MONICA MARIA BASTOS PAOLIELLO

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado, apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Saúde Coletiva da Faculdade de Ciências Médicas da UNICAMP, para obtenção do Título de Doutor em Saúde Coletiva.

Campinas, 18 de Abril de 200298.

Prof. Dr. Eduardo Mello de Capitani
Orientador

EXPOSIÇÃO HUMANA AO CHUMBO EM ÁREAS DE MINERAÇÃO, VALE DO RIBEIRA, BRASIL

200106050

CAMPINAS

2002

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

MONICA MARIA BASTOS PAOLIELLO

EXPOSIÇÃO HUMANA AO CHUMBO EM ÁREAS DE MINERAÇÃO, VALE DO RIBEIRA, BRASIL

Tese de Doutorado apresentada à Pós-Graduação da Faculdade de Ciências Médicas da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Saúde Coletiva.

Orientador: ***Prof. Dr. EDUARDO MELLO DE CAPITANI***

CAMPINAS

2002

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE BC
Nº CHAMADA T/UNICAMP
P196e
V ____ EX ____
TOMBO BC/ 52355
PROC. 124/03
C ☐ D ☒
PREÇO R$ 11,00
DATA ____
Nº CPD ____

CM00179779-2

BIB ID 279892

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA FACULDADE DE CIÊNCIAS MÉDICAS UNICAMP

Paoliello, Mônica Maria Bastos

P196e Exposição humana ao chumbo em áreas de mineração , Vale do Ribeira, Brasil / Mônica Maria Bastos Paoliello. Campinas, SP : [s.n.], 2002.

Orientador : Eduardo Mello de Capitani

Tese (Doutorado) Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Ciências Médicas.

1. Chumbo. 2. Cádmio. 3. Crianças e adultos. 4. Epidemiologia. 5. Mineração. 6. Saúde ambiental. I. Eduardo Mello de Capitani. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Ciências Médicas. III. Título.

Banca examinadora da tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Mello de Capitani

Membros:

1. **Prof. Dr. Eduardo Mello de Capitani**
2. **Profa. Dra. Nilda Alicia Gallego Gandara de Fernícola**
3. **Profa. Dra. Maria Elisa Pereira Bastos de Siqueira**
4. **Prof. Dr. Paulo Roberto Gutierrez**
5. **Prof. Dr. Djalma de Carvalho Moreira Filho**

Curso de pós-graduação em Saúde Coletiva da Faculdade de Ciências Médicas da Universidade Estadual de Campinas.

Data: 18/04/2002

DEDICATÓRIA

à minha família querida que sempre me incentiva, ***Helinho, Manuela e João Vitor****, por tantas vezes privados da minha presença; aos meus pais* ***Victor e Irene****, que me apóiam incondicionalmente; a* ***Deus,*** *razão do meu viver*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo De Capitani, por ter estado sempre presente me apoiando e estimulando, e pela sua amizade;

A todos os colegas do Departamento de Patologia Aplicada, Legislação e Deontologia por terem viabilizado minha participação no programa de pós-graduação;

Às colegas da disciplina de Toxicologia, Conceição, Leda e Maria Inês, pela paciência em me substituírem nas aulas durante minha ausência;

Ao Núcleo de Estudos em Saúde Coletiva (NESCO), na pessoa do prof. Dr. Darli Antônio Soares, pelo importante apoio durante a fase da coleta de dados;

Aos funcionários do setor de Toxicologia do Laboratório de Análises Clínicas do Hospital Universitário Regional do Norte do Paraná, Lúcia, Cláudia e Adolfo, por todo o incentivo;

À Dra. Alice Sakuma, companheira e amiga, pelas valiosas sugestões ao texto e auxílio na realização das análises toxicológicas;

À prof.a. Dra. Tiemi Matsuo, pelo apoio e colaboração inestimável na análise estatística e sugestões ao texto;

À Dra. Fernanda Cunha, pelo companheirismo e amizade durante as inúmeras viagens ao Vale do Ribeira;

À prof.a Dra. Fátima Pedrozo, pelas revisões de alguns textos e pela amizade;

À prof.a. Conceição Turini, companheira e amiga, com quem tenho dividido os anseios e conquistas da minha vida profissional;

À prof.a. Dra. Alice Chasin e sua família, pelo sempre carinhoso acolhimento em sua casa;

À colega de curso Alice Telles, por estar sempre pronta para ouvir e, apesar da distância física, sempre se faz presente;

Aos meus tios Maria Tereza e Waldir, por terem me apoiado, me acolhendo carinhosamente por tantas vezes em sua casa;

Aos meus irmãos, Cristiana e Mário Augusto, que me escutam no meu silêncio;

Meu agradecimento especial aos companheiros de Apiaí, Ribeira, Adrianópolis, Iporanga e Cerro Azul por terem nos apoiado, sem o qual não seria possível a realização desse trabalho: Edson Orlando Silva, Ana Maria de Oliveira, Márcia A. Belém Moraes, Rubens Batista da Silva (in memoriam), Maria de Lourdes S. Lisboa, Janete Bukner; aos secretários de saúde Marcelo, Adriano e Sandra; aos diretores de escolas Maria José (Zezé), Célia, Joel, Dalva, Débora, Terezinha, Josicleide, Shirley; aos voluntários Zacarias, Luzardo, Djanira, Carlos (de Adrianópolis), Carlos (de Ribeira), Sebastião; às auxiliares de enfermagem Jô, Cidinha, Aninha; e a todas as crianças, seus pais e adultos voluntários pela participação.

O maior perigo para muitos de nós não é que nossas metas sejam muito altas e as percamos, mas que sejam muito baixas e as consigamos.

Michelângelo

SUMÁRIO

	Pág
RESUMO	*xxxvii*
ABSTRACT	*xli*
1. INTRODUÇÃO	45
1.1. História	47
1.2. Identificação do metal e seus compostos	50
1.2.1. Sinônimos e nomes comerciais	50
1.2.2. Identificadores	50
1.2.3. Aspecto e forma	51
1.2.4. Propriedades físico-químicas	51
1.3. Ocorrência, uso e fontes de exposição	53
1.3.1. Ciclo e ocorrência na natureza	53
1.3.2. Produção, importação e exportação	56
1.3.3. Principais usos e aplicações	59
• Baterias de chumbo-ácido	63
1.3.4. Fontes de contaminação ambiental	66
1.3.5. Contaminação ambiental	67

1.3.5.1. Ar..... 67

• Uso da gasolina aditivada com chumbo..... 69

1.3.5.2. Água e sedimentos..... 72

1.3.5.3. Solo..... 76

1.4. Transporte, distribuição e transformação no meio ambiente..... 77

1.4.1. Transporte ambiental e distribuição..... 77

1.4.1.1. Ar..... 77

1.4.1.2. Água e sedimento..... 78

1.4.1.3. Solo..... 79

1.4.1.4. Efluentes e lodo de esgoto..... 80

1.4.2. Bioacumulação..... 81

1.4.2.1. Microrganismos..... 81

1.4.2.2. Plantas e animais aquáticos..... 82

1.4.2.3. Plantas e animais terrestres..... 84

1.4.3. Riscos ao meio ambiente e acidentes relatados..... 86

1.5. Padrões de contaminação ambiental e de exposição humana..... 88

1.5.1. Exposição ambiental..... 88

1.5.1.1. Ar..... 88

1.5.1.2. Solo e água..... 89

1.5.2. Exposição ocupacional..... 93

1.5.3. Exposição da população geral..... 99

1.5.3.1. Alimentos e bebidas..... 99

1.5.3.2. Água para consumo..... 104

1.5.3.3. Outras exposições..... 106

1.5.4. Ingresso corpóreo humano total..... 108

1.5.4.1. Níveis de chumbo em sangue de várias populações..... 108

- Crianças..... 110
- Adultos..... 113

1.6. Síndrome tóxica..... 116

1.6.1. Mortalidade..... 116

1.6.2. Efeitos sistêmicos..... 119

1.6.2.1. Efeitos cardiovasculares..... 119

1.6.2.2. Efeitos gastrintestinais..... 120

1.6.2.3. Efeitos hematológicos..... 121

1.6.2.4. Efeito renais..... 122

1.6.3. Efeitos endócrinos..... 123

1.6.4. Efeitos neurológicos..... 124

1.6.5. Efeitos imunológicos..... 125

1.6.6. Efeitos reprodutivos..... 127

1.6.7. Efeitos carcinogênicos..... 128

1.7. Toxicocinética..... 128

1.7.1. Absorção..... 128

1.7.1.1. Pulmonar..... 129

1.7.1.2. Oral..... 129

1.7.1.3. Cutânea..... 130

1.7.2. Distribuição..... 130

1.7.3. Eliminação..... 131

1.8. Toxicodinâmica..... 133

1.9. Monitorização biológica da exposição..... 134

1.9.1. Biomarcadores de exposição..... 136

1.9.2. Biomarcadores de efeito..... 137

1.9.3. Biomarcadores de susceptibilidade..... 142

1.10. Avaliação dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente..... 143

1.11. Metodologia analítica..... 145

1.12. Gestão de resíduos..... 146

2. JUSTIFICATIVA DO ESTUDO 149

3. OBJETIVOS..... 155

4. MATERIAIS E MÉTODOS..... 159

4.1. População estudada..... 161

4.2. Critérios de exclusão..... 162

4.3. Coleta de amostras e dados..... 163

4.4. Análise das amostras..... 165

4.5. Análise estatística..... 166

5. RESULTADOS..... 169

5.1. Crianças..... 171

5.2. Adultos..... 177

6. DISCUSSÃO..... 189

6.1. Crianças..... 191

6.2. Adultos..... 196

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS..... 205

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 209

9. ANEXO..... 235

LISTA DE TABELAS

Pág

TABELA 1 : Identificadores e propriedades físico-químicas do chumbo e de alguns sais..... 52

TABELA 2 : Concentrações de chumbo em águas subterrâneas de várias origens 54

TABELA 3 : Faixas de concentrações de chumbo consideradas aceitáveis em águas subterrâneas..... 54

TABELA 4 : Concentrações de chumbo dissolvido em rios não contaminados..... 55

TABELA 5 : Concentrações de chumbo (p*M*) em águas de oceanos..... 55

TABELA 6 : Produção mundial de chumbo em mineração e reservas (10^3t)..... 57

TABELA 7 : Produção mundial de chumbo primário e secundário por países (10^3t), no período de 1995 a 1999..... 58

TABELA 8 : Consumo mundial de chumbo, por continentes (10^3t), no período de 1997 a 2000..... 59

TABELA 9 : Reações durante a fundição do chumbo e exposição ocupacional..... 60

TABELA 10 : Produção anual estimada de baterias de chumbo-ácido para automóveis..... 65

TABELA 11 : Usos de baterias de chumbo-ácido (% do mercado global), 1995..... 65

TABELA 12 : Emissão mundial de chumbo para a atmosfera, proveniente de variadas fontes, em 1983..... 68

TABELA 13 : Alguns países que eliminaram o uso do chumbo na gasolina e ano desta resolução..... 69

TABELA 14 : Estimativa da emissão americana de chumbo (10^3t/ano) na atmosfera, 1979-1989..... 70

TABELA 15 : Emissão mundial de chumbo para o ambiente aquático, proveniente de variadas fontes..... 73

TABELA 16 : Emissão mundial de chumbo para o solo, proveniente de variadas fontes, em 1983..... 77

TABELA 17 : Incrementos potenciais na concentração de metais em solo pelo uso de lodo de esgoto na agricultura..... 81

TABELA 18 : Concentrações de metais (mg/kg) em culturas desenvolvidas em solos contaminados com poeira de uma fundição de zinco e chumbo, Estados Unidos..... 85

TABELA 19 : Acidentes relatados no mundo com os compostos do chumbo, a partir de 1980..... 87

TABELA 20 : Padrões de chumbo para o solo de áreas residenciais..... 90

TABELA 21 : Níveis de chumbo em solo obtidos em áreas de mineração, em diversos países..... 92

TABELA 22 : Concentrações máximas permitidas de chumbo em lodo de esgoto utilizado na agricultura, de acordo com diversos países..... 93

TABELA 23 : Alguns tipos de indústrias e ocupações associadas com altos níveis de chumbo em sangue (μg/dL) 95

TABELA 24 : Limites de exposição para o chumbo na atmosfera do ambiente de trabalho, de acordo com várias instituições..... 96

TABELA 25 : Limites de chumbo no ar (mg/m^3) para exposição ocupacional, em vários países..... 97

TABELA 26 : Limites de chumbo no sangue (µg/dL) para a exposição ocupacional, em vários países..... 98

TABELA 27 : Contribuição dos alimentos nos níveis de chumbo na dieta de alguns países..... 100

TABELA 28 : Níveis representativos de chumbo em alimentos..... 101

TABELA 29 : Concentrações de metais (mg/kg), em partes comestíveis de culturas crescidas em solos não tratados, Estados Unidos..... 102

TABELA 30 : Teores de chumbo em vinhos de mesa comercializados nos Estados Unidos..... 103

TABELA 31 : Valores recomendados de chumbo na água para consumo..... 105

TABELA 32 : Fontes de exposição ao chumbo em cosméticos e medicamentos tradicionais..... 107

TABELA 33 : Concentrações de chumbo em cigarros comercializados no México 108

TABELA 34 : Ingresso médio diário de chumbo em americanos, de acordo com a faixa etária e o sexo, no período de 1980 a 1990..... 109

TABELA 35 : Níveis de chumbo em materiais biológicos, de acordo com várias agências regulamentadoras..... 109

TABELA 36 : Níveis de plumbemia (µg/dL) em crianças de áreas urbanas de diferentes países..... 111

TABELA 37 : Níveis médios de plumbemia (µg/dL) em crianças residentes no entorno de fontes de emissão de chumbo..... 112

TABELA 38 : Níveis de chumbo no sangue (μg/dL) em crianças residentes no entorno de áreas de mineração..... 113

TABELA 39 : Valores de referência para chumbo em sangue (μg/dL), na população adulta de várias localidades..... 114

TABELA 40 : Médias geométricas de chumbo em sangue na população dos Estados Unidos acima de 1 ano, por categoria de idade, no período de 1988-1991..... 115

TABELA 41 : Efeitos à saúde associados com a exposição ao chumbo e dose interna do metal..... 117

TABELA 42 : Efeitos imunomodulantes do chumbo e compostos em humanos, na exposição ocupacional e/ou ambiental..... 126

TABELA 43 : Estimativa de chumbo (μg/dia) absorvido por crianças, provenientes de várias fontes, assumindo diferentes quantidades de poeira ingerida..... 144

TABELA 44 : Principais métodos adotados para a análise de chumbo em diferentes matrizes..... 145

TABELA 45 : Principais métodos adotados para a análise de chumbo em alguns alimentos..... 146

TABELA 46 : Comparação entre os níveis de chumbo no sangue em crianças expostas e não expostas ao metal, em antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil..... 172

TABELA 47 : Porcentagem de crianças por grupos de níveis de chumbo em sangue, em antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil..... 172

TABELA 48 : Efeitos de algumas variáveis nos níveis de chumbo no sangue de crianças (n=295), em antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil..... 175

TABELA 49 : Níveis de chumbo no sangue de crianças (n=286) e variáveis estudadas na análise de regressão logística..... 176

TABELA 50 : Comparação entre os níveis de chumbo no sangue da população adulta exposta e não exposta ao metal, em antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil..... 178

TABELA 51 : Efeito da idade nos níveis de chumbo no sangue de adultos (n=310), em antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil 180

TABELA 52 : Níveis médios de chumbo no sangue em mulheres, de acordo com a idade, em antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil..... 180

TABELA 53 : Efeito de algumas variáveis nas concentrações de chumbo no sangue de adultos, em antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil..... 182

TABELA 54 : Efeito do tabagismo e anos maço nos níveis de chumbo no sangue de adultos, em antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil..... 185

TABELA 55 : Efeito do trabalho anterior em minas e refinaria de chumbo, nas concentrações de chumbo no sangue de adultos, em antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil..... 186

TABELA 56 : Medianas dos níveis de hematócrito e hemoglobina de acordo com o sexo, na população adulta de antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil..... 186

TABELA 57 : Efeito da moradia anterior na vila operária da refinaria de chumbo nos níveis de plumbemia de adultos, em antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil..... 187

LISTA DE FIGURAS

		Pág
FIGURA 1 :	Produção de minério de chumbo por continentes – 1997 a 2000...	56
FIGURA 2 :	Produção de chumbo metálico por continentes – 1997 a 2000.....	57
FIGURA 3 :	Usos do chumbo.....	63
FIGURA 4 :	Toxicocinética do chumbo no organismo humano.....	132
FIGURA 5 :	Biomarcadores de exposição, efeito e susceptibilidade em trabalhadores expostos a substâncias químicas.....	135
FIGURA 6 :	Bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape.....	153
FIGURA 7 :	Principais Municípios do Rio Ribeira e localização das minas.....	163
FIGURA 8 :	Box plot para o chumbo no sangue (μg/dL) em crianças não expostas e expostas.....	173
FIGURA 9 :	Box plot para o chumbo no sangue (μg/dL) em adultos não expostos e expostos.....	179

RESUMO

A exploração de chumbo e prata no Vale do Ribeira (extremo sul do Estado de São Paulo e leste do Estado do Paraná) iniciou-se no começo do século XX. Por mais de cinqüenta anos, uma refinaria de chumbo esteve em atividades na região. Embora atualmente a exploração das minas e o funcionamento da refinaria estejam encerrados, muitos ex-trabalhadores e suas famílias ainda vivem na região. O objetivo do presente estudo foi avaliar a exposição de crianças e adultos ao chumbo e cádmio, onde uma contaminação ambiental residual da atividade industrial e da exploração das minas ainda existe. Foram obtidas amostras de sangue de 334 crianças entre 7 e 14 anos e 350 adultos entre 15 e 70 anos, residentes em áreas próximas às minas e refinaria, além de um grupo controle (população não exposta) do Vale do Ribeira. Foram obtidas informações através de um questionário sobre algumas variáveis que pudessem ter relação com os níveis dos metais a serem encontrados. As concentrações de chumbo e cádmio em sangue foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite e corretor de fundo com efeito Zeeman. Os níveis de cádmio em sangue encontrados foram baixos, sendo que a maior parte foi inferior ao limite de quantificação estabelecido (0.5 μg/dL). As medianas das concentrações de chumbo em sangue obtidas em crianças e adultos residentes próximo à refinaria de chumbo foram iguais a 11,25 e 8,80 μg/dL, enquanto que as medianas da população de áreas de mineração distantes da refinaria foram 4,40 e 2,80 μg/dL, respectivamente. A população infantil e adulta não exposta apresentaram medianas iguais a 1,80μg/dL, que diferiu significativamente das outras áreas estudadas. Análise de regressão logística foi conduzida para avaliar a contribuição independente de algumas variáveis nas concentrações de chumbo em sangue. As seguintes variáveis foram associadas com elevados níveis de chumbo em sangue em crianças: área residencial próxima à refinaria (razão de chances ajustadas (OR) igual a 10,38, intervalo de confiança (IC) igual a 4,86-23,25); ocupação paterna com exposição ao chumbo (OR= 4,07, IC= 1,82-9,24) e sexo masculino (OR=2,60, IC=1,24-5,62). Com relação aos adultos, a associação com os níveis de plumbemia ocorreu com as seguintes variáveis: área de residência próxima à refinaria de chumbo, sexo masculino, tabagismo, consumo regular de bebidas alcoólicas, idade e ocupação passada com exposição ao chumbo.

ABSTRACT

During the last fifty years the Ribeira river valley, in the southern part of the state of São Paulo and east of state of Paraná, Brazil, had been under the influence of the full activity of a huge lead refinery and mine working by the side of the river. The plant completely stopped all kind of industrial activities at the end of 1995, and part of the worker population and their families still remain living nearby in small communities. The objective of the study was to assess the exposure of children and adults to lead and cadmium in theses areas, where residual environmental contamination from the past industrial activity still exists. Blood samples of 334 children aged 7 to 14, and 350 adults aged 15 to 70, residing in rural and urban areas around the mine and the refinery, were collected. A questionnaire was given in order to gather information on food habits, leisure activities, current and former residential places, father's past employment (children), occupational activities (adults), among other variables. Blood lead and cadmium concentrations were analysed by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS) using Zeeman background correction. Cadmium values obtained in this population were mostly below established quantification limit (0.5 μg/dl). The median of blood lead level (BLL) obtained in children and adults living close to the lead refinery was 11.25 μg/dL and 8,80 μg/dL , and the median in other mining regions far from the refinery was 4.4 μg/dL and 2,80 μg/dL, respectively. Logistic regression analysis was conducted to examine the independent contribution of selected variables in predicting BLL in these children. The following variables showed significant association with high BLL: residential area close to the lead refinery [Odds Ratio (OR) = 10.38 (95% Confidence Interval (CI) = 4.86-23.25)]; former father's occupational lead exposure [OR = 4.07 (95% CI = 1.82-9.24)], and male gender [OR = 2.60 (95% CI = 1.24-5.62)]. Residential area close to the lead refinery, male gender, age, smoking and alcohol consumption were positively associated with blood lead level in adults.

1. INTRODUÇÃO

1.1 HISTÓRIA

Embora a poluição atmosférica seja freqüentemente relatada como um produto do desenvolvimento da tecnologia moderna, a poluição ambiental causada por metais pesados começou com a domesticação do fogo. Nas cavernas, durante a queima da lenha e a deposição de pequenas quantidades de traços de metais nesse ambiente, seus níveis foram alterados. Com a descoberta da mineração e das técnicas de manuseio dos metais na era antiga, estava formado o elo estreito entre poluição de metais e história da humanidade. Nessa época, a mineração e o comércio de minérios foram elementos chaves da economia e as técnicas de recuperação de metais constituíram um avanço tecnológico importante para as culturas antigas. Para manter o alto padrão de vida durante o Império Romano, estima-se que entre 80.000 e 100.000 toneladas métricas por ano de chumbo tenham sido requeridas (NRIAGU, 1996). O chumbo era usado na construção de aquedutos, na manufatura de taças e vários utensílios de cozinha. A adição do óxido de chumbo ao vinho, como forma de corrigir a acidez, era hábito muito difundido na época e até mesmo apreciado pelo caráter adocicado dado a bebida. Esse costume dos vinhateiros romanos manteve-se durante séculos nas áreas européias ocupadas pelo império, atravessando a idade média até os tempos mais recentes, sendo a causa de diversas epidemias de intoxicação por chumbo em localidades européias. Através de dados toxicológicos obtidos de análises em achados arqueológicos, GILFILLAN (1965) num artigo hoje considerado clássico sobre a queda do império romano, chega a propor que o império foi desorganizando-se ao longo dos anos devido ao elevado grau de intoxicação por chumbo de seus estadistas e próceres administrativos. Relata também o autor a influência negativa do chumbo na progênie, explicando assim, a decadência de um império que parecia eterno.

Emissões de metais para a atmosfera durante fundições foram sérias o suficiente para chamar a atenção de um número de autores antigos, que possivelmente foram os responsáveis pela interdição das atividades de mineração na Itália e algumas cidades próximas. Embora muitas minas antigas na Europa central tenham sido reabertas no início do século XI, foi durante o século XVI que houve a influência drástica das fundições e instalações industriais na emissão de metais. A revolução industrial trouxe uma acentuação sem precedentes na intensidade dessas emissões tanto em massa absoluta,

quanto no número e tipo de compostos metálicos liberados para o ambiente (NRIAGU, 1996).

Atualmente, com a evolução progressiva dos métodos de análises, vários estudos têm confirmado a poluição ambiental pelo chumbo nas civilizações antigas. Registros da poluição atmosférica do metal têm sido preservados em vários tipos de depósitos naturais, como calotas polares e sedimentos aquáticos. Devido às taxas de acumulação serem rápidas, depósitos de gelo freqüentemente fornecem registros mais detalhados da poluição da era paleolítica. Estudos realizados através de perfis dos níveis de chumbo em camadas de gelo na Groelândia demonstraram que os teores do metal estiveram cerca de quatro vezes acima dos níveis originais, entre os anos 500 a.C. e 300 d.C., apontando para uma poluição difundida no hemisfério Norte pelas emissões das minas e fundições da era romana. As concentrações de chumbo voltaram aos níveis originais depois do declínio do Império Romano, mas elevaram-se de maneira constante com a mineração ressurgida na Europa (NRIAGU, 1996). Outros autores, também analisando a deposição de chumbo no gelo do Ártico, revelaram um aumento de 400 vezes do metal entre o período pré-histórico e meados dos anos 60 (HONG et al., 1994, apud BUDD et al., 2000). Essas conclusões são confirmadas por dados similares derivados de estudos obtidos em sedimentos de lagos europeus. Desde 1970, um decréscimo acentuado no teor de chumbo na neve do Ártico tem sido documentado, podendo ser atribuído à diminuição do chumbo na gasolina na América do Norte e Europa (NIAGRU, 1996).

Com relação à história da clínica da intoxicação por chumbo, provavelmente o primeiro médico a relacionar quadro de cólica abdominal grave em trabalhador de minas do metal foi Hipócrates, em 370 a.C. Mais de mil anos depois, Avicena recomenda tratamento purgativo em quadros clínicos de cólica possivelmente causados por exposição a chumbo (AUB et al., 1925).

No primeiro século DC, Plínio, autor romano da primeira enciclopédia, relatou os efeitos tóxicos do chumbo (MARKOWITZ, 2000).

Através de Paracelsus, médico suíço que viveu entre 1493 e 1541, houve a distinção entre os efeitos tóxicos agudos e crônicos da exposição a metais. Descrições mais pormenorizadas e estudos mais sistematizados sobre intoxicação por chumbo iniciaram-se

em 1656 com Stockhusen, seguido por Huxham em 1745, Tronchin em 1757, Luzuriaga, na Espanha, em 1796 e Grisolle na França, em 1836 (AUB et al., 1925). No entanto, nenhum desses estudos e descrições suplantaram o livro de Tanquerel des Planches, escrito na França em 1839, que descreveu minuciosamente a clínica da intoxicação por chumbo baseada em cerca de 1200 casos observados, incluindo discussão aprofundada sobre a neuropatia periférica pelo chumbo (AUB et al., 1925; BERITIC, 1989).

AUB et al. (1925) realizaram revisão extensa sobre o assunto abrangendo problemas sobre química e métodos de análise, toxicocinética e toxicodinâmica, achados anatomopatológicos, fisiológicos e clínicos, além de discutirem princípios e métodos de tratamento da intoxicação por chumbo. Alice Hamilton, citada através de artigo de AUB et al. (1925), apresentou pela primeira vez dados sobre prevalência da intoxicação por chumbo no setor industrial norte americano, descrevendo inúmeras ocupações relacionadas e atentando de forma enfática para a existência de uma população trabalhadora exposta em condições de risco não controlado.

Com o objetivo de avaliar a pesquisa da intoxicação por chumbo no campo das doenças ocupacionais, ALESSIO et al. (2000) analisaram a produção científica de 100 anos da revista italiana "La Medicina Del Lavoro", desde 1901, seu primeiro ano de publicação. Dois aspectos da intoxicação profissional por chumbo foram particularmente interessantes nessa revisão: o tratamento, que inicialmente foi empírico, e o uso das análises laboratoriais que, na década de 20, avaliavam apenas a exposição. A partir da década de 60, a evolução das análises permitiu seu uso para propósitos de prevenção.

No Brasil, estudos sobre intoxicação por chumbo fazem parte da história da medicina baiana, com inúmeras teses defendidas na Faculdade de Medicina da Bahia, descrevendo quadros clínicos em indivíduos expostos ocupacionais e trabalhos sobre contaminação de água potável veiculada em canos de chumbo no início do século passado. SPÍNOLA et al. (1980) revisaram alguns trabalhos marcantes na literatura científica brasileira sobre o assunto.

1.2. IDENTIFICAÇÃO DO METAL E SEUS COMPOSTOS

1.2.1. Sinônimos e nomes comerciais

- C.I. 77575
- Metal de chumbo
- Plumbum (latim)
- Metal de pigmento
- Olow (Polonês)
- Lasca de chumbo

1.2.2. Identificadores

- Nome químico: chumbo
- Fórmula molecular: Pb
- Massa molecular: 207,19
- Número CAS: 7439-92-1
- NIOSH RTECS: Of7525000
- OHM/TADS: 7216776
- DOT: NA 1794 ORM-C
- HSDB: 231

1.2.3. Aspecto e forma

O chumbo é um metal cinza-azulado, sem odor, maleável, sensível ao ar. Pertence ao grupo IVB da tabela periódica. Possui 4 isótopos de ocorrência natural, com as seguintes abundâncias: ^{204}Pb (1,4%); ^{206}Pb (24,1%); ^{207}Pb (22,1%) e ^{208}Pb (52,4%) (IUPAC,1998), entretanto, as razões isotópicas para as várias fontes minerais pode diferir.

Apesar do chumbo ter quatro elétrons em sua camada de valência, somente dois se ionizam rapidamente. Nos compostos inorgânicos apresenta os estados de oxidação +2 e +4, sendo que o +2 ocorre prevalentemente (WHO, 1995).

O chumbo tetraetila e tetrametila são exemplos importantes de compostos orgânicos sintetizados industrialmente em que o metal aparece ligado ao carbono. Eles são usados como aditivos em combustíveis, sendo, portanto, fontes de contaminação ambiental. Ambos são líquidos incolores. A volatilidade desses compostos é mais baixa do que a maior parte dos aditivos de combustíveis. O ponto de ebulição do chumbo tetrametila é 110°C e o chumbo tetraetila é 200°C, enquanto que para a maioria dos hidrocarbonetos da gasolina, a faixa varia entre 20 a 200°C. A evaporação da gasolina tende a concentrar o chumbo tetraetila e tetrametila no líquido residual (WHO, 1989).

1.2.4. Propriedades físico-químicas

As principais propriedades físico-químicas do chumbo e de alguns de seus sais estão descritas na Tabela 1.

TABELA 1. Identificadores e propriedades físico-químicas do chumbo e de alguns de seus sais

Identificador e propriedade físico-químicas	Chumbo	Acetato de chumbo	Carbonato de chumbo	Sulfato de chumbo	Sulfeto de chumbo	Monóxido de chumbo	Dióxido de chumbo	Chumbo tetraetila
CAS	7439-92-1	301-04-2	598-63-0	7446-14-2	1314-87-0	1317-36-8	1309-60-0	78-00-2
Sinônimos	Metal de chumbo, lasca de chumbo, CI[a] 77575	diacetato de chumbo, acetato plumboso, sal de saturno, açúcar de chumbo, acetato de chumbo neutro, acetato dibásico de chumbo	cerusita, ácido carbônico, carbonato de chumbo II	anglesita, chumbo branco, sulfato de chumbo II, leite branco, CI77630	galena, monosulfeto de chumbo, sulfeto plumboso, sulfeto de chumbo II	litargírio, monóxido de chumbo, óxido de chumbo II, óxido plumboso, CI77577	*Plattnerite*, CI 77580, ácido plúmbico, chumbo marrom, óxido de chumbo marrom, peróxido de chumbo (DOT), superóxido de chumbo	*TEL, lead tetraethide, tetraethylplumbane*
NIOSH RTECS	OF7525000	AI5250000		OG4375000	OG4550000	OG1750000	OG0700000	TP4550000
DOT	NA 1794 ORM-C	UN 1616		UN 1794	NA 2291	UN 1479	UN 1872	NA 1649; IMO 6.1
Formula molecular	Pb	$PbC_4H_6O_4$	$PbCO_3$	$PbSO_4$	PbS	PbO	PbO_2	$C_8H_{20}Pb$
Peso molecular	207,19	325,28	267,20	303,25	239,25	223,19	239,19	323,45
Ponto de ebulição (°C)	1740				1281 (sublima-se)	1470		200; 227,7 (decompõe-se)
Ponto de fusão (°C)	327,502	280	315 (decompõe-se)	1170	1114	888	290 (decompõe-se)	-130°C
Pressão de vapor	1,77 mmHg a 1000°C; 10 mmHg a 1162°C; 100 mmHg a 1421°C 400mmHg a 1630				10 mmHg a 975°C (sólido)	10 mmHg a 1085°C		0,2 mmHg a 20°C
Reatividade	Pode reagir vigorosamente com materiais oxidantes. Violentas reações com NH_4NO_3, ClF_3, H_2O_2, NaN_3, Na_2C_2 e Zr. Reage com ácido nítrico concentrado, ácido clorídrico concentrado e ácido sulfúrico.	É incompatível com ácidos, sulfatos solúveis, citratos, cloretos, carbonatos, álcalis, tanino, fosfatos, resorcinol, ácido salicílico, fenol, hidrato de cloral, sulfitos. É reativo a alta temperatura e pressão. Explode quando em contato com $KBrO_3$.					Incompatível com carboneto de alumínio, sulfeto de bário, hidroxilamina, molibdênio, fenilhidrazina e fósforo.	
Solubilidade em água fria (g/L)	Insolúvel	443	0,0011	Levemente solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	0,29mg/L a 25°C

[a]CI – nome de registro comercial –

FONTES: ATSDR, 1999; NTP, 2001; WHO, 1995

1.3. OCORRÊNCIA, USO E FONTES DE EXPOSIÇÃO

1.3.1. Ciclo e ocorrência na natureza

O Pb é um elemento de ocorrência natural, encontrado com relativa abundância na crosta terrestre, quase sempre como sulfeto de chumbo (galena), e em todos os compartimentos da biosfera em diversas formas químicas (ATSDR, 1999). Apresenta uma concentração média entre 10 e 20 mg/Kg. As principais fontes naturais de chumbo são emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e névoas aquáticas. Uma pequena quantidade de chumbo radioisotópico (^{207}Pb) é derivado do decaimento do gás radônio, lançado por fontes geológicas. As maiores fontes geológicas de chumbo são as rochas ígneas e metamórficas (WHO, 1995).

Estima-se que as taxas de emissão natural do chumbo sejam da ordem de 19.000 toneladas por ano (NRIAGU, PACINA, 1988, apud WHO, 1995), com fontes vulcânicas sendo responsáveis por 6.400 toneladas por ano (WHO, 1995).

O teor de chumbo no solo é muito influenciado por atividades antropogênicas e pelo transporte do metal através do ar, oriundo de várias fontes. Tanto a deposição seca quanto a úmida são importantes vias de contaminação (WHO, 1995).

Os níveis naturalmente presentes de chumbo no solo se encontram no intervalo de 10-70 mg/Kg (GLOBAL ENVIRONMENTAL MONITORING SYSTEM, 1985 apud WHO, 1995). Resultados semelhantes têm sido obtidos em estudos sobre fontes móveis de contaminação realizados em solos distantes de 50 a 100 m de rodovias públicas, onde os níveis de chumbo encontrados geralmente estão abaixo de 40 mg/Kg. THORNTON (1995) refere que na Grã- Bretanha foram observadas concentrações de chumbo no solo na faixa de 10-150 ppm.

FLEGAL et al. (1987) apud WHO (1995) estimaram em cerca de 0,02 µg/L a concentração natural de chumbo em águas superficiais. ALLARD (1995) apresenta níveis de chumbo encontrados em águas subterrâneas por diferentes autores, que variam consideravelmente, indicando possivelmente uma relação com a composição do solo e da rocha inalterada (Tabela 2). Na Tabela 3, o mesmo autor sugere valores aceitáveis intervalos de concentrações naturais de chumbo em águas subterrâneas, obtidos por compilação de fontes.

TABELA 2. Concentrações de chumbo em águas subterrâneas de várias origens

Concentração (µg/L)	Referência
0,1-1	LODEMANN, BUKENBERGER, 1993
5-124	BRINKMANN, 1974
<10	MATTHESS,1974
1,5	FÖRSTNER, MÜLLER, 1975
0,06-1,20	BOWEN, 1979
5,1-6,3	MAYER et al., 1980
0,3-3,0	CRERAR et al., 1981
<10	AASTRUP et al., 1982
0,05-0,5	BORG, 1984
<0,1-1,4	AASTRUP, Ek, 1987
<0,1	NORDBERG, 1988
0,02-0,3	LEDIN, et al., 1989

FONTE: ALLARD, 1995, modificado

TABELA 3. Faixas de concentrações de chumbo consideradas aceitáveis em águas subterrâneas (µg/L)

MÍNIMA (5° percentil)	16° percentil	MEDIANA	84° percentil	MÁXIMA (95° percentil)	FONTE	REFERÊNCIA
0,06		0,5		20	6[a]	BOWEN, 1979
0,005	0,02	0,08	0,3	1	131[b]	LEDIN et al., 1989

[a]número de fontes; [b]número de amostras obtidas em 126 localidades

FONTE: ALLARD, 1995 (modificado)

A Tabela 4 apresenta concentrações de chumbo obtidas em rios considerados não contaminados, de diversas partes do mundo.

Os níveis de chumbo em oceanos são muito baixos, não sendo afetados diretamente por fontes significativas de emissão do metal (WHO,1995). As concentrações de chumbo no oceano Pacífico Norte são inferiores às concentrações no Atlântico Norte (DONAT, BRULAND, 1995), conforme demonstra a Tabela 5.

TABELA 4. Concentrações de chumbo dissolvido em rios não contaminados

Sistema	Concentração (ng/L)	Referência
Correntes montanhosas, Califórnia	1-24	EREL et al., 1991
Manuherikia River, Nova Zelândia	20-30	AHLERS et al., 1991
Valor de fundo	200	SALOMONS, FÖRSTNER, 1984
Média mundial	1.000	MARTIN, MEYBECK, 1979

FONTE: HART, HINES, 1995, modificado

TABELA 5. Concentrações de chumbo (p*M*) em águas de oceanos

Oceano	Águas superficiais	Águas profundas
Pacífico Norte	14-50	3-6
Atlântico Norte	100-150	20

p*M* = picomolar

FONTE: DONAT, BRULAND, 1995

O chumbo ocorre naturalmente em plantas e resulta de processos de captação e incorporação. Existe uma relação positiva linear entre as concentrações de chumbo nas plantas e no solo (WHO, 1995), sendo que o metal afeta as plantas em locais onde suas concentrações ambientais são muito elevadas (WHO, 1989). Assim como em outros

compartimentos ambientais, a medida dos níveis originais do chumbo em plantas é dificultada pela contaminação generalizada dos diferentes biomas terrestres através de séculos de usos do metal, dentre os quais se inclui a aplicação direta de agentes químicos contendo chumbo na agricultura e o emprego de fertilizantes contaminados pelo metal .

1.3.2. Produção, importação, exportação

De acordo com as estimativas do *International Lead Zinc Study Group* - ILZSG (2001), a produção mundial de chumbo, em metal contido, atingiu no ano de 2000 um total de 2,936 milhões de toneladas, sendo o continente americano o maior produtor. A produção mundial de chumbo metálico alcançou 6,63 milhões de toneladas no ano de 2000, sendo a América e a Ásia os maiores produtores. As Figuras 1 e 2 ilustram a produção do minério de chumbo em mineração e a produção de chumbo metálico no período de 1997-2000, por continentes.

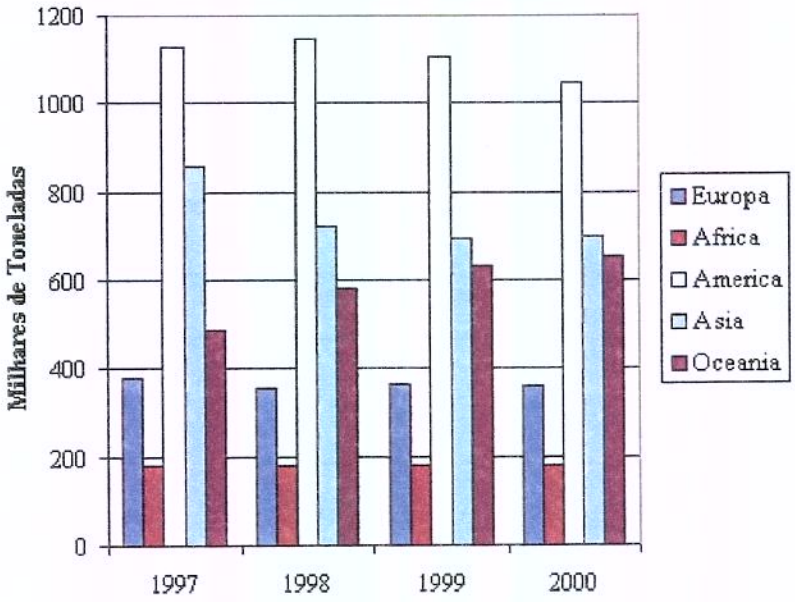

FIGURA 1. Produção de Minério de Chumbo por Continentes – 1997 a 2000
FONTE: ILZSG, 2001

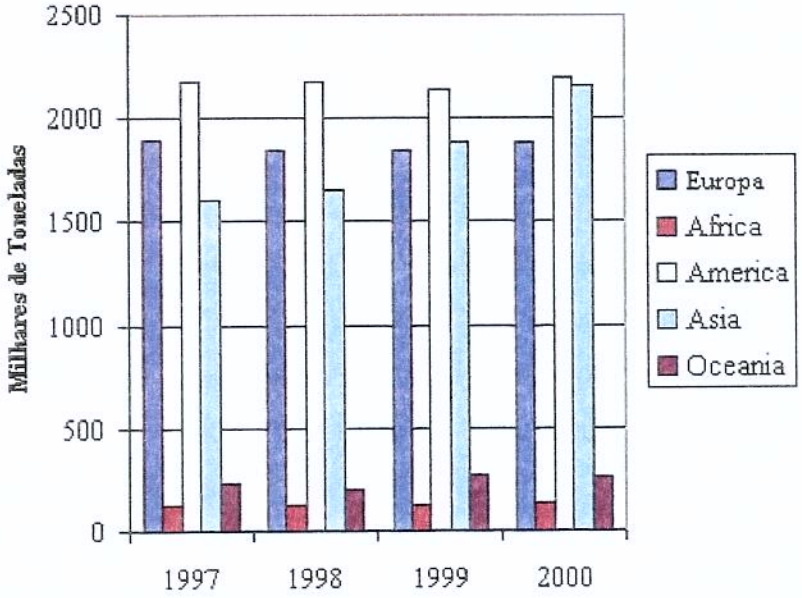

FIGURA 2. Produção de Chumbo Metálico por Continentes- 1997 a 2000

FONTE: ILZSG, 2001

A Tabela 6 mostra a produção mundial de minério de chumbo e reservas (chumbo que pode ser economicamente extraído ou produzido), por países.

TABELA 6. Produção mundial de chumbo em mineração e reservas (10^3t)

País	Produção		Reservas
	1999	2000*	
Estados Unidos	520	480	6.700
Austrália	681	630	15.000
Canadá	161	140	15.000
China	501	560	9.000
Casaquistão	34	30	2.000
México	120	140	1.000
Marrocos	87	90	500
Peru	273	270	2.000
África do Sul	80	80	2.000
Suécia	115	120	500
Outros países	447	440	23.000
Total mundial (aproximado)	3.020	2.980	64.000

*estimativa

FONTE: USGS Mineral Information, 2001

Os principais países produtores do chumbo nos últimos anos foram os Estados Unidos, China e Alemanha (DNPM, 2000). A produção de chumbo no Brasil refere-se exclusivamente ao chumbo secundário, e aparece na produção mundial em pequena proporção, representando aproximadamente 0,63% no ano de 1999 (DNPM, 2000) (Tabela 7). O chumbo secundário é obtido a partir da recuperação do metal de sucatas e rejeitos. Existem vários países, além do Brasil, que dependem exclusivamente da produção secundária de chumbo: Áustria, Colômbia, República Checa, Irlanda, Jamaica, Malásia, Holanda, Nova Zelândia, Paquistão, Filipinas, Portugal, Eslovênia, África do Sul, Espanha, Suíça, Trinidad e Tobago, Tailândia, e Ucrânia (JOST, 2001).

No ano de 1999, o Brasil importou 56.256 toneladas de chumbo (sendo 99,5% de chumbo primário), a um custo de US$ 33,440 milhões, procedentes principalmente do Peru (40.002 t), seguido da China (5.769 t) e Venezuela (4.731 t). No ano de 2000, a importação foi de 70.852 toneladas de chumbo, a um custo de US$ 37, 235 milhões (DNPM, 2001).

TABELA 7. Produção mundial de chumbo primário e secundário por países (10^3t), no período de 1995 a 1999

País	1995	1996	1997	1998	1999
Estados Unidos	1.310,0	1.397,6	1.448,6	1.457,0	1.380,8
China	607,9	706,2	707,5	756,9	739,2
Alemanha	314,0	238,1	329,2	380,2	373,6
Reino Unido	320,7	351,4	384,1	349,7	348,1
Japão	287,6	287,4	296,8	302,1	293,5
Austrália	231,6	228,3	228,5	198,2	271,5
França	296,7	301,1	282,8	290,2	269,6
Canadá	281,4	310,5	271,4	265,0	265,5
México	231,0	226,2	246,1	263,3	228,5
Itália	180,4	209,8	212,0	199,3	214,0
Brasil*	50,0	48,0	53,0	48,0	38,4
Outros países	1.455,5	1.474,5	1.549,4	1.612,6	1.622,0
Total	5.566,8	5.779,1	6.009,4	6.122,5	6.044,7

*No Brasil a produção de chumbo refere-se a chumbo secundário

FONTE: DNPM, 2000, modificado

No Brasil, o consumo aparente do chumbo no ano de 1999 atingiu um total de 56.012 t, revelando uma quantidade 6,54% inferior ao registrado em 1998 (DNPM, 2000). O consumo do metal mundial em 2000 alcançou um total de 6,449 milhões de toneladas no ano de 2000, mostrando uma quantidade 3,1% superior à registrada em 1999. A América e Europa foram os principais consumidores, seguidos da Ásia (ILZGS, 2001), como mostra a Tabela 8.

TABELA 8. Consumo mundial de chumbo, por continentes (10^3t), no período de 1997 a 2000

Continentes	**Total anual**			
	1997	**1998**	**1999**	**2000**
Europa	1968	1951	1998	2074
África	121	124	124	126
América	2085	2179	2253	2274
Ásia	1770	1673	1810	1925
Oceania	70	64	64	50
Total mundial	**6014**	**5991**	**6249**	**6449**

FONTE: ILZSG, 2001

1.3.3. Principais usos e aplicações

O chumbo ocorre numa variedade de minérios, sendo a galena (sulfeto de chumbo) a mais importante fonte primária de chumbo e a principal fonte comercial (ATSDR, 1999; WHO, 1995). Ocorre geralmente associado a outros minérios, principalmente aos que contêm zinco. A proporção dos vários metais pode diferir no minério de chumbo em diferentes países. Entre os metais usualmente presentes nos depósitos de chumbo, a prata é o mais importante, mas o cobre pode também estar em concentrações suficientemente altas para ser comercialmente importante (WHO, 1995).

Após a extração, o minério é britado e moído, podendo o produto final conter de 3 a 8% de chumbo, sendo então concentrado por flotação diferencial. O processamento do chumbo inclui as operações de sinterização, fundição (redução) e refinamento (BURGESS,1995). As reações desenvolvidas durante as operações de fundição de chumbo e os toxicantes aos quais os trabalhadores ficam potencialmente expostos nessa atividade apresentam-se na Tabela 9.

TABELA 9. Reações durante a fundição do chumbo e exposição ocupacional

Operação	Finalidade	Equipamentos	Reações	Exposição ocupacional (concentração da emissão)
Sinterização	Converte sulfetos em óxidos e sulfatos	Máquina de Sinterizar 1000°C	$2\ PbS + 3\ O_2 \rightarrow 2\ PbO + 2\ SO_2$	SO_2 (0-6,5% no fluxo) Poeira contendo Pb (20-65%)
Fundição (redução)	Remove as impurezas, reduz componentes do Pb contendo 94-98% de Pb e escória	Alto forno de chumbo	$2\ PbO + 2\ C \rightarrow 2Pb + 2\ CO$ $PbO + CO \rightarrow Pb + CO_2$	CO (2%) SO_2 (0,01-0,25%) Poeira de silício Poeira de Pb Outros óxidos metálicos
Drossagem	Remove Cu, S, As, Sb e Ni da solução	Panelas de drossagem	Várias	Impurezas na barra Cu, Sn, Bi, As, Cu, CdO, Sb, CO, SO_2 poeira de Pb

FONTE: BURGESS, 1995

O chumbo pode ser consumido na forma de metal, puro ou ligado a outros metais, ou como compostos químicos, principalmente na forma de óxidos (ATSDR, 1999). As seguintes propriedades do chumbo determinam sua importância comercial e ampla

aplicação na indústria: excepcional maleabilidade, baixo ponto de fusão, alta resistência à corrosão, alta densidade, alta opacidade aos raios X e gama, reação eletroquímica com ácido sulfúrico e estabilidade química no ar, solo e água (ATSDR, 1999; WHO, 1995).

O chumbo metálico é usado na forma de lâmina ou canos, onde flexibilidade e resistência à corrosão são características requeridas, em indústrias químicas e da construção. É usado também como um ingrediente na solda e em material de revestimento na indústria automotiva. É um valioso material protetor contra radiações ionizantes. É empregado como metalizante para coberturas protetoras, na manufatura de baterias e como um banho de tratamento quente em revestimento de cabos. O chumbo está presente numa variedade de ligas e seus compostos são preparados e usados em grande escala em muitas indústrias. Cerca de 40% do chumbo é usado como um metal, 25% em ligas e 35% em compostos químicos (ATSDR, 1999; PARMEGGIANI, 1983).

Os óxidos de chumbo são usados nas placas de baterias elétricas e acumuladores (PbO e $2PbO.PbO_2$), como agentes componentes na manufatura da borracha (PbO), como ingredientes nas tintas (Pb_3O_4) e como constituintes de vitrificados, esmaltes e vidros (ATSDR, 1999).

Os sais de chumbo formam a base de muitas tintas e pigmentos. Carbonato de chumbo e sulfato de chumbo são usados como pigmentos brancos e cromatos de chumbo fornecem pigmentos amarelo, laranja, vermelho e verde. Muitos países têm restringido seu uso, e concentrações acima de 0,06% nos Estados Unidos e 0,5% na Nova Zelândia não são permitidas em pinturas internas (WHO, 1995). Nos Estados Unidos da América estima-se que entre 25 e 40 milhões de residências contêm quantidades significativas de superfícies pintadas contendo chumbo. Antes de 1950, o metal poderia estar presente em até 50% do peso da tinta usada nas superfícies residenciais (MARKOWITZ, 2000). No Brasil não existe uma lei específica que estabeleça limites para o chumbo em pigmentos (NEDER, 1999).

O arseniato de chumbo pode ser usado como inseticida, o sulfato de chumbo como composto na borracha, o acetato de chumbo tem importante emprego na indústria química, o naftenato de chumbo é usado como secante e o chumbo tetraetila um aditivo

antidetonante para gasolina. A concentração máxima dos compostos orgânicos do chumbo está sujeita a prescrições legais em vários países, enquanto outros baniram seu uso (ATSDR, 1999).

O chumbo pode formar ligas com outros metais como antimônio, arsênio, estanho e bismuto para melhorar suas propriedades mecânicas ou químicas. Pode também ser adicionado a ligas como latão, bronze e aço para obter certas características desejáveis. (ATSDR, 1999).

As soldas mais comuns contêm 65% de estanho e 35% de chumbo. Traços de outros metais, incluindo bismuto, cobre, ferro, alumínio, zinco e arsênio estão presentes. Várias soldas especiais contêm antimônio na concentração superior a 5%. O ponto de fusão dessas soldas é bastante baixo e, nessas temperaturas, a pressão de vapor do chumbo e antimônio normalmente não resulta em concentrações significativas no fumo do metal no ar (ATSDR, 1999).

Estima-se que a manufatura de baterias represente cerca de 70% do consumo mundial de chumbo. Esse percentual pode chegar a mais de 80% com as normas propostas para a redução de outros usos, em face de preocupações ambientais. A média do uso mundial do chumbo nos últimos cinco anos está descrita na Figura 3. Entretanto, podem existir grandes variações regionais nessas proporções.

Os usos do chumbo têm sido reduzidos pela sua substituição por plásticos na construção, cobertura de cabos elétricos, canos e contêineres. Alumínio, estanho, ferro e plásticos competem com o chumbo em outras coberturas protetoras e de embalagens, e o estanho tem substituído o chumbo em soldas, nos sistemas de água potável nos Estados Unidos (USGS, 2001).

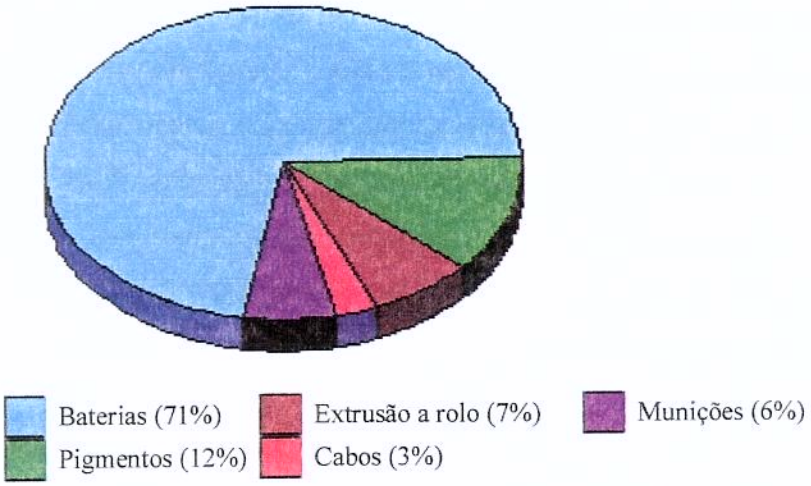

FIGURA 3. Usos do chumbo

FONTE: ILZSG, 2001

- ***Baterias de chumbo-ácido***

O grande crescimento do mercado de baterias no século XX se deveu ao crescimento da indústria automobilística, onde as baterias encontraram aplicação para partida, iluminação e ignição (baterias SLI-*starting, lighting and ignition*) dos veículos. Estima-se que esse mercado tenha consumido entre 70 e 75% da produção mundial de chumbo (JOST, 2001).

A bateria é um aparato eletroquímico que fornece energia elétrica através do uso controlado de reações químicas. As baterias de chumbo-ácido utilizam reações químicas reversíveis, podendo ser recarregadas. As placas de uma bateria são constituídas de estruturas de chumbo metálico, cobertas por uma pasta de dióxido de chumbo (no caso das placas positivas) ou por uma pasta de chumbo metálico poroso (no caso das placas negativas). O chumbo usado em ambas as placas também contém uma série de outros elementos químicos como antimônio, arsênio, bismuto, cádmio, cobre, cálcio, prata e estanho.

Quando a bateria fornece energia elétrica para um dispositivo externo, várias reações químicas ocorrem ao mesmo tempo. O eletrodo negativo está na forma de chumbo metálico e o eletrodo positivo é de dióxido de chumbo (PbO_2). O eletrólito para esse

sistema de bateria é uma solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Na placa positiva (cátodo) uma reação de redução ocorre quando o PbO_2 é convertido em sulfato de chumbo ($PbSO_4$). Por outro lado, nas placas negativas (ânodo) uma reação oxidativa ocorre e o chumbo metálico é convertido em sulfato de chumbo. O eletrólito (H_2SO_4) fornece íons sulfato para ambas as reações e age como uma ponte química entre elas. Para cada elétron gerado no ânodo, existe um elétron consumido no cátodo (BURGESS, 1995). As equações envolvidas no processo são as seguintes (s = sólido; aq = aquosos; l = líquido):

Ânodo:	$Pb_{(s)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$	$\rightarrow$	$PbSO_{4(s)} + 2e^-$
Cátodo:	$PbO_{2(s)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 4H^+{}_{(aq)} + 2e^-$	$\rightarrow$	$PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$
Reação completa:	$Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 2H_2SO_{4(aq)}$	$\rightarrow$	$2PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$

Na reciclagem da bateria chumbo-ácido, estão envolvidos 3 processos: quebra da bateria, redução e refinamento do chumbo.

Em processos modernos de abertura e quebra da bateria, o contato humano é geralmente mínimo, pois as operações realizam-se em dispositivos mecanizados e confinados. Entretanto, dependendo do processo utilizado, as fontes comuns de impacto ambiental são: poeiras contaminadas com chumbo e eletrólito ácido, chumbo particulado e detritos contaminados (JOST, 2001).

O processo de redução do chumbo consiste em isolar o chumbo metálico da mistura de várias substâncias obtidas da sucata de bateria: chumbo metálico, óxido de chumbo (PbO), sulfato de chumbo ($PbSO_4$) e outros metais como cálcio, cobre, prata, antimônio, arsênio e estanho. Dentre as fontes comuns de impacto ambiental do processo de redução, destacam-se: rejeitos contaminados com chumbo, poeira contaminada com chumbo (dos filtros), emissão de SO_2, emissão de compostos clorados e produção de escória. Em média, cerca de 300-350 Kg de escória são produzidos para cada tonelada de chumbo metálico, e cerca de 5% dessa escória são compostos de chumbo (JOST, 2001).

O objetivo do processo de refinamento é remover quase todo o cobre, antimônio, arsênio e estanho restantes, transformando o chumbo duro ou antimonial, em chumbo mole. Esse processo pode ser muito poluente se nenhuma medida de controle for

tomada. Algumas fontes de impacto ambiental no processo de refinamento do chumbo são: emissão de vapores de chumbo, emissão de SO_2, produção e remoção de uma poeira seca e fina com um percentual elevado de chumbo e outros metais, além da liberação de gás cloro (Cl_2) (JOST, 2001).

A produção anual estimada de baterias de chumbo-ácido para automóveis está descrita na Tabela 10, e a porcentagem dos usos dessas baterias no mercado global em 1995, na Tabela 11.

TABELA 10. Produção anual estimada de baterias de chumbo-ácido para automóveis

País/Região	Produção (milhões)	Porcentagem
Estados Unidos	117	40,3
Europa	87	30,0
Japão	36,2	12,5
Outros países	49,8	17,2
Total	290	100

FONTE: JOST, 2001

TABELA 11. Usos de baterias de chumbo-ácido (% do mercado global), 1995

Tipo	Europa	Estados Unidos	Japão	Outros	Total
Automotiva	19.0	30	9.0	13.0	71
Industrial	13.0	8	2.0	1.0	23
Genérica	1.2	2	1.5	0.3	5
Total	33.2	40	12.5	14.3	100

FONTE: JOST, 2001

1.3.4. Fontes de contaminação ambiental

Embora tanto os processos naturais quanto os antropogênicos sejam responsáveis pela liberação do chumbo no ambiente, a contaminação antropogênica é predominante (ATSDR, 1999). Estima-se que as emissões naturais de chumbo para a atmosfera provenientes de vulcões e poeiras dispersas pelo vento sejam de menor importância. A dispersão do chumbo no ambiente iniciou há 5.000 anos atrás. Aproximadamente metade dos 300 milhões de toneladas de chumbo produzidas através da história persiste na forma de contaminação (BELLINGER, SCHWARTZ, 1997) e, com a atual mobilização antropogênica, a circulação do chumbo na biosfera é estimada em cerca de 1.160.000 toneladas (NIAGRU, PACYNA, 1988, apud BELLINGER, SCHWARTZ, 1997).

As atividades de mineração e fundição de chumbo primário (oriundo do minério) e secundário (oriundo da recuperação de sucatas ou baterias) constituem importantes fontes emissoras de chumbo. O impacto das atividades de mineração e fundição pode persistir por longo período de tempo no ambiente (WHO, 1995). Emissões atmosféricas de chumbo, resultantes de operações de mineração e metalurgia, constituíram cerca de 22% de todas as fontes antropogênicas do metal, no ano de 1983 (THORNTON, 1995). No ano de 1984, a combustão da gasolina com chumbo adicionado foi responsável por aproximadamente 90% do total das emissões antropogênicas. Em 1988, essa porcentagem diminuiu para 34% das emissões anuais de chumbo. Com as medidas restritivas em relação ao uso do chumbo na gasolina em alguns países na década de 90, essa quantidade diminuiu ainda mais. Embora a combustão do chumbo na gasolina ainda seja uma fonte antropogênica importante de liberação do metal na atmosfera em alguns países, liberações industriais no solo provenientes de fundições de metais, fábricas de baterias e indústrias químicas são hoje os maiores contribuintes para o total de chumbo liberado (ATSDR, 1999).

1.3.5. Contaminação ambiental

1.3.5.1. Ar

Estima-se que cerca de 1/3 da quantidade diária do chumbo em populações urbanas que são as mais afetadas, é derivada de fontes atmosféricas (THORNTON, 1995). As fontes móveis e estacionárias do chumbo tendem a se concentrar em áreas de alta densidade populacional, ou próximas a fundições de metais não ferrosos e refinarias (ATSDR, 1999).

O maior volume dos compostos orgânicos do chumbo, lançados na atmosfera, resultam de processos industriais como o refinamento do chumbo primário e secundário, e do uso da gasolina que contém chumbo tetraetila como aditivo antidetonante. Os vapores formados são fotorreativos, e sua presença na atmosfera é transitória. Mais de 90% em peso da emissão automotiva do chumbo está na forma de matéria inorgânica particulada e menos de 10% em peso está na forma de vapores orgânicos. Os vapores orgânicos do chumbo são mais comumente encontrados nos ambientes de trabalho (por exemplo, no transporte de gasolina e operações de manuseio) e áreas com tráfego intenso (ATSDR, 1999).

As emissões globais estimadas de chumbo na atmosfera estão descritas na Tabela 12 (NRIAGU, PACYNA, 1988, apud THORNTON, 1995). Nesse estudo, de 1983, as emissões atmosféricas do chumbo provenientes das atividades de mineração e metalurgia constituíam cerca de 22% do todas as fontes antropogênicas do metal. A maior parte da emissão de chumbo (66%) era proveniente da combustão da gasolina aditivada. Com a redução do teor de chumbo na gasolina em muitos países, e a eliminação em outros, a contribuição das fontes industriais na porcentagem de emissão atmosférica total do metal é progressivamente maior (THORNTON, 1995). Entretanto, deve-se considerar que embora tenha havido essa redução, o metal no solo é imóvel e a contaminação proveniente dessa fonte é duradoura.

TABELA 12. Emissão mundial de chumbo para a atmosfera, proveniente de variadas fontes, em 1983

Categoria da fonte	Taxa de emissão (t/ano)
Combustão do carvão	
utensílios elétricos	775-4.650
doméstica e industrial	990-9900
combustão do petróleo	
utensílios elétricos	252-1740
doméstica e industrial	716-2.150
Produção de metais não-ferrosos	
Mineração	1.700-3.400
produção do chumbo	11.700-31.200
produção de Cu-Ni	11.050-22.100
produção de Zn-Cd	5.520-11.500
Produção secundária de metais não-ferrosos	90-1.440
Fabricação do ferro e aço	1.065-14.200
Incineração	
municipal	1.400-2.800
resíduos de esgoto	240-300
Fertilizantes de fosfato	550.274
Produção de cimento	18-14.240
Combustão da madeira	1.200-3.000
Fontes móveis	248.030
Fontes mistas	3.900-5.100
Emissão total	288.700-376.000
Valor médio	332.350

FONTE: THORNTON,1995, modificado

- ***Uso da gasolina aditivada com chumbo***

Até aproximadamente o ano de 1970, quase toda a gasolina utilizada no mundo continha chumbo e, em muitos casos, em concentrações acima de 0,4 g/L. Desde o início dos anos 70, tem havido um contínuo movimento para a diminuição do chumbo na gasolina, gerado pelas preocupações relacionadas a efeitos sobre a saúde humana. Por outro lado, pela necessidade da gasolina livre de chumbo para permitir o uso de conversores catalíticos, reduzindo assim a emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxido de nitrogênio (UNEP, 1999). A Tabela 13 apresenta alguns países que eliminaram completamente o uso de chumbo na gasolina. Em outros países, essa gasolina continua a ser vendida, embora a quantidade do chumbo tenha diminuído de forma significativa em vários deles.

TABELA 13. Alguns países que eliminaram o uso do chumbo na gasolina e ano desta resolução

País	**Ano**
Áustria	1993
Alemanha	1996
Dinamarca	1995
Eslováquia	1994
Japão	1980
Canadá	1993
Suécia	1995
Estados Unidos	1996

FONTE: UNEP, 1999 modificado

No Brasil, ainda que não haja uma legislação específica que proíba o chumbo tetraetila como aditivo na gasolina, a partir de 1993 o seu emprego tornou-se totalmente dispensável quando, através da lei nº 7823/93, ficou estabelecida a obrigatoriedade de se utilizar 22% de etanol como aditivo na gasolina. Com essa porcentagem de etanol, o chumbo tetraetila compromete o funcionamento dos motores dos veículos (NEDER, 1999).

Nos Estados Unidos, em 2 de fevereiro de 1996, o banimento da adição dos compostos de chumbo na gasolina entrou em vigor. A emissão de chumbo proveniente de automóveis em 1984 era baseada no teor médio do metal contido em 0,44 g de chumbo/galão; em 1986, esse teor caiu para 0,1 g de chumbo/galão. E em 1990, a média de chumbo na gasolina aditivada foi 0,085 g de chumbo/galão (ATSDR, 1999). Essa redução representou um decréscimo de 75% nos níveis de chumbo em sangue da população americana (THORNTON, 1995). A Tabela 14 ilustra a diminuição progressiva da emissão estimada de chumbo na atmosfera pelo transporte nos Estados Unidos.

TABELA 14. Estimativa da emissão americana de chumbo (10^3t/ano) na atmosfera, 1979-1989

Ano	Fontes de emissão				
	Transporte	**Queima de combustível**	**Processos industriais**	**Rejeito sólido**	**Total**
1979	94,6	4,9	5,2	4,0	108,7
1980	59,4	3,9	3,6	3,7	70,6
1981	46,9	2,8	3,0	3,7	56,4
1982	46,9	1,7	2,7	3,1	56,4
1983	40,8	0,6	2,4	2,6	46,4
1984	34,7	0,5	2,3	2,6	40,1
1985	15,5	0,5	2,3	2,8	21,1
1986	3,5	0,5	1,9	2,7	8,6
1987	3,0	0,5	1,9	2,6	8,0
1988	2,6	0,5	2,o	2,5	7,6
1989	2,2	0,5	2,3	2,3	7,2

FONTE: ATSDR, 1999

No Reino Unido, em 1994, a gasolina sem chumbo representou cerca de 60% das vendas, o que promoveu uma diminuição de aproximadamente 50% nos níveis atmosféricos (THORNTON, 1995).

Em Israel, o consumo de gasolina com chumbo alcançou um pico no final dos anos 80. No início dos anos 90, a média anual de consumo do chumbo tetralquila foi na ordem de 600 toneladas por ano, significando que cerca de 400 toneladas do metal tenha sido emitido anualmente para a atmosfera. Desde a introdução da gasolina sem chumbo no início dos anos 90, a sua emissão tem diminuído consideravelmente no país (EREL et al., 2001).

Na Suíça, a gasolina sem chumbo foi introduzida em 1985, e atualmente menos de 20% ainda o contém. O *National Air Pollutant Observation Network* (NABEL) relatou que, entre 1988 e 1993, a deposição de chumbo seco decresceu mais de 50% em cinco dos seis pontos de amostragem estudados (MONNA et al., 1999).

O governo mexicano diminuiu o uso da gasolina com chumbo tetraetila em 300% entre os anos de 1981 e 1986. Até 1995, existiam dois tipos de gasolina no país: com chumbo (0,5-1,0mL/galão) e sem chumbo (0,1mL/galão). Somente os automóveis equipados com conversores catalíticos, fabricados após o ano de 1985, podem usar a gasolina sem chumbo. No entanto, em 1995, cerca de 80% dos três milhões de automóveis circulantes na Cidade do México foram fabricados antes de 1980. Por esse motivo, o consumo da gasolina com chumbo ainda foi elevado até esse ano (ROMIEU et al., 1995).

Na Índia, a gasolina livre de chumbo foi introduzida apenas no final de 1996 (RAGHUNATH et al., 1999).

Nas Filipinas, uma política para instituir a gasolina livre de chumbo ainda está em desenvolvimento. A gasolina usada nesse país contém chumbo alquilado em concentrações de 0,15 e 0,013 g/L para a gasolina aditivada com chumbo e com baixo teor do metal, respectivamente. Em Metro Manila, a principal fonte de chumbo é a exaustão de veículos (SHARMA, REUTERGARDH, 2000).

Na Turquia, em 1988, um ano antes de novas especificações para a gasolina serem introduzidas, o teor médio de chumbo na mesma era de aproximadamente 0,80 g/L. Com isso, cerca de 2.480 toneladas do metal por ano eram lançadas para a atmosfera com a exaustão dos automóveis. Dez anos mais tarde, o teor médio de chumbo na gasolina caiu para cerca de 0,21 g/L, diminuindo assim para 1.380 toneladas a sua emissão anual (FURMAN, LALELLI, 1999).

Na Coréia, a quantidade de chumbo na gasolina foi restringida para o máximo de 0,3 g/L em 1991, diminuindo novamente para até 0,013 g/L em 1993. Essa redução apontou para uma tendência ao declínio de chumbo no ar em quatro grandes cidades do país (YANG et al., 1996).

Ainda existem grandes áreas geográficas, como a África, por exemplo, onde apenas a gasolina com chumbo é vendida (UNEP, 1999). Na Nigéria, todos os automóveis usam gasolina com chumbo, sendo que a média do teor do metal na gasolina comum é estimada em 0,74 g/L. Nesse país, a emissão atmosférica de chumbo nos últimos anos tem sido estimada em 2.800 toneladas por ano, sendo que cerca de 90% é oriunda de emissões automotivas (NRIAGU et al., 1997).

1.3.5.2. Água e sedimentos

Os chumbo é depositado nos lagos, rios e oceanos proveniente da atmosfera ou do escoamento superficial do solo, de fontes naturais ou antropogênicas. O metal que alcança a superfície das águas é adsorvido aos sólidos suspensos e sedimentos. Dentre as fontes antropogênicas mais importantes, destacam-se as operações de produção e processamento do metal, além das indústrias de ferro e aço. O escoamento superficial urbano e a deposição atmosférica são fontes significativas indiretas do chumbo encontrado em ambientes aquáticos (ATSDR, 1999). A Tabela 15 mostra dados da emissão mundial de chumbo para o ambiente aquático, proveniente de várias fontes.

Nos Estados Unidos, das amostras positivas coletadas em locais de maior risco de aparecimento de resíduos perigosos, que fazem parte do NPL (*National Priorities List*), observou-se a presença de chumbo em 23% das amostras de águas superficiais e em 48% de águas subterrâneas, numa concentração média de 20μg/dL e 21μg/dL, respectivamente (ATSDR, 1999).

TABELA 15. Emissão mundial de chumbo para o ambiente aquático, proveniente de variadas fontes

Categoria da fonte	Taxa de emissão (t^3)
Resíduo doméstico	
central	0,9-7,2
não-central	0,6-4,8
Energia elétrica	0,24-4,2
Mineração	0,25-2,5
Refinamento	
ferro e aço	1,4-2,8
metais não-ferrosos	1,0-6,0
Processos de manufatura	
metais	2,5-22
agentes químicos	0,4-3,0
papel	0,01-0,9
Sedimentação da atmosfera	87-115
Depósito de resíduo de esgoto	2.9-16
Contribuição total para a água	97-180
Valor médio	41

FONTE: THORNTON,1995 modificado

O Rio Ribeira do Iguape, localizado na divisa dos estados de São Paulo e Paraná, encontra-se numa região onde durante décadas foram desenvolvidas atividades de mineração e onde funcionou às suas margens uma refinaria de chumbo. Atualmente, todas essas atividades foram encerradas. Entre os anos 1978 e 1996, a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – estado de São Paulo) encontrou concentrações de chumbo que variaram de 0,004 a 0,23 mg/L, em amostras de águas superficiais do rio Ribeira localizadas próximas ao Município de Itaoca. Os teores estabelecidos pelo

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) apresentam um limite máximo igual a 0,03 mg/L. Em 1986, os níveis de chumbo nas amostras desse rio variaram de <0,01 a 2,75 mg/L (EYSINK et al., 1988, apud CUNHA et al., 2001). Num estudo realizado no período de 1998 a 2000, quando as atividades de mineração e da refinaria já haviam sido encerradas, CUNHA et al. (2001) constataram concentrações de chumbo <0,005 a 0,006 mg/L no rio Ribeira e um afluente (ribeirão Betari). Esses resultados indicam que as fontes antropogênicas foram as grandes responsáveis pelo depósito do metal no rio, e, após a paralisação das atividades de mineração e da refinaria, os níveis diminuíram significativamente. Em relação aos sedimentos de corrente, o limite estabelecido para o chumbo é igual a 40 μg/g (PRATES, ANDERSON, 1977). As concentrações encontradas nos sedimentos de rio Ribeira em estudos realizados a partir de 1988, mostraram-se bastante elevadas, variando de 3,45 a 4.000 μg/g (MORAES et al., 1997, apud CUNHA et al., 2001). Em 2001, foram obtidos níveis que variaram de 30,8 a 527,2 μg/g, indicando que, mesmo após a paralisação das fontes antropogênicas que geraram essas concentrações, os níveis continuaram altos (CUNHA et al., 2001).

Considerando que o estado de Minas Gerais se caracteriza pelas grandes jazidas de ferro (5.700Km^2), várias fundições e metalúrgicas estão presentes na região. JORDÃO et al. (1999) num estudo em águas de rios próximos aos Municípios de Conselheiro Lafaiete e Ouro Branco, observaram contaminação por chumbo na maior parte dos pontos amostrados. Os autores obtiveram concentrações entre 1,5 a 153 μg/L, que parecem estar elevadas quando comparadas com concentrações de rios contaminados em outras localidades, como as obtidas no rio Reno (57 μg/L). Ainda nesse estudo, as concentrações de chumbo em sedimentos encontrados nessas localidades foram relativamente altas, sendo que a mais elevada foi obtida próxima à uma área de mineração (60,3 μg/g em peso seco).

BAPTISTA NETO et al. (2000) observaram que dentre os vários metais estudados em sedimentos no estreito de Jurubatuba, Rio de Janeiro, o chumbo, zinco e cobre apresentaram os fatores de enriquecimento mais altos. As concentrações obtidas para chumbo variaram de 5 a 123 ppm. Os níveis encontrados estão de acordo com as concentrações reportadas em sedimentos de outros estuários de regiões urbanizadas e industrializadas, em outras partes do mundo.

Com o objetivo de caracterizar a bacia do ribeirão Cambé, no Município de Londrina, estado do Paraná, YABE, OLIVEIRA (1998) num estudo sazonal, analisaram vários metais pesados em águas superficiais. As estações de coletas compreendiam os seguintes pontos: manancial da bacia (área de referência), próximo a um curtume, à montante de uma fábrica de baterias, no local de despejo dessa fábrica de baterias, à jusante da fábrica de baterias e o lago Igapó, que apresentaram concentrações médias de chumbo iguais a 60,12; 69,01; 288,0; 4.504; 509,9 e 84,69 μg/L, respectivamente. Ao longo do ano, as concentrações de chumbo extrapolaram em grande proporção os níveis máximos permitidos. Na região próxima à fábrica de baterias, ocorreram variações bruscas de pH, o que levou a um aumento significativo nas concentrações dos metais estudados. Durante todo o percurso amostrado do ribeirão, houve a presença sistemática dos elementos chumbo, níquel, cádmio, cromo e cobre, introduzidos por fontes cuja origem está na urbanização e industrialização, além de ferro, alumínio, manganês, cálcio e mercúrio como produto, principalmente, do carreamento de partículas através das águas de escoamento.

EREL et al., 2001, estudando a extensão da poluição no sedimento do lago Kinneret (Mar da Galiléia), em Israel, encontraram concentrações de chumbo que variaram entre 3,0 e 11,4 μg/g nas estações de coleta. Os autores concluíram que a maior fonte contribuinte de chumbo nas águas do lago, ainda continua sendo a gasolina, embora os níveis de chumbo tenham decaído significativamente nos anos 90. O metal acumulado ao longo das rodovias é lentamente transportado para o lago, num processo que pode levar séculos.

Em Ontário, no Canadá, NRIAGU et al. (1998) obtiveram concentrações médias de chumbo em lagos próximos a fundições nos anos de 1978, 1993 e 1994. Essas concentrações foram comparadas, mostrando acentuadas mudanças nos níveis médios de chumbo obtidos em 1978 (165-562 μg/g) em relação aos anos de 1993 e 1994 (<2,5 μg/g). Esse declínio acentuado observado em todos os lagos é comparável às mudanças nas concentrações de chumbo atmosférico, atribuídas à retirada do metal da gasolina.

1.3.5.3. Solo

Os níveis naturais de chumbo nos solos rurais apresentam-se normalmente com concentrações menores de 30 ppm; entretanto, nos arredores das grandes cidades, em áreas próximas a fundições ou a rodovias com alto tráfego, as concentrações do metal podem exceder a 10.000 ppm (BELLINGER, SCHWARTZ, 1997).

Nos Estados Unidos, numa estimativa de 57% das amostras de solo coletadas em locais de maior risco incluídos no NPL *(National Priorities List)*, o chumbo apresentou uma média geométrica de aproximadamente 44 ppm (ATSDR, 1999).

Na Bacia do Rio Piracicaba, estado de São Paulo, HEITZMANN (1999) estudou as alterações na composição do solo nas proximidades de depósitos de resíduos domésticos. As concentrações médias de chumbo à jusante do corpo de resíduos do lixão dos municípios de Itatiba, Piracicaba e Paulínea, apresentaram valores maiores no período seco (125, 138 e 157 μg/kg, respectivamente), em relação ao período chuvoso (61, 25 e 64 μg/Kg, respectivamente). Quando comparados com os valores de referência (500 μg/Kg- interpretado como tolerável para uso específico), os níveis obtidos estão mais baixos. Entretanto, em relação aos valores de fundo encontrados em solo não contaminado (controle), foram determinados fatores de enriquecimento elevados para o metal em Piracicaba e Paulínea, provando a influência dos corpos de resíduos na composição química dos solos estudados, demonstrando a necessidade de um controle na avaliação da contaminação.

No município de Aligarh, Índia, foram determinadas as concentrações de metais pesados em solo tratado com resíduos industriais. As concentrações de ferro, cromo, zinco, níquel e cobre foram elevadas, quando comparadas aos valores de solo não contaminado (controle). O chumbo foi detectado numa concentração que variou entre 5,3 a 12,5 mg/Kg, sendo que no solo controle os níveis foram iguais a 1,2 mg/Kg (MALIK, JAISWAL, 2000).

A Tabela 16 apresenta dados da emissão mundial de chumbo no solo, proveniente de variadas fontes.

TABELA 16. Emissão mundial de chumbo no solo, proveniente de variadas fontes, em 1983

Categoria da fonte	Taxa de emissão (t^3)
Resíduos da agricultura e alimentos	26
Resíduos de madeira	7,4
Dejetos urbanos	40
Esgoto	7,1
Resíduos do solo da fabricação de metais	7,6
Cinzas de carvão	144
Produtos descartados	292
Fertilizantes e turfas	2,9
Sedimentação da atmosfera	232
Total de contribuição para o solo	759

FONTE: NRIAGU, 1990, apud DUDKA, MILLER, 1999

1.4. TRANSPORTE, DISTRIBUIÇÃO E TRANSFORMAÇÃO NO MEIO AMBIENTE

1.4.1. Transporte ambiental e distribuição

1.4.1.1. Ar

Na atmosfera, o chumbo encontra-se na forma particulada. Essas partículas quando lançadas ao ar, podem ser removidas da atmosfera e transferidas para superfícies e compartimentos ambientais por deposição seca ou úmida. Cerca de 40-70% da deposição do chumbo ocorre por precipitação úmida, dependendo de fatores como localização geográfica e nível de emissão na área. Tem sido calculada para o chumbo uma razão anual de precipitação de $0{,}18 \times 10^{-6}$, considerada baixa quando comparada com outros metais estudados, indicando que o chumbo é removido da atmosfera de forma relativamente rápida. A deposição úmida é mais significativa do que a seca para a remoção do metal da atmosfera (ATSDR, 1999; WHO, 1995).

Das emissões de chumbo particulado lançado por automóveis, 20-60% são depositados próximos da fonte. O tamanho da partícula constitui um fator importante na determinação do transporte atmosférico do metal. Partículas grandes (diâmetro >2μm) precipitam da atmosfera rapidamente e são depositadas relativamente próximas à fonte de emissão, enquanto que as partículas pequenas podem ser transportadas a muitos quilômetros de distância. O chumbo tem sido encontrado em locais distantes das fontes de liberação, indicando que um transporte atmosférico longo pode ter ocorrido A velocidade média de deposição seca das partículas do metal (0,06-2,0 μm de diâmetro) foi estimada no intervalo entre 0,2 e 0,5 cm/segundo em florestas coníferas na Suécia. As partículas de chumbo provenientes das emissões de automóveis são bem pequenas (<0,1 μm de diâmetro), mas podem crescer de diâmetro através de coalescimento. (ATSDR, 1999).

Considerando a concentração de chumbo atmosférica global, velocidade do vento, área de superfície e textura, uma deposição global de aproximadamente 410.000 toneladas por ano (seca e úmida) foi calculada pela EPA americana (WHO, 1995).

1.4.1.2. Água e sedimento

Após a deposição do chumbo na água (proveniente do ar ou da lixiviação do solo), o metal se divide rapidamente entre o sedimento e a fase aquosa, dependendo do pH da água e dos sais nela dissolvidos, além da presença de agentes complexantes orgânicos. Observou-se que em pH >5,4 a solubilidade total de chumbo é de aproximadamente 30 μg/L em águas duras (isto é, com alto teor de cálcio dissolvido) e aproximadamente 500 μg/L em águas moles (isto é, com baixos teores de cálcio). Íons sulfato, se presentes em águas moles, limitam a concentração de chumbo na solução através da formação de sulfato de chumbo. Acima de pH 5,4 os carbonatos de chumbo ($PbCO_3$ e $Pb_2(OH)_2CO_3$) também limitam sua concentração (ATSDR, 1999; WHO, 1995).

Grande fração do chumbo carregado pelas águas dos rios tem sido encontrada na forma indissolúvel. Essa forma consiste em partículas coloidais ou partículas grandes insolúveis de carbonato de chumbo, óxido de chumbo, hidróxido de chumbo ou outros

compostos de chumbo incorporados em componentes de matérias particuladas lixiviadas do solo (ATSDR, 1999). A razão entre o chumbo em sólidos suspensos para o chumbo na forma dissolvida tem sido encontrada numa variação de 4:1 em correntes rurais para 27:1 em correntes urbanas (GETZ et al., 1977 apud ATSDR, 1999).

O chumbo encontrado em águas superficiais pode estar complexado tanto com compostos orgânicos naturais (ácidos húmicos ou fúlvicos), como compostos de origem antropogênica (por exemplo, ácido etilenodiaminotetracético). A presença desses agentes quelantes na água pode aumentar de 10 a 60 vezes os níveis de compostos de chumbo em solução, em comparação com águas de mesmo pH, mas sem fulvatos (WHO, 1995).

1.4.1.3. Solo

O acúmulo do chumbo no solo ocorre principalmente em função da taxa de deposição (úmida ou seca) da atmosfera. Na maior parte, o chumbo é retido fortemente no solo, e muito pouco é transportado para águas superficiais ou profundas. São vários os fatores que interferem no transporte do chumbo dentro do solo e na disponibilidade do metal, tais como pH, composição mineral do solo, quantidade e tipo de matéria orgânica, presença de colóides inorgânicos e óxidos de ferro, características de troca iônica e a quantidade do elemento no solo (ATSDR, 1999; WHO,1995). O chumbo é fortemente adsorvido à matéria orgânica e, embora não sujeito à lixiviação, pode entrar nas águas superficiais como um resultado da erosão do solo contaminado com chumbo. O chumbo pode ser convertido em sulfato de chumbo na superfície do solo, o qual é relativamente solúvel quando comparado com carbonato ou fosfato de chumbo.O metal também pode ser imobilizado pela troca iônica com óxidos hidratados ou argila, ou pela quelação com os ácidos fúlvicos e húmicos do solo. O chumbo inorgânico pode também estar ligado a matrizes cristalinas de rochas e permanecer imóvel (ATSDR, 1995). Em um estudo realizado em áreas urbanas com elevadas concentrações de chumbo no solo, foi observado que o metal ocorre como sulfeto de chumbo (galena), carbonatos de chumbo, óxidos de ferro e manganês contendo chumbo, além de matérias orgânicas e minerais incorporados através da adsorção (LIN et al., 1998).

A liberação do chumbo de complexos orgânicos para a forma solúvel, que está relacionada com sua disponibilidade, é altamente dependente do pH. Em solos com pH ≥5 e contendo pelo menos 5% de matéria orgânica, o chumbo atmosférico é retido na camada superior (2-5cm). Em solos que apresentam alto teor de matéria orgânica e encontram-se com um pH entre 6 e 8, o chumbo pode formar complexos orgânicos insolúveis. Se o solo tem menos matéria orgânica e o mesmo pH, podem ser formados complexos de óxidos de chumbo hidratados ou ainda ocorrer sua precipitação na forma de carbonatos ou fosfatos. Em pH entre 4 e 6, os complexos orgânicos do chumbo formados tornam-se solúveis e sofrem lixiviação ou podem ainda ser absorvidos pelas plantas (ATSDR,1999; WHO, 1995).

O movimento do chumbo do solo para águas profundas por lixiviação é muito lento na maioria das condições naturais, exceto para situações de elevada acidez. As condições que induzem o escoamento são a presença de chumbo no solo em concentrações que se aproximam ou excedam a capacidade de troca catiônica do solo, a presença de materiais que são capazes de formar quelatos solúveis com o chumbo, e o decréscimo no pH da solução de lixívia (por exemplo, chuva ácida). Em solos próximos a fundições de chumbo, podem estar presentes condições favoráveis para a lixiviação. Entretanto, esta lixiviação do chumbo solúvel de solos contaminados para águas profundas pode ser minimizada pela presença do carbonato de chumbo no solo e manutenção do pH em 8-10 (MUNDELL et al., 1989, apud ATSDR, 1999).

1.4.1.4. Efluentes e lodo de esgoto

A Tabela 17 apresenta o possível aumento das concentrações de metal no solo decorrente do uso de lodo de esgoto na agricultura.

TABELA 17. Incrementos potenciais na concentração de metais em solo pelo uso de lodo de esgoto na agricultura

Elemento	Concentração média em solos não contaminados (mg/Kg) I	Concentração final no solo (mg/Kg) II	Razão II:I	Concentração no lodo (mg/Kg)	Quantidade de esgoto necessária para atingir a concentração no solo (tons/ha)
As	6,5	14	2	41	500
Cd	0,2	7	35	39	500
Cr	40	540	13	1200	1200
Cu	18	270	15	1500	500
Hg	0,07	3	43	17	500
Mo	2	5	2,5	18	500
Ni	16	86	5	420	500
Pb	11	61	5,5	300	500
Se	0,3	17	57	36	1400
Zn	43	500	12	2800	500

FONTE: DUDKLA, MILLER (1999), modificado.

1.4.2. Bioacumulação

1.4.2.1. Microrganismos

Um dos fatores mais importantes que influenciam na toxicidade aquática do metal é a concentração iônica livre, a qual interfere na disponibilidade do chumbo para os organismos. A toxicidade do sal inorgânico de chumbo é muito dependende das condições ambientais, como a dureza da água, pH e salinidade (WHO, 1989).

Em geral, compostos inorgânicos do chumbo apresentam toxicidade mais baixa para os microrganismos do que os tri e tetralquil compostos. O chumbo tetralquilado torna-se tóxico pela decomposição em chumbo trialquil iônico.

Existem evidências de que cepas tolerantes existam e que essa tolerância possa ser desenvolvida em outras (WHO, 1989). É provável que a resistência aos metais tóxicos na bactéria reflita o grau de contaminação ambiental dessas substâncias e possa estar diretamente relacionada com a exposição (MALIK, JAISWAL, 2000).

Em Aligarh, Índia, MALIK, JAISWAL (1994) estudando a resistência de bactérias (*E. coli*) isoladas de solo tratado com água de esgoto, verificaram uma resistência de 93,3% para o chumbo.

1.4.2.2. Plantas e animais aquáticos

Em sistemas aquáticos contaminados, uma pequena fração do chumbo está dissolvida na água, pois a maior parte do metal encontra-se fortemente ligada ao sedimento (WHO, 1989). Em organismos aquáticos a captação e acúmulo do chumbo da água e sedimentos são influenciados por vários fatores ambientais como temperatura, salinidade e pH, além do conteúdo dos ácidos húmico e algínico.

É pouco provável que o chumbo afete plantas aquáticas nos níveis encontrados no ambiente em geral. Na forma de sais, o chumbo apresenta alta toxicidade aguda para invertebrados aquáticos em concentrações acima de 0,1mg/L para organismos de água doce, e 2,5mg/L para organismos marinhos. A CL_{50}, em 96 h, para peixes varia entre 1 e 27mg/L em águas moles e entre 440 e 540mg/L em águas duras para as mesmas espécies. As concentrações de chumbo disponíveis sugerem que pouco do chumbo total encontra-se em solução em águas duras. Os sais de chumbo são pouco solúveis na água, e a presença de outros sais reduzem a disponibilidade do metal a organismos, devido à precipitação.

Em relação às plantas aquáticas, existem poucas evidências de efeitos do chumbo em concentrações entre 1 e 15 mg/L ou abaixo desse intervalo. Alguns estudos demonstraram que a adição de sedimentos não contaminados reduz a toxicidade do chumbo em plantas aquáticas, através da redução de sua disponibilidade (WHO, 1989).

Altos níveis de metais no solo podem levar à captura pelas plantas e escoamento para as águas superficiais e subterrâneas. A contaminação de plantas por metais pode ocorrer diretamente da contaminação aquática ou do solo, com subsequente

transferência para a planta. De modo geral, as concentrações individuais de cada metal em plantas são baixas e mantidas dentro de estreitos limites para garantir a atividade biológica (JORDÃO et al., 1999).

Nos ecossistemas de invertebrados aquáticos algumas populações são mais sensíveis do que outras, e a estrutura da comunidade pode ser adversamente afetada pela contaminação por chumbo. Entretanto, populações de áreas poluídas podem mostrar mais tolerância ao chumbo em relação às de áreas não poluídas. Em outros organismos, a adaptação a condições de hipóxia pode ser retardada pelas altas concentrações do metal. A captação de chumbo pelos peixes alcança um equilíbrio somente após algumas semanas de exposição. O chumbo acumula-se principalmente nas brânquias, fígado, rins e ossos. Os ovos dos peixes mostram um aumento dos níveis de chumbo com o aumento da exposição (WHO, 1989).

Ao contrário dos compostos inorgânicos do chumbo, o chumbo tetralquila é rapidamente captado pelo peixe e rapidamente eliminado após o término da exposição (WHO, 1989).

Em crustáceos, as concentrações de chumbo são mais altas em conchas ricas em cálcio, quando comparadas com os tecidos moles. Essas concentrações se relacionam com os níveis no sedimento (WHO, 1989).

Em golfinhos, o chumbo é transferido das mães para a ninhada durante o desenvolvimento fetal e a lactação, podendo estar relacionado com o metabolismo do cálcio (WHO, 1989).

Em áreas localizadas nos Municípios de Conselheiro Lafaiete e Ouro Branco, Minas Gerais, que constitui região de mineração e com presença de fundições, JORDÃO et al. (1999) obtiveram concentrações de chumbo em diversas espécies de plantas, que variaram de 0,8 μg/g no gênero *Melinis minutiflora* a 1,4 μg/g no *Paspalum.* A toxicidade em plantas ocorre em concentrações acima de 30 μg/g. Os mesmos autores encontraram em músculos e vísceras de peixes (*Astyanax* sp) de rios dessas localidades concentrações que variaram de 0,6 a 3,0 μg/g em peso seco, mais baixas do que os valores estabelecidos pelos padrões ambientais brasileiros (8 μg/g em peso seco).

Níveis de Cd, Cu, Pb e Ni foram determinados em ostras da espécie *Pinctada radiata* coletadas de três locais ao longo da costa do Kuwait, Golfo da Arábia durante quatro meses (março a junho) nos anos de 1990 e 1992. As concentrações médias de Pb nas amostras coletadas durante o ano de 1992 (13,61 e 5,86 μg/g) foram aproximadamente 54 e 27 vezes maiores do que aquelas verificadas em ostras da espécie *Crassostra anglata* do estuário Huelva, Espanha e espécie *Rangia cuneata* da baía de São Luís nos EUA. Este aumento de concentração pode estar relacionado com a Guerra do Golfo ocorrida em 1991 onde grandes quantidades de óleo cru, produto de combustão incompleta e outros materiais foram lançados no meio ambiente marinho (BOU-OLAYAN et al., 1995).

1.4.2.3. Plantas e animais terrestres

O chumbo ocorre naturalmente nas plantas e resulta da sua captação do meio ambiente. O metal afeta as plantas em locais onde as concentrações ambientais são muito elevadas (WHO, 1989). Existe uma dificuldade em se estabelecer os níveis originais do chumbo em plantas devido aos usos do metal, como na aplicação direta de substâncias químicas contendo chumbo na agricultura e de fertilizantes contaminados. Nos Estados Unidos, o chumbo tem sido encontrado em fertilizantes superfosfatados em concentrações acima de 92 mg/Kg. O lodo de esgoto usado como uma fonte de nutrientes na agricultura, também pode conter elevadas concentrações do metal. O solo que recebeu grandes aplicações por longos períodos de tempo (anos), apresentou níveis iguais a 425 mg/Kg, enquanto que a concentração em solos não tratados foi igual a 47 mg/Kg (WHO, 1995).

A tendência do chumbo inorgânico em formar sais altamente insolúveis e complexos com vários ânions, juntamente com sua ligação aos solos, reduz drasticamente a disponibilidade do metal em plantas terrestres, via raízes. Nas bactérias, o chumbo é primordialmente encontrado na parede celular. Fenômeno similar ocorre em plantas superiores (WHO, 1995).

Nas plantas superiores, o chumbo está associado com a parede celular. Parte do metal que passa para a célula da raiz da planta pode combinar-se com novos materiais da parede celular e em seguida, ser removido do citoplasma para a parede da célula. Do chumbo remanescente nas células da raiz, existem evidências de pouca translocação para outras partes da planta, pois os níveis encontrados no broto e no tecido foliar são

geralmente muito menores do que na raiz. A captação foliar do chumbo ocorre, mas numa extensão muito pequena (WHO, 1995).

Os métodos de monitorização da bioacumulação podem ser divididos em dois grupos: ativos e passivos. A monitorização ativa inclui a exposição de espécies bem definidas, sob condições controladas, enquanto a monitoração passiva refere-se à observação ou análise química de plantas nativas. CEBURNIS, VALIULIS (1999) propuseram um método para monitorização ativa de metais, utilizando musgos como coletores ambientais. Verificaram que o Pb, Ni, Cu e V foram melhor retidos, o que possibilita a utilização destes sistemas biológicos na monitoração ambiental a longo prazo.

A Tabela 18 apresenta concentrações de metais em culturas cultivadas em solos contaminados com poeira de zinco e chumbo provenientes de uma fundição. Esses níveis foram obtidos em solos com pH 7-8, apresentando concentrações de chumbo em solos controle iguais a 0,3, 6,8 e 25 mg/kg para cádmio, chumbo e zinco, respectivamente. Em solos contaminados os valores foram iguais a 106, 5450 e 11.400 mg/Kg, respectivamente. Embora o teor de metais nos solos contaminados seja elevado, os níveis na planta permanecem baixos. Normalmente, a captação de metais pela planta, não ocorre numa resposta linear às concentrações de metais no solo, exceto em níveis muito baixos (DUDKA, MILLER, 1999).

TABELA 18. Concentrações de metais (mg/kg) em culturas desenvolvidas em solos contaminados com poeira de uma fundição de zinco e chumbo, Estados Unidos

Metal e tipo de solo		**Cevada**		**Tubérculos de batata**	
		palha	**grão**	**intacto**	**peletizado**
Cádmio	controle	0,34	0,12	0,15	0,16
	contaminado	2,4	0,7	3,21	1,67
Chumbo	controle	7,3	0,4	0,24	0,21
	contaminado	13	2	15,4	0,89
Zinco	controle	25	29	25	23
	contaminado	99	58	172	55

FONTE: DUDKA, PIOTROWSKA (1995), apud DUDKA, MILLER, 1999

Em animais, existe uma correlação positiva entre o chumbo nos tecidos e as concentrações do metal provenientes da dieta, embora os níveis tissulares sejam quase sempre mais baixos. A distribuição do chumbo no organismo animal está intimamente relacionada ao metabolismo do cálcio. Entretanto, a forma orgânica tetravalente do chumbo, que é geralmente mais tóxica do que a divalente e a forma inorgânica, não segue esse metabolismo (WHO, 1995).

Altos níveis do metal são encontrados em sangue, rins, fígados e ossos de animais (especialmente pássaros) atingidos por projéteis de arma de fogo (WHO, 1989).

1.4.3. Riscos ao meio ambiente e acidentes relatados

A maior parte dos acidentes descritos na literatura mundial ocorreu durante o transporte dos compostos do chumbo, sendo relatados apenas aqueles que atingiram maiores proporções. A maior freqüência dos acidentes relatados ocorreu com o chumbo tetraetila. Os acidentes estão descritos na Tabela 19, obtidos por The Major Hazard Incident Data Service (MHIDAS, 1999).

No Centro de Informação Antiveneno, estado da Bahia, foi relatado o atendimento de uma família de seis pessoas (2 adultos e 4 crianças) expostas ao chumbo durante 4 anos, numa oficina de reforma de baterias automotivas. Uma dessas crianças, do sexo masculino e com oito anos na época do atendimento, apresentou nível de chumbo em sangue igual a 105 μg/dL e um quadro agudo grave, que evoluiu com alterações do desenvolvimento psíquico e neuropatia periférica (REBOUÇAS, GUIMARÃES, 1995).

No período de 1994 a 1997, de um total de 1.369 atendimentos de acidentes por chumbo, provenientes de seis Centros de Controle de Intoxicação no Brasil, apenas 1,1% se relacionam com acidentes com crianças (até 12 anos). Em 35,9% dos atendimentos foram relatadas manifestações clínicas, caracterizando a intoxicação. Em aproximadamente 64% foi constatada apenas a exposição. A maior parte dos pacientes atendidos (93,13%) nesses centros trabalhava em indústrias, sendo a exposição ocupacional ao chumbo o maior risco de intoxicação (ALONZO, 2001).

No Centro de Informação Toxicológica do Rio Grande do Sul, dos 57 casos de acidentes por chumbo atendidos no período de 1995 a 2000, 5,2% ocorreram com crianças na faixa de 1 a 4 anos. Também nesse centro, dos casos reportados no período de 1997 a 2000, a maior parte (64%) foi proveniente da exposição ocupacional ao chumbo.

TABELA 19. Acidentes relatados no mundo com os compostos do chumbo, a partir de 1980

Ano	Local	Composto do chumbo	Tipo de acidente	Origem	Causa	Pessoas afetadas
1982	Livingston, Lousiana, EUA	chumbo tetraetila (líquido)	incêndio	transporte em contêineres por estrada de ferro	falha mecânica, impacto	n.c.
1984	Carlisle, Cumbria, Reino Unido	chumbo tetraetila (líquido)		transporte em contêineres por estrada de ferro	impacto	n.c.
1986	Hemel Hempstead, Hertfordshire, Reino Unido	óxido de chumbo vermelho (pó, poeira)	liberação instantânea	transporte em contêineres	falha mecânica, fator humano	150
1986	Hoo, Reino Unido	rejeito de chumbo e cobre	liberação	transporte em contêineres		n.c.
1986	Ellesmere Port, Cheshire, Reino Unido	chumbo tetraetila (líquido)	fogo	durante processamento na indústria		n.c.
1988	Post Lake, Ontário, Canadá	chumbo (sólido)	liberação instantânea	transporte em contêineres por estrada de ferro	impacto	n.c.
1992	Deepwater, New Jersey, EUA	chumbo tetraetila	explosão, fogo	durante estocagem na indústria, pressão atmosférica		3
1993	Aktyuz, Kirghizia	chumbo	liberação	durante transporte no gaseoduto		n.c.
1993	Droitwich, Worcestershire, Reino Unido	chumbo (sólido)	liberação	doméstico ou comercial	falha mecânica	1
n.c 1995	Darlington, County Durham, Reino Unido	pó de chumbo	liberação	transporte em contêineres	impacto	n.c.
1997	Portsmouth, Hampshire, Reino Unido	nitrato de chumbo (sólido)	liberação	transporte em contêineres		n.c.

n.c.= não consta

FONTE: MHIDAS, 1999, modificado

1.5. PADRÕES DE CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL E DE EXPOSIÇÃO HUMANA

1.5.1. Exposição ambiental

1.5.1.1. Ar

Os níveis de chumbo no ar têm sido monitorizados em diversos países, sendo que essas concentrações variam muito de local para local.

Quase todo o chumbo encontrado na atmosfera está ligado a finas partículas menores que 1 μm de diâmetro, embora algumas possam ser solubilizadas em pequenas gotas ácidas na forma de aerosol (névoas ou neblinas) (WHO, 1995).

Nos Estados Unidos, o *Clean Air Act* estabeleceu dois tipos de padrão de qualidade nacional do ar: o padrão primário, que visa estabelecer limites para proteção da saúde pública, incluindo as populações sensíveis (asmáticos, crianças e idosos) e o secundário, que propões limites para proteção do bem estar público, incluindo proteção contra diminuição da visibilidade, danos aos animais, culturas, vegetação e construções. De acordo com o *Ambient Air Quality Standards,* o valor padrão (primário e secundário) para concentrações de chumbo no ar, foi estabelecido em 1,5 $\mu g/m^3$, média trimestral (USEPA, 2000).

Os valores-guia europeus estabelecem um limite anual para o chumbo na atmosfera igual a 2 $\mu g/m^3$ (LEROYER et al., 2000).

No México, a *Norma Oficial Mexicana NOM-026-SSA1-1993*, estabeleceu 1,5 $\mu g/m^3$ (média trimestral) como valor permissível para a concentração de chumbo no ar ambiente (DUARTE, 1995). Naquele país já foram reportadas concentrações que variaram entre 0,6 e 5,7 $\mu g/m^3$ no ano de 1987. Entre os anos de 1990 e 1993, os níveis do metal no ar mostraram uma tendência decrescente (abaixo de 1,5 $\mu g/m^3$), devido à diminuição do chumbo tetraetila na gasolina e à regulamentação industrial (DUARTE, 1995).

Vários estudos demonstram que as concentrações atmosféricas decrescem conforme a distância da fonte de emissão. WANG et al. (1995) apud WHO (1995) observaram que concentrações de chumbo no ar próximas a fontes estacionárias onde as emissões não são controladas, como fundições de chumbo, variaram de 10 $\mu g/m^3$ na área da fundição, a 1,5 $\mu g/m^3$ numa distância de 1 kilômetro. Num estudo realizado na Bélgica próximo a uma fundição primária de chumbo, ROELS et al. (1980) verificaram concentrações de chumbo no ar que variaram de 2,68 a 4,06 $\mu g/m^3$ em distâncias menores do que 1 km da fonte e de 0,49 a 1,00 $\mu g/m^3$ a 2,5 km da fonte. Foram encontradas fortes associações entre o chumbo na poeira, no ar e nas mãos das crianças que viviam no entorno da área da fundição.

As publicações revelam tendência à diminuição de chumbo na atmosfera em diversos países, decorrente do decréscimo do uso da gasolina aditivada com chumbo, além do controle das emissões de outras fontes. No Estados Unidos, em 1990, observou-se um decréscimo nos níveis do metal atmosférico em áreas urbanas, com concentrações abaixo de 0,07 $\mu g/m^3$. Tais reduções também têm sido reportadas no Canadá, Alemanha, Noruega e Reino Unido (WHO,1995).

1.5.1.2. Solo e água

Como visto anteriormente (ítem 1.3.5.3), as concentrações naturais de chumbo no solo são baixas (variam até 30 ppm). Em solos rurais, foram obtidas médias geométricas iguais a 42 mg/Kg (DAVIES, 1983, apud WHO,1995) e 48 mg/Kg (McGRATH, 1986, apud WHO, 1995) no Reino Unido. Os níveis de chumbo em solo urbano variam muito, dependendo da deposição e acumulação de partículas atmosféricas provenientes de fontes antropogênicas.

A Tabela 20 apresenta padrões de chumbo no solo para áreas de uso residencial, estabelecidas em alguns países.

No Estado de São Paulo, Brasil, foram sugeridos valores orientadores para metais em solos e águas subterrâneas, embora temporários. Com base em análises de amostras ambientais, valores de referência de qualidade foram estabelecidos para efetuar a proteção do solo e das águas subterrâneas. Para o chumbo, o valor sugerido no solo foi igual a 17mg/kg e nas águas subterrâneas abaixo de 1mg/L (CETESB, 2001).

Os valores de alerta representam um limite para detecção de metais no solo, provenientes do tratamento e/ou disposição de resíduos sólidos, aplicação de lodo de estações de tratamento, aplicação de efluentes tratados, entre outros. O valor de alerta para chumbo foi sugerido em 100 mg/kg solo (CETESB, 2001).

Os valores de intervenção foram baseados na avaliação de risco, tendo um caráter corretivo. Indica a existência de contaminação dos solos ou águas subterrâneas. Os valores de intervenção para solos agrícolas, residenciais e industriais foram estabelecidos em 200, 350 e 1.200 mg/kg, respectivamente. Para águas subterrâneas, foi igual a 10 ng/L (CETESB, 2001).

TABELA 20. Padrões de chumbo para o solo de áreas residenciais

Local	**Padrão adotado (µg/g)**
Estados Unidos (federal)	500
Minnesota	500[a]
	375[b]
OME, Canadá	500[c]
Holanda	50[d]
	150[e]
	600[f]
Inglaterra	500[g]
Londres, Reino Unido	500[h]

[a]regra emergencial proposta
[b]solo arenoso
[c]solo não arenoso
[d]valor de fundo
[e]investigação adicional
[f]valor de limpeza
[g]re-desenvolvimento de terras industriais
[h]padrão adotado para poeiras
FONTE: SHARMA, REUTERGARDH, 2000, modificado

ELHELU et al. (1995) obtiveram em Washington, Estados Unidos, níveis médios de chumbo em solo urbano que variaram de 53,7 a 471,4 ppm nas localidades estudadas, sendo que as concentrações originais apresentaram valores entre 10 e 50 ppm. Ainda naquele país, foram registrados níveis que variaram entre 200 e 3.300 mg/kg (USEPA, 1989, apud WHO, 1995) e concentrações de 10.960 mg/kg em solos de jardins (MIELKE et al., 1984, apud WHO, 1995).

Em Antofagasta, Chile, numa área urbana próxima a locais de armazenamento de chumbo, SEPÚLVEDA et al. (2000) encontraram níveis do metal no solo que variaram entre 81 e 3.159 mg/Kg. Os níveis controle variaram de 51 a 321 mg/kg. No ar, obtiveram uma média igual a 0,28 $\mu g/m^3$ para os 6 meses amostrados.

LEROYER et al. (2000) no norte da França, encontraram níveis de chumbo em solo dentro do intervalo de 100 a 1.700 mg/kg, em áreas próximas a emissões industriais.

Na região de Hettstedt, antiga Alemanha Oriental, em áreas próximas a uma fundição de chumbo, foram encontradas concentrações do metal no solo de até 3.900 mg/kg, muito elevadas quando comparados ao valor de fundo de 139 mg/kg (BAYERN, 1991, apud TREPKA et al., 1997).

Em Santo Amaro da Purificação, estado da Bahia, SILVANY-NETO et al. (1996) reportaram que no ano de 1980, grande parte das crianças que moravam cerca de 500 metros de uma fundição de chumbo, estavam expostas ao solo contendo mais de 10.000 ppm do metal. Em 1985, essa porcentagem diminuiu em 25%. Os estudos realizados na mesma localidade nos anos de 1980 a 1985, demonstraram associação positiva entre os níveis de chumbo no solo e plumbemia em crianças (SILVANY-NETO et al., 1989). Vários outros estudos apontam para uma associação entre níveis de chumbo no solo e no sangue de crianças (BJERRE et al., 1993; COOK et al., 1993; LANPHEAR et al., 1996; MURGUEYTIO et al., 1998; ELHELU et al., 1995).

A Tabela 21 apresenta níveis de chumbo no solo em áreas de mineração encontrados em diversas partes do mundo.

A Tabela 22 apresenta as quantidades máximas permitidas de metais em lodo de esgoto, adotadas por vários países.

As cargas cumulativas máximas de chumbo permitidas pela aplicação de lodo em solos agrícolas corresponde a 300 Kg/ha, e a taxa máxima de aplicação anual do lodo nesses solos é igual a 15 Kg/ha (USEPA, 1996 apud BETTIOL, CAMARGO, 2000).

TABELA 21. Níveis de chumbo em solo obtidos em áreas de mineração, em diversos países

Local	Níveis de Chumbo no Solo	Níveis Originais	Controle	Referência
Sala, Suécia	295 µg/g[a] (20-5000 µg/g)[b]		31 µg/g[a] (10-39 µg/g)[b]	BERGLUND et al., 2000
Big River Mine Tailings (113 Km de St. Louis), Missouri, EUA	1.282,28 µg/g[c] *(playgrounds)*		127,15µg/g[c]	MURGUEYTIO et al., 1998
	1.078,76 µg/g[c] (quintal das residências)		87,57 µg/g[c]	
Broken Hill, Austrália	210-2.286 ppm[b]	300 ppm[c]		GULSON et al., 1996
Falun, Suécia	até 1.400 µg/g (quintal das residências)	16 µg/g[c]		BJERRE et al., 1993
Ledville, Colorado, EUA	1000[c]-2.453[c] ppm			COOK et al., 1993

[a]mediana, [b]valor mínimo e máximo, [c]média

TABELA 22. Concentrações máximas permitidas de chumbo em lodo de esgoto utilizado na agricultura, de acordo com diversos países

País	Concentração máxima de chumbo (mg/kg)
Europa	750-1200
Dinamarca	120
Alemanha	900
Finlândia	100
França	800
Holanda	100
Noruega	100-300
Suécia	100
Estados Unidos (EPA)	300-840

FONTE: HEDBERG et al. (1996) apud WHO, 1995

As concentrações de chumbo em poeira caseira variam muito em diferentes áreas do mundo e podem ser uma fonte significativa de exposição ao metal, particularmente para crianças. Vários estudos têm associado níveis de chumbo em poeira caseira e plumbemia em crianças (LANPHEAR et al., 1996; TREPKA et al., 1997; MEYER et al., 1998).

1.5.2. Exposição ocupacional

Exposições ocupacionais ao chumbo que resultam em intoxicação, com sintomatologia clínica moderada, ainda ocorrem em muitos países. Embora os adultos sejam os principais envolvidos, nos países com indústria em desenvolvimento e pequenas indústrias caseiras, a distinção entre casa e local de trabalho muitas vezes não existe (WHO, 1995).

Em inúmeros estudos sobre os determinantes das concentrações sanguíneas de chumbo em crianças de diferentes faixas etárias, os autores concluíram que a ocupação do pai é uma variável fortemente preditiva. O transporte da poeira de chumbo do local de trabalho dos pais ou de outra pessoa que vive na mesma casa, através de roupas, sapatos, cabelo e pele, pode ser uma importante rota de exposição para crianças (GRANDJEAN, BACH, 1986; KNISHKOWY, BAKER, 1986; CHENARD et al., 1987; COOK et al., 1993; GULSON et al., 1996; CHIARADIA et al., 1997; BAGHURST et al., 1999; ROSCOE et al., 1999).

Os riscos potenciais da exposição ocupacional ao metal em fundições e refinarias do chumbo primário ou secundário são bem reconhecidos, embora em inúmeras outras ocupações, os trabalhadores podem estar altamente expostos ao chumbo no ar. A Tabela 23 apresenta uma compilação realizada pela NIOSH (2000) de dados obtidos em publicações sobre algumas indústrias e ocupações associadas a elevados níveis de plumbemia em trabalhadores.

A Tabela 24 apresenta os limites de exposição para a atmosfera do ambiente de trabalho, adotados por diferentes agências internacionais. Embora a maior parte dos padrões de exposição ocupacional seja baseada apenas nas concentrações de chumbo no ar, essa rota de exposição não reflete a exposição diária total de trabalhadores, incluindo a exposição através de alimentos, água, bebidas alcoólicas e poeiras (WHO, 1995).

TABELA 23. Alguns tipos de indústrias e ocupações associadas com altos níveis de chumbo em sangue (μg/dL)

Ano	Atividade	Nº de trabalhadores	Níveis de chumbo em sangue
1996	Remoção de pintura de uma ponte de aço por rajada abrasiva	5 de 22	> 50
1994	Demolição de construção de conjuntos habitacionais (construídos antes da guerra) em *Bronx*, Nova York	2	21
1990	Empregados de uma companhia de formulações de concentrado de tinta para plásticos	1	52
1989	Trabalhadores da produção de sulfato e estereato de chumbo (estabilizadores usados na manufatura do PVC)		48
1987	Manufatura de canos de PVC	23	33-105
1995	Trabalhadores de fábrica de vidro colorido com chumbo em Beijing	36	26-79
1991	Ceramista	1	Elevado
1982	Trabalhadores de fundição de chumbo secundário (estudo realizado na Indonésia)	2.000	70
1994	Manufatura de componentes eletrônicos	3 de 7	>25
1982	Manufatura de baterias (estudo na Indonésia)	2.000	52
1996	Manufatura de baterias	72	48
1997	42 oficinas de conserto de radiadores em Colorado, EUA	22%	>40
1992	Instrutores de tiros em galerias internas em Nova York	37	>40
1994	6 clubes de tiro ao alvo em Nova Zelândia; atiradores com média de atividade de 70min/semana durante 6 meses, quando os níveis de chumbo em sangue foram obtidos		55

FONTE: NIOSH, 2000, modificado

TABELA 24. Limites de exposição para o chumbo na atmosfera do ambiente de trabalho, de acordo com várias instituições

Instituição	Nível recomendado
ACGIH TLVs	0,05
TWA (mg/m^3)	
OSHA PELs	0,05
TWA (mg/m^3)	
NIOSH RELs	<0,1*
TWA (mg/m^3)	
DFG	
TWA (mg/m^3)	0,1
Brasil LTs	0,1
(mg/m^3)	
Categoria carcinogênica	EPA-B2
	IARC-2B
	TLV-A3

*níveis de chumbo em sangue <0,06 mg/100g

Legenda: ACGIH –American Conference of Governmental Industrial Hygienists; **OSHA** – Occupational Safety and Health Administration; **NIOSH** – National Institute for Occupational Safety and Health; **EPA** – U.S. Environmental Protection Agency; **IARC** – International Agency for Research on Cancer; **DFG** - República Federal da Alemanha; **TLVs** (Threshold Limit Values) – Valores Limites; **PELs** (Permissible Exposure Limits) – Limites de exposição permitida; **RELs** (Recommended Exposure Limits) – Limites de Exposição Recomendada; **LTs** – Limites de Tolerância; **TWA** (Time-Weighted Exposure Concentration) – Concentração Média Ponderada pelo Tempo para 8 horas diárias ou 10 horas diárias e quarenta horas por semana; **Brasil,** NR15; **EPA B** – Provável carcinogênico para o homem; **IARC-2B** –**TLV-A3** – carcinogênico para animal; dados epidemiológicos não revelaram carcinogenicidade para o homem.

A Tabela 25 apresenta limites de chumbo no ar do ambiente de trabalho estabelecidos em vários países, como uma média ponderada no tempo, para jornada de 8 horas diárias ou 40 horas por semana, para refletir a exposição ocupacional diária ou semanal.

TABELA 25. Limites de chumbo no ar (mg/m^3)para exposição ocupacional, em vários países

País	Nível máximo de chumbo
Marrocos, Argentina, Austrália, Peru, França, Itália, Tailândia, África do Sul, Espanha	0,2
Bélgica, Canadá, Comunidade Européia, Índia, Irlanda, México, Reino Unido	0,15
Austrália, Dinamarca, Finlândia, Alemanha, Israel, Japão, Holanda, Suécia, Suíça	0,1
Noruega, Estados Unidos	0,05

FONTE: MAYER, WILSON, 1998

Vários países estabelecem um nível máximo de chumbo em sangue, acima do qual um indivíduo deve ser afastado da exposição no ambiente de trabalho, até que as concentrações de plumbemia retornem a níveis aceitáveis. Com o refinamento das técnicas analíticas e o desenvolvimento do conhecimento dos níveis sob os quais os efeitos adversos ocorrem, as concentrações máximas permitidas de chumbo em sangue tendem a diminuir (MAYER, WILSON, 1998). Nas décadas de 60 e 70, era comum limites máximos de 100 µg/dL. Atualmente, esses níveis foram reduzidos e se encontram na faixa de 50 a 80 µg/dL em diferentes países, conforme mostra a Tabela 26.

TABELA 26. Limites de chumbo no sangue (μg/dL) para a exposição ocupacional, em vários países

País	Nível máximo de chumbo
Homens	
África do Sul	80
Canadá, Comunidade Européia, França, Alemanha, Grécia, Irlanda, Itália, Luxemburgo, Espanha, Tailândia,Reino Unido	70
Brasil, Israel, Japão, Marrocos, Holanda, Peru	60
Austrália, Bélgica, Dinamarca, Finlândia, Noruega, Suécia, Estados Unidos	50
Mulheres	
África do Sul, Reino Unido	40
Alemanha, Israel, Noruega, Suecia	30
Austrália	20

FONTE: MAYER, WILSON, 1998 modificado

No Brasil, de acordo com a Norma Regulamentadora nº 7 do Ministério do Trabalho, os parâmetros para controle biológico da exposição ao chumbo inorgânico são: chumbo em sangue, ácido δ aminolevulínico na urina (ALAU) ou zincoprotoporfirina (ZPP) no sangue. Os valores de referência para normalidade e os índices biológicos máximos permitidos são, respectivamente, até 40 μg/dL e 60 μg/dL para o chumbo em sangue, até 4,5 mg/g creatinina e 10 mg/g creatininina para o ALAU e até 40 μg/dL e 100 μg/dL para ZPP no sangue. Para o chumbo tetraetila, o indicador biológico para o controle da exposição é o chumbo na urina, sendo o valor de referência até 50 μg/g creatinina e o índice biológico máximo permitido igual a 100 μg/dL.

Devido à observação de efeitos nocivos em concentrações de chumbo no sangue acima de 30 μg/L, a ACGIH estabelece como biomarcador da exposição ao chumbo somente a determinação de chumbo no sangue, sugerindo como limite biológico de exposição o valor mencionado.

1.5.3. Exposição da população geral

1.5.3.1. Alimentos e bebidas

Em adultos, a maior fonte de exposição não ocupacional ao chumbo, ocorre através dos alimentos e bebidas. A proporção do ingresso total do metal derivada de alimentos é dependente da concentração de chumbo no ar, água e outras fontes (WHO, 1995), e varia muito de país para país.

Foi recomendada uma Ingestão Tolerável Semanal Provisória (*Provisionally Tolerable Weekly Intake - PTWI*) de 25 μg/kg de peso corporal, para uma criança de 2 anos de idade e pesando 10 kg, que é equivalente a um ingresso diário total de 36 μg de chumbo. Tem sido observado que a PTWI corresponde a 6 μg/dL de chumbo em sangue, valor próximo aos níveis associados com os efeitos adversos observados em crianças (JECFA, 1993).

Na cadeia alimentar (solo→ planta→ animal→ homem) o chumbo é diluído, sendo que nenhum dano agudo através dela foi reportado (DUDKA, MILLER, 1999). Pessoas que consomem grandes quantidades de alimento enlatado, cujas latas apresentam soldas com chumbo, costumam apresentar elevados níveis. Entretanto, essa fonte de exposição atualmente tem sido diminuída em alguns países, através da substituição das soldas com chumbo por tecnologias alternativas (DUDKA, MILLER, 1999). Nos Estados Unidos e no Reino Unido, tem-se observado um decréscimo no ingresso de chumbo proveniente de alimentos, durante as últimas duas décadas. Nos EUA, parte desse decréscimo é atribuído à diminuição do uso de alimentos e bebidas enlatadas com solda com chumbo (WHO, