

DISTRIBUIÇÃO E TEORES DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM PARQUES DA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO

A.M.G. Figueiredo¹, J.B. Sígolo², J. Enzweiler³, S. P. Camargo¹, Felix M. Milian⁴

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo, SP; anamaria@ipen.br

² Instituto de Geociências - USP, Rua do Lago 562, 05508-080 São Paulo, SP; jbsigolo@usp.br

³ Instituto de Geociências - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, C.P. 6152, CEP 13083-970 Campinas, SP; jacinta@ige.unicamp.br

⁴ Universidade Estadual de Santa Cruz – UESC, km 16, Rod. Ilhéus-Itabuna, 45650-000 Ilhéus, BA, felix_mas_milian@yahoo.com.br

RESUMO

Os teores e a distribuição dos elementos potencialmente tóxicos As, Ba, Cu, e Pb, foram estudados em solos superficiais (0-20 cm) de 14 parques públicos da Região Metropolitana de São Paulo (RMSPP). As técnicas analíticas utilizadas foram a análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) e a fluorescência de raios X (XRF). Os valores obtidos encontram-se acima dos valores orientadores da CETESB para solos no Estado de São Paulo, sendo em alguns pontos acima do valor de intervenção. Os níveis de concentração encontrados e a possível origem (natural e/ou antrópica) são discutidos.

PALAVRAS CHAVE: análise por ativação com nêutrons, solos urbanos, metais

ABSTRACT

The concentration and distribution of the potentially toxic elements As, Ba, Cu and Pb in topsoils (0-20 cm) of 14 public parks of the Metropolitan Region of São Paulo were studied. The analytical techniques employed were Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) and X-ray Fluorescence (XRF). The results obtained showed concentration levels much higher than the quality reference values (VRQ) for São Paulo soil according to the Environmental Protection Agency of the State of São Paulo guidelines. In some cases the concentrations are higher than the intervention values (VI). The concentration levels and the possible sources (anthropogenic and/or natural) are discussed.

KEYWORDS: neutron activation analysis, urban soil, metals

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os solos urbanos têm despertado a atenção de muitos cientistas quanto ao seu conteúdo de metais potencialmente tóxicos, levando a estudos de sua descrição e composição em todo o mundo (Li *et al.*, 2001; Manta *et al.*, 2002; Imperato *et al.*, 2003, Lijung *et al.* 2006). Em áreas onde jardins públicos e parques estão expostos a significativos níveis de poluição, a poeira do solo pode ter efeitos tóxicos como consequência da inalação ou ingestão pelos seres humanos. A contaminação por metais é uma importante questão ambiental em São Paulo, e existem poucas informações a este respeito. Com o objetivo de avaliar as concentrações e possíveis origens dos metais potencialmente tóxicos As, Ba, Cu, e Pb nos solos dos parques públicos municipais de São Paulo, foram analisados solos superficiais de parques da Região Metropolitana de São Paulo, utilizando as técnicas de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) e Fluorescência de Raios X (XRF).

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem

Foram amostrados 14 parques públicos de São Paulo: Aclimação, Alfredo Volpi, Buenos Aires, Ibirapuera, Luz, Raposo Tavares, Tenente Siqueira Campos (Trianon), Guarapiranga, Raul Seixas, Rodrigo de Gáspari, Vila dos Remédios, Carmo, Chico Mendes e Cidade de Toronto. As amostras de solos foram coletadas entre outubro de 2006 e abril de 2007. As amostras de solos superficiais (0-20 cm) foram compostas de sub-amostras coletadas em linhas através dos parques a cada 10 m. Um tubo de polietileno de 4 cm de diâmetro foi usado para coletar as amostras, que foram acondicionadas em sacos plásticos. No laboratório, as amostras foram secas a 40-50 °C e peneiradas em peneiras plásticas (<2 mm). Antes e após peneirar, as amostras foram homogeneizadas e quarteadas. As amostras foram então moídas em almofariz de ágata para obter um pó fino e homogêneo (< 75 µm).

Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental – INAA

Cerca de 100 mg de cada amostra foram irradiadas durante 8 horas, em um fluxo de nêutrons térmicos de cerca de $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP. Como padrões foram utilizados os materiais geológicos de referência granito GS-N e basalto BE-N (IWG-GIT). As medidas da atividade induzida foram realizadas em um detector de Ge hiperpuro GM20190, com resolução de 1,9 keV para o pico de raios gama de 1332 keV do ^{60}Co . A precisão e exatidão dos resultados foram verificadas pela análise do material de referência Soil-7 (IAEA). Os resultados obtidos apresentaram boa exatidão (erros relativos menores que 5% em relação aos valores certificados) e boa precisão (desvios padrão relativos menores que 10%).

