT, C.; ROUSSEL, H.; CIESIELSHI, H.; FOURRIER H.; PROIX, N.; WATERLOT, C. Contamination of urban soils in an area of North France polluted by dust emissions of two smelters. *Water Air Soil Pollution*, 188: 247-260, 2008.

ELIK, A. Heavy metal accumulation in street dust samples in Sivas. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 34: 145-156, 2003.

FAIZ, Y.; TUFAIL, M.; JAVED, M. T.; CHAUDRY, M. M.; SIDDIQUE, N. Road dust pollution of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn along Islamabad Expressway, Pakistan. *Microchemical Journal*, 92: 186-192, 2009.

FIGUEIREDO, A. M. G.; ENZWEILER, J.; CAMARGO, S. P.; SÍGOLO, J. B.; GUMIERO, F. C.; PAVESSE, A. C.; MILIAN, F. M. Metal contamination in urban park soils of São Paulo. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 280: 419-425 2009.

FREITAS, E. V. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; GOULARD, D. F.; SILVA, J. P. S. Disponibilidade de cádmio e chumbo para milho em solo adubado com fertilizantes fosfatados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo (Impresso)*, 33: 1899-1907, 2009.

FREITAS, E. V. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; SOUZA, A.; SILVA, F. B. V. Citric acid-assisted phytoextraction of lead: A Field experiment. *Chemosphere*, 92: 213-217, 2013.

GOLIA, E. E.; DIMIRKOU, A.; MITSIOS, I. K. Accumulation of heavy metals on Burley, Virginia and Oriental tobacco leaves grown in an agricultural area in relation to soil. *Bull Environmental Contamination Toxicol*, 79: 158-162, 2007.

GOLIA, E. E.; DIMIRKOU, A.; MITSIOS, I. K. Levels of heavy metals pollution in different types of soil of Central Greece. *Bull Environmental Contam. Toxicol*. 80: 206-210, 2008.

GONÇALVES, V. C.; MEURER, E. J.; TATSCH, F. R. P.; CARVALHO, S. A.; SANTOS, O. A. Biodisponibilidade de cádmio em fertilizantes fosfatados. *Revista Brasileira em Ciência do Solo*, 32: 2871-2875, 2008.

GOVIL, P.; SORLIE, J.; SUJATHA, D.; REDDY, G.; RUDOLPH-LUND, K.; KRISHNA, A.; RAMA-MUHAN, K. Soil contamination of heavy metals in the Katedan Industrial Development Area, Hyderabad, India. *Environ. Monit. Assess*. 140: 313-323, 2008.

GUNEY, M., ZAGURY, G. J., DOGAN, N., ONAY, T. T. Exposure assessment and risk characterization from trace elements following soil ingestion by children exposed to playgrounds, parks and picnic areas. *Journal of Hazardous Materials*, 182: 656-664, 2010.

IBGE – Instituto brasileiro de Geografia e Estatística. Censo 2008. Disponível em: www.ibge.gov.br. (Acessado em: agosto de 2012).

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo 2011. Disponível em: www.ibge.gov.br. (Acessado em: agosto 2012).

IQBAL, S., WASIM, M., TUFAIL, M., ARIF, M., CHAUDHRY, M. M. Elemental contamination in urban parks of Rawalpindi/Islamabad – a source identification and pollution level assessment study. *Environmental Monit. Assess*, 184: 5497-5510, 2012.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, A. K. Trace elements in soils and plants, 2nd edn. CRC, Ann Arbor, MI, USA, 315 pág., 1992.

LOTTERMOSER, B. G. Trace metal enrichment in sugarcane soils due to the long-term application of fertilizers, North Queensland, Australia: Geochemical and Pb, Sr and U isotopic composition. *Australian Journal of Soil Research*, 47: 311-320, 2009.

LEE, C. S.; LI, X., SHI, W.; CHEUNG, S. C.; THORNTON, I. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistic. *Science of the Total Environment*, 356: 45-61, 2006.

LJUNG, K., SELINUS, O., OTABBONG, E. Metals in soils of children's urban environments in the small northern European city of Uppsala. *The science of the total environment*, 366: 749-759, 2006.

LUO, W.; LU, Y.; GIESY, J. P.; WANG, T.; SHI, Y.; WANG, G.; XING, Y. Effects of land use on concentrations of metals in surface soils and ecological risk around Guanting Reservoir, China. 29: 459-471, 2007.

