

METAL ASSESSMENT IN URBAN PARK SOILS IN SÃO PAULO. 3. ACLIMAÇÃO PARK

**Arthur C. Pavese¹, Ana Maria G. Figueiredo¹, Sonia P. Camargo¹ Felipe C.
Gumiero¹, Jacinta Enzweiler², Felix Mas Milian³**

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
pavese@terra.com.br
anamaria@ipen.br

²Instituto de Geociências – UNICAMP
Cidade Universitária Zeferino Vaz, Distrito de Barão Geraldo, C.P. 6152
13083-970 Campinas, SP
jacinta@ige.unicamp.br

³Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC
km 16, Rod. Ilhéus-Itabuna
45650-000 Ilhéus, BA
felixmasmilian@yao.com.br

ABSTRACT

As part of a project which aims metal assessment in urban park soils from São Paulo, in the present paper the concentration of the elements As, Ba, Zn, Sb, Se, Co, Cr, Cu and Pb were determined in surface soil samples (0-5cm and 0-20cm) from Aclimação park of São Paulo. Urban soils play an important role in maintaining the environmental quality as they can act as both source and sink for pollutants that can affect human health. Parks and playgrounds are where urban children spend most of their time outdoors and are also where children most frequently come in contact with soil. Aclimação park is located at the central region of the city, in a residential area. Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) and X-Ray Fluorescence (XRF) were used for metal analysis. The results obtained for Zn were higher than the values considered as reference values for soils in São Paulo, according to the Environmental Protection Agency of the State of São Paulo (CETESB), but lower than the Prevention values. For Ba, Cr, and Sb, the results obtained showed concentration levels higher than Prevention value reported by CETESB. According to CETESB, metal concentration levels above the Prevention value can cause prejudicial alterations in soil and subterranean water quality. For As, in the 0-5cm samples, the concentration levels were near or above the Intervention value for agricultural area reported by CETESB.

1. INTRODUÇÃO

Durante muito tempo, a poluição relacionada ao longo e contínuo período de intensa industrialização, às emissões veiculares, às atividades agrícolas, aos incineradores, ao tratamento inadequado de resíduos industriais, entre outras atividades, castiga os rios e aquíferos, os solos e a atmosfera do nosso planeta. Nas últimas décadas a preocupação das autoridades no mundo em relação à poluição ambiental por metais cresceu, movimentando a comunidade científica em busca de respostas e soluções para estes problemas. Trabalhos realizados na Itália por Manta [1] e Imperato [2] e na Espanha por De Miguel [3] indicaram a presença de elementos como Pb, Zn e Cu atingindo concentrações elevadas em solos urbanos. A cidade de São Paulo é uma das maiores do mundo e, devido ao seu elevado índice de industrialização e urbanização, com conseqüentes efeitos sobre o meio ambiente, faz-se

necessário uma caracterização ambiental detalhada da poluição, possuindo atualmente poucas informações sobre este assunto. Estudos realizados por Morcelli [4] ao longo da rodovia dos Bandeirantes no Estado de São Paulo indicaram a presença de contaminação por EGPs (Elementos do Grupo da Platina) e outros elementos relacionados ao tráfego, como por exemplo, Cu e Zn.

A importância do solo para a sustentação da biota é extremamente grande, requerendo uma ocupação e aproveitamento de forma apropriada e não degradante, pois pode ocasionar um desequilíbrio e conseqüente diminuição da qualidade de vida no ecossistema atingido. A compactação, contaminação por deposição atmosférica, perda de matéria orgânica, alterações na estrutura e infecção por microorganismos patogênicos são apenas alguns dos muitos processos que afetam e modificam as funções ecológicas dos solos em áreas urbanas [2].

Um dos maiores desafios dos estudos atuais é distinguir as possíveis fontes contaminantes para esses metais, pois podem estar associadas aos processos pedológicos ou com as atividades antrópicas [5].

2. OJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo o cálculo das concentrações dos elementos As, Ba, Zn, Sb, Se, Co, Cr, Cu e Pb e suas dispersões espaciais em solos de parques urbanos na cidade de São Paulo, em específico no Parque da Aclimação, estabelecendo comparações com os Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, fornecidos pela CETESB. Com os resultados obtidos é possível determinar os danos causados à área em estudo e localizar as possíveis fontes geradoras de poluição, bem como avaliar a participação do homem como agravante deste processo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Área de Estudo

O Parque da Aclimação foi inaugurado em 16/09/1939 segundo iniciativa privada do médico Carlos José Botelho, que foi Secretário da Agricultura, Viação e Obras Públicas do Estado de São Paulo. Conhecido anteriormente como "Jardim da Aclimação", o local abrigou granja leiteira, parque de diversões e zoológico, servindo também para a "aclimatação" temporária do gado trazido da Holanda.