Fluorescência de Raios X – XRF

Uma porção-teste (9 g) de cada amostra foi homogeneizada com 1,5 g de cera em pó. A mistura foi prensada por 1 minuto a 119 MPa. As análises foram realizadas em espectrômetro de fluorescência de raios X seqüencial (PW2404, PANalytical). 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, IGGE, China), apresentaram resultados com erros relativos inferiores 15%, mas dentro intervalo de 95% da incerteza conhecida.

RESULTADOS

Os resultados obtidos nas amostras de solos dos parques encontram-se na Figura 1, onde são apresentadas as médias de concentrações encontradas para os elementos analisados em todos os parques estudados, assim como o Valor de Referência de Qualidade – VRQ, Valor de Prevenção – VP, e Intervenção Agrícola APM_{ax} -VI propostos pela CETESB (CETESB, 2005). Estes valores foram considerados como referência para avaliar as concentrações encontradas, por serem os disponíveis para solos do Estado de São Paulo, inclusive da região metropolitana da capital. Entretanto, uma ressalva se faz necessária. Os resultados de INAA e XRF são valores elementares totais na amostra, uma vez que não há dissolução ou lixiviação da amostra. Os valores fornecidos pela CETESB baseiam-se em resultados de análises realizadas após digestão ácida da amostra. Portanto, se as amostras objeto de estudo deste trabalho fossem analisadas após digestão ácida, os valores medidos poderiam ser inferiores aos medidos, mas não necessariamente. Pode-se observar que todos os elementos apresentaram concentrações acima do Valor de Referência de Qualidade (VRQ). Alguns resultados são nitidamente elevados, como os de As nos parques Buenos Aires, Trianon, Luz e Chico Mendes. Se comparados com valores de As

encontrados em solos urbanos de Berlim (Birke and Rauche, 2000), e em solos de playgrounds de Uppsala (Lijung et al., 2006), os destes solos de parques de São Paulo são superiores. Essas concentrações podem ser atribuídas a atividades antrópicas, de natureza incerta, pois esse elemento compõe vários produtos, entre eles pesticidas. Diversos defensivos agrícolas, empregados no manejo dos parques, possuem As como elemento ativo. Concentrações elevadas de Ba foram medidas em amostras de parques Cidade de Toronto e Rodrigo de Gáspari. Esses altos valores podem estar associados a zonas de falhas cizalhadas, uma vez que esses parques encontram-se na zona próxima da falha de Taxaquara, a qual promoveu diversos fluxos hidrotermais em veios e litologias próximas. Esses fluxos podem ter concentrado Ba na litologia, que, após degradação por ação do intemperismo, pode ter acumulado esse elemento no solo, o que sugere uma origem natural. O Cu apresentou concentrações mais altas nos parques Luz e Buenos Aires, região sujeita a alta densidade de tráfego, o que pode associá-lo a emissões veiculares. Deve-se levar em conta, também, que o Cu, assim como o As, é usado como princípio ativo em defensivos agrícolas, que podem ter sido utilizados no combate de pragas na vegetação dos parques. No caso do Pb, as maiores concentrações encontradas foram nos parques Buenos Aires, Luz e Trianon. Esses parques se caracterizam pela proximidade a ruas e avenidas de alta densidade de tráfego. De fato, os teores de Pb e Cu, elementos associados ao tráfego, foram maiores nesses parques. Esses parques são também os mais antigos. Como se sabe, já há vários anos não se utiliza mais Pb na gasolina, mas a presença de Pb nos solos dos parques da região central poderia ser atribuída ao Pb acumulado no solo desde aquele período, quando se empregava o chumbo tetraetila como anti-detonante nos combustíveis veiculares. Os parques que apresentaram valores de concentração dos elementos estudados mais próximos dos valores orientadores da CETESB para solos limpos foram Carmo e Raul Seixas.

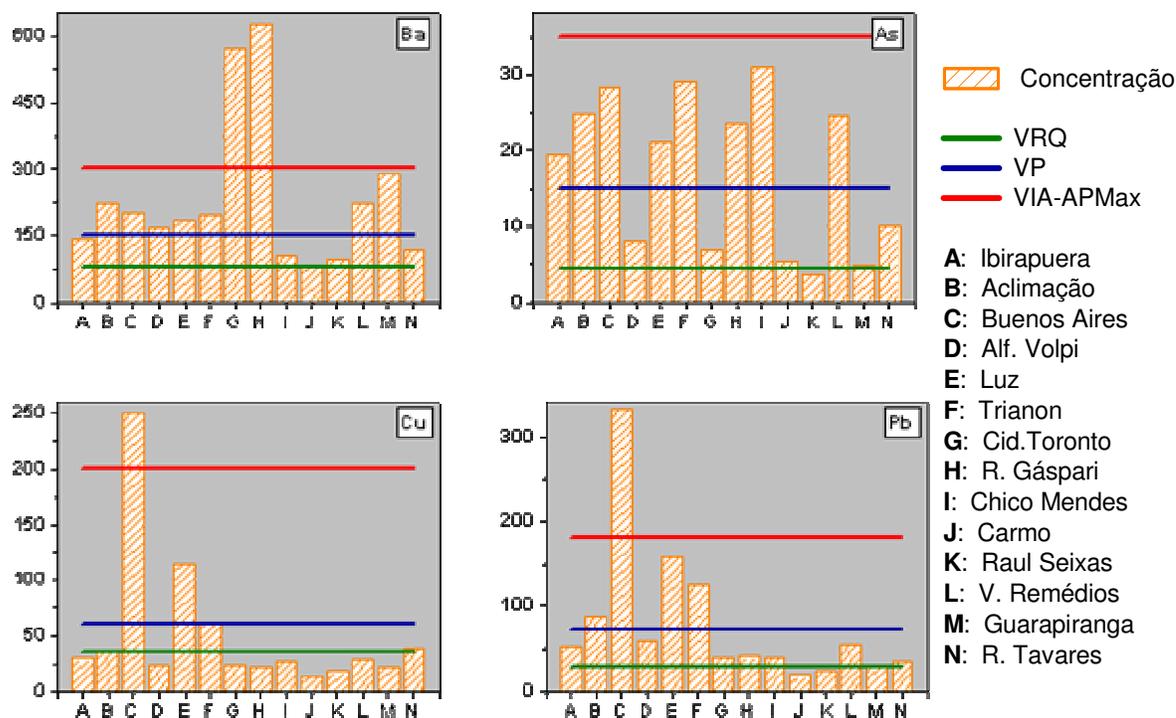


Figura 1. Variação das concentrações (mg kg⁻¹) de As, Ba, Cu e Pb nos parques estudados e Valores Orientadores para Solos (CETESB, 2005).

A EPA, Região 9, publicou uma lista de valores alvos de remediação preliminares (Preliminary Remediation Goals - PRG's), para solos e para a via de exposição ingestão de solo (EPA, 2004). A ingestão do solo pode ocorrer de forma involuntária ou proposital. Inadvertidamente, pode-se ingerir solo aderido à pele ou aos dedos e, nesses casos, as crianças são especialmente vulneráveis. Elevadas concentrações de metais em solos de ambientes urbanos são sabidamente uma importante fonte de metais para crianças, que são mais susceptíveis aos efeitos deletérios dos metais nos solos, devido ao seu sistema nervoso em desenvolvimento e a alta taxa de absorção (Li et al., 2001). De acordo com a tabela da EPA, os SSL's para As e Pb, para área residencial, via de exposição por ingestão de solo, são, respectivamente, 0,4 e 400 mg/kg. Observando-se a Figura 1, vemos que os valores encontrados para As em todos os parques estudados estão muito acima do SSL, o que caracterizaria, por esse critério, esses solos como alvo de remediação. No caso do Pb, somente o parque Buenos Aires estaria nessa situação.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo indicam que os solos de parques públicos de São Paulo apresentam níveis de concentrações dos elementos As, Ba, Cu e Pb maiores que os valores considerados como de referência para solos de São Paulo, de acordo com a CETESB. Os resultados permitem concluir que os elementos As, Cu e Pb têm uma forte indicação de origem antrópica, sendo os dois últimos originados das atividades do tráfego, principalmente nos parques da região central da cidade. Os altos valores de Ba encontrados sugerem origem natural. Os altos teores obtidos indicam um risco potencial à qualidade do solo e águas subterrâneas, com possíveis consequências para a saúde da população.

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro e ao Departamento de Parques e Áreas Verdes da Prefeitura de São Paulo pela autorização e apoio na coleta dos solos.

REFERÊNCIAS

- Birke, M; Rauch, U. (2000). Urban geochemistry: investigations in the Berlin metropolitan área. *Environmental Geochemistry and Health*, 22: 233–248
- CETESB 2005. Decisão de Diretoria No. 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005, Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. *Diário Oficial do Estado de São Paulo, Poder Executivo*, São Paulo, 3 dez. 2005. Seção 1, v.115, n. 227, p. 22-23. Retificação no DOE, 13 dez. 2005, v.115, n. 233, p.42.
- Imperato, M.; Adamo, P.; Naimo, D.; Arienzo, M.; Stanzione, D.; Violante, P. (2003). Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Eviron Pollut* 124: 247-256.
- Li, X; Poon C., Liu, P.S. 2001. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Appl. Geochem*, 16: 1361-1368.
- Ljung K., Selinus O., Otabbong E. (2006). Metals in soils of children's urban environments in the small northern European city of Uppsala. *Sci Total Environ* ,366:749-759.
- 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. *Sci Total Environ* 2002, 300:229-243.
- UNITED STATES – EPA, United States Environmental Protection Agency 2004. Users' guide and background technical document for USEPA region 9's preliminary remediation goals (PRG) table, PRG 2004 Table. <http://www.epa.gov/region09/waste/sfund/prg/index.html>.