MENDES, A. M.; DUDA, G. P.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, M. O. Bioavailability of cadmium and lead in a soil amended with phosphorus fertilizers. *Scientia Agrícola*, 63: 328-332, 2006.

MIGUEL, E., IRIBARREN, I., CHACÓN, E., ORDOÑEZ, A., CHARLESWORTH, S. Risk-based evaluation of the exposure of children to trace elements in playgrounds in Madrid (Spain). *Chemosphere*, 66: 505-513, 2007.

MILNER, O. I.; GLASS, J. R.; KIRCHNER, J. P.; TURICK, A. N. Determination of trace metals in crude and other petroleum oils. *Anal. Chemistry*, 24: 1728-1732, 1952.

MORTON-BERMEA, O.; HERNANDEZ-ALVAREZ, E.; GASO, I.; SEGOVIA, N. Heavy metals concentrations in surface soils from Mexico city. *Bull Environment Contam. Toxicol.* 68: 383-388, 2002.

NICHOLSON, F. A.; SMITH MCIWEM S. R.; ALLOWAY, B. J.; CARLTON-SMITH, C.; CHAMBERS, B. J. Quantifying heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Water and Environment Journal*, 20: 87-95, 2006.

NIST – National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Materials – SRM 2710. Addendum. Date: 18 July 2003.

NRIAGU, J. O. A silent epidemic of environmental metal poisoning? *Environmental Pollution*, 50: 139-161, 1988.

OSTROM, N.; WILSON, M.; FRAMPTON, J. Draft lead report. Department of toxic substance control, Sacramento, 2004.

PERIS, M.; MICÓ, C.; RECATALÀ, L.; SÀNCHESES, R.; SÀNCHESES, J. Heavy metal contents in horticultural crops of a representative area of the European Mediterranean region. *Science Total Environmental*, 378: 42-48, 2007.

PUJARI, P. R., DESHPANDE, V. Source apportionment of groundwater pollution around landfill site in Nagpur, India. *Environment Monitoring and Assessment*, 111: 43-54, 2005.

RIBEIRO, A.P.; FIGUEIREDO, A. M. G.; TICIANELLI, R. B.; NAMMOURA-NETO, G. M.; SILVA, N. C.; KAKAZU, M. H.; ZAHN, G. Metals and semi-metals in street soils of São Paulo city, Brazil. *Journal Radional. Nucl. Chem.* 291: 137-142, 2012.

SAS INSTITUTE, *Statistical Analysis System: procedure guide for personal computer*. Cary, 1999.

SIMON, E.; VIDIC, A.; BRAUN, M.; FÁBIÁN, I.; TÓTHMÉRÉSZ, B. Trace element concentrations in soils along urbanization gradients in the city of Wien, Austria. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20: 917-924, 2012.

THOMPSON, C. M.; MARKESBERY, W. R.; EHMANN, W. D.; MAO, Y. X.; VANCE, D. E. Regional brain trace-element studies in Alzheimer's disease, *Neurotoxicity*, 9: 1-7, 1988.

USEPA – United State Environmental Protection Agency. Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sluges, soils, and oils. Revision 1 Feb 2007. 30 p. Disponível em: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>, (acessado em: setembro de 2012), 1998.

USEPA - United State Environmental Protection Agency. Screening levels (RSL) for chemical contaminants at superfund sites. US Environmental Protection Agency, 2011.

WAISBERG, M.; JOSEPH, P.; HALE, B.; BEYERSMAN, D. Molecular and cellular mechanisms of cadmium carcinogenesis. *Toxicology*, 192: 95-117, 2003.

WONG, S. C.; LI, X. D.; ZHANG, G.; QI, S. H.; MIN, Y. S. Heavy metal in agricultural soils of the Pearl River Delta, south China. *Environmental Pollution*, 119: 33-44, 2002.

WORLD GAZETTEER, 2012. Disponível em: <http://www.bevoelkerungsstatistik.de>. (acessado em: setembro 2012).

ZENG, Y.; SEELEY, J. A.; DOWLING, T. M.; UDEN, P. C.; KHUHAWAR, M. Y.; J. Element-selective atomic emission detection for capillary GC of metal-containing compounds. *Journal of high resolution chromatography*. 15: 669-676, 1992.

ZHENG, U. M., CHEN, T. B., HE, J. Z. Multivariate geostatistical analysis of heavy metals in topsoils from Beijing, China. *Journal of Soils and Sediments*, 8: 51-58, 2008.