Ocupando uma área total de 118.787 m², dos quais 65.856 m² são vegetação implantada, sua flora em destaque são o extenso eucaliptal, as espécies exóticas introduzidas, como chorão, figueira-benjamim e falsa-seringueira e as espécies nativas, como o araribá-rosa, copaíba, embiruçu e jequitibá-rosa. A fauna predominante no parque são as aves aquáticas, como socó-dorminhoco, biguá e martim-pescador, além de bandos de periquitos que habitam as figueiras-benjamim ao lado da administração. É possível avistar aves migratórias, como o marreco ananaí e o irerê. No lago existem peixes como tilápias, carpas coloridas e carpa-de-espelho.

Para a atração dos visitantes o parque possui viveiro de animais e mudas, concha acústica, churrasqueiras, quiosques, áreas de descanso e bebedouros, além de campos de bocha, malha e futebol, aparelhos de ginástica, playground, pista de cooper, barras para exercícios e trilha [6].

3.2 Amostragem

A coleta das amostras no parque foi executada com o objetivo de obter uma boa amostragem de todas as áreas do parque, procurando os locais onde o fluxo de pessoas é mais intenso, como áreas de lazer, pistas de caminhada, playgrounds e campos para a prática de esportes. As amostras foram coletadas em diferentes pontos do parque, utilizando um amostrador de polietileno de 5 cm de diâmetro, cravado no solo para a retirada das frações superficiais de 0-5 cm e 0-20 cm.

3.3 Preparação das Amostras e Análises

Acondicionadas em sacos plásticos, as amostras foram encaminhadas ao laboratório para serem secas em uma estufa a 50°C, peneiradas em peneiras de plástico em frações menores que 2 mm e em seguida moídas em moinhos de ágata em frações menores que 75 µm para análise.

As técnicas analíticas utilizadas foram a análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) e a Fluorescência de Raios X (XRF), que apresentam algumas vantagens em relação a outras técnicas como a simplicidade na preparação das amostras e a possibilidade de reanalisar as amostras uma vez que o material não é destruído durante a análise.

Para a INAA, a preparação das amostras consistiu em pesar cerca de 100 mg de amostra em envelopes de polietileno seladas a quente, processo idêntico ao qual os materiais de referência GS-N e BE-N (GIT-IWG) utilizados como padrões foram submetidos. Para serem levados ao reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP as amostras e os padrões foram colocados em recipientes de alumínio, denominados “coelhos”, irradiados por 8 horas em um fluxo de nêutrons térmicos de 10^{12} n cm⁻²s⁻¹. Ao decair por volta de 5 dias após a irradiação, as medições dos raios gama induzidos foram realizadas em um sistema de espectrometria gama constituído de um detector de Ge hiperpuro GX20190, com eficiência de 20% e resolução de 1,9keV para o pico de 1332 keV do ⁶⁰Co, acoplado a um analisador multicanal e um microcomputador. Cerca de 15 dias após a irradiação novas medidas foram realizadas para obter os elementos com meia vida longa e procurando eliminar interferências dos elementos com meia vida curta. Os espectros de raios gama obtidos foram analisados pelo programa VISPECT, que localiza os picos e calcula suas áreas.

A precisão e exatidão dos resultados foram verificadas pela análise do material de referência Soil-7 (IAEA), apresentando resultados com erros inferiores 10%.

A XRF foi empregada para a determinação dos elementos Pb e Cu. As amostras foram preparadas em pastilhas (40 mm de diâmetro) misturando 9 g da amostra e 1,5 g de cera em pó (Hoechst), homogeneizadas e prensadas por 1 minuto a 119 MPa. As medidas foram realizadas em um espectrômetro de raios X seqüencial (PW2404, Philips) equipado com um tubo de ródio.

A precisão e exatidão dos resultados foram verificadas pela análise dos materiais de referência GSS-2 e GSS-4 (solos, Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, China), apresentando erros relativos e precisão melhores que 10%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de concentrações obtidos para os elementos analisados nas diferentes frações, representadas por amostras coletadas a profundidades de 0-5 cm e 0-20 cm, são apresentados nas tabelas 1 e 2 respectivamente. Na tabela 3 estão contidas as faixas de concentrações para cada elemento, separadas por profundidade, e os Valores Orientadores para Solos e Águas

Subterrâneas do Estado de São Paulo. Esses valores são fornecidos pela CESTESB e são divididos em 3 classes, nomeadas como Valor de Referência de Qualidade (VRQ), Valor de Prevenção (VP) e Valor de Intervenção (VI).

O VRQ é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea, e é determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos do Estado de São Paulo. O VP é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Foi determinado para o solo com base em ensaios com receptores ecológicos. O VI é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico. Para o solo, foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola (Área de Proteção Máxima – APM_{Max}), Residencial e Industrial [7].

Tabela 1 – Resultados obtidos para as concentrações dos metais analisados no Parque da Aclimação para amostras coletadas a uma profundidade de 0-5 cm (mg kg⁻¹).

Elementos	A1	A2	A4	A6	A7	A8
As	22	13,6	24	21	18	25
Ba	213	361	214	255	143	217
Zn	165	174	125	107	107	137
Sb	3,6	2,22	2,4	2,3	1,8	3
Cr	93	82	94	92	83	94
Co	6,2	4,43	3,7	3,83	3,2	3,61
Se	1,03	0,84	1,2	1,2	0,86	1,04
Cu	58	45	45	41	32	45
Pb	73	89	47	67	47	47

Tabela 2 – Resultados obtidos para as concentrações dos metais analisados no Parque da Aclimação para amostras coletadas a uma profundidade de 0-20 cm (mg kg⁻¹).

Elementos	A1	A2	A4	A6	A7	A8
As	30	39	21	21	22	15
Ba	180	104	384	234	162	273
Zn	135	70,1	117	89	117	120
Sb	2,6	3,1	1,7	2,09	2	2,3
Cr	104	112	94	100	85	63
Co	4,9	2,8	4,6	3,9	3,04	3,09
Se	1,31	1,38	0,96	1,35	0,84	0,79
Cu	52	31	33	36	33	36
Pb	62	28	60	70	41	260

Tabela 3 – Faixas de concentrações e Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo.

Elementos	Aclimação		Valor de Referência de Qualidade*	Valor de Prevenção*	Valor de Intervenção (AgrícolaAPMAX)*
	0-5 cm	0-20 cm			
As	13,6 – 25,0	15 – 39	3,5	15	35
Ba	143 – 361	104 – 384	75	150	300
Zn	107 – 174	70,1 – 135	60	300	450
Sb	1,8 – 3,6	1,7 – 3,1	0,5	2	5
Cr	82 – 94	63 – 112	40	75	150
Co	3,2 – 6,2	2,8 – 4,9	13	25	35
Se	0,84 – 1,20	0,79 – 1,38	0,25	5	**
Cu	32 – 58	31 – 52	35	60	200
Pb	47 – 89	28 – 260	17	72	180

* CETESB 2005, ** Não determinado.

Com exceção do elemento Cu, cuja faixa de concentração está localizada em torno do VRQ para amostras de 0-20 cm e entre o VRQ e o VP para amostras de 0-5 cm, os demais elementos apresentam as faixas de concentrações predominantemente em intervalos bem definidos. O elemento Co está situado abaixo do VRQ, os elementos Zn, Se e Pb entre o VRQ e o VP e os elementos As, Ba, Sb e Cr entre o VP e o VI.

Na Figura 1 estão localizados os pontos de coleta.

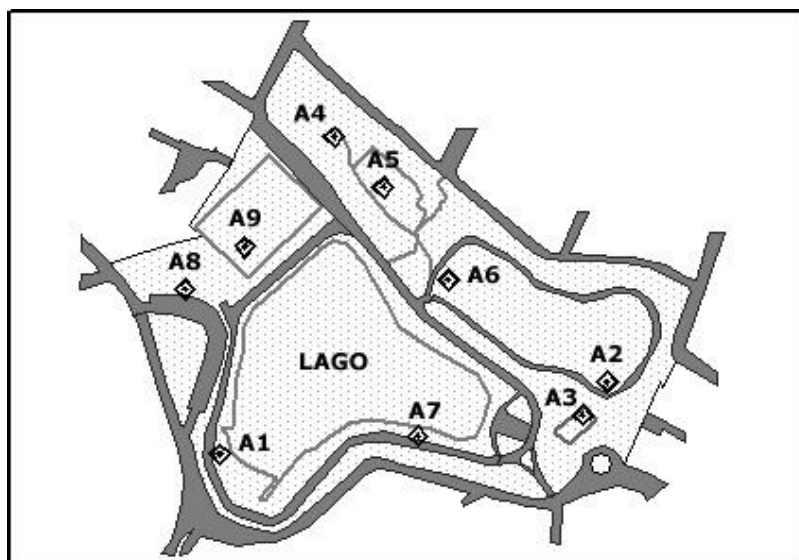


Figura 1. Mapa do Parque da Aclimação e localização dos pontos de coleta.

Os pontos A2, A4 e A6 pertencem a uma mesma linha, apresentando uma correlação geológica e pedológica. O ponto A2 apresenta concentrações mais altas dos elementos Ba,

Zn, Co, Cu e Pb relativas as amostras superficiais (0-5 cm), neste caso podendo estar relacionadas à lixiviação do material pela água da chuva devido ao ponto estar em uma porção baixa do relevo em relação aos outros 2 pontos. As concentrações do Ba e Zn podem estar relacionadas também a proximidade do ponto de ruas e avenidas, uma vez que alguns compostos utilizam estes elementos. No caso do ponto A4 os elementos As, Zn, Se, Cu e Sb apresentam concentrações mais altas em amostras superficiais (0-5 cm), o que pode significar atividade antrópica relacionada. O ponto A6 apresenta concentrações mais elevadas nas amostras superficiais (0-5 cm) para os elementos Ba, Zn, Sb e Cu.

As amostras A1, A7 e A8 são pertencentes a pontos na beira do lago, onde o material está mais sujeito a alterações, sendo que o ponto A8 ocupa posição elevada em relação aos outros pontos. O ponto A8 apresenta concentrações de As, Zn, Sb, Cr, Se, Co e Cu em amostra de solo superficial (0-5 cm) maiores que na amostra de 0-20 cm de profundidade, indicando possível influência antrópica. Os pontos A1 e A7 possuem concentrações mais altas em amostras de solo superficial (0-5 cm) para os elementos Ba, Zn, Sb, Co, Cu e Pb e As, Zn, Sb, Cr, Co, Se e Cu respectivamente. Os elevados valores de Ba e Zn para estes pontos podem estar relacionados à posição próxima de ruas e avenidas.

5. CONCLUSÕES

Em comparação com os Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo, os resultados mostraram que as concentrações dos elementos As, Ba, Cr, Sb, Se e Zn no solo do parque estudado ultrapassam os valores considerados para um solo que sustente suas funções primárias, chegando em alguns casos a superar os valores de prevenção e até mesmo de intervenção. Esses resultados obtidos indicam que existe um risco potencial para a qualidade do solo e da água subterrânea e conseqüentemente para a saúde humana.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e à CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Manta D.S., Angelone M., Bellanca A., Neri R., Sprovieri. M. 2002. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Sci Total Environ*, **300**:229-243.
2. Imperato M., Adamo P., Arienzo M., Stanzione D., Violante P. 2003. Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environ Pollut*, **124**:247-256.
3. De Miguel E., De Grado M.J., Llamas J.F., Martín-Dorado A., Mazadiego L.F. 1998. The overlooked contribution of compost application to the trace element load in the urban soil of Madrid (Spain). *Sci Total Environ*, **215**:113-122.
4. Morcelli C.P.R., Figueiredo A.M.G., Sarkis J.E.S., Enzweiler J., Kakazu M., Sigolo J.B. 2005. PGEs and other traffic-related elements in roadsides soils from São Paulo, Brazil. *Sci Total Environ*, **345**:81-91.
5. Biasioli, M., Barberis, R., Ajmone-Marsan, F. 2006. The influence of a large city on some soil properties and metals content. *Sci. Total Environ*, **356**:154-164.
6. CETESB, 2005. Decisão de Diretoria No. 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005.
7. "PRODAM - Empresa de Tecnologia da Informação e Comunicação do Município de São Paulo," <http://www.prodam.sp.gov.br/svma/parques/aclimacao/index.htm> (2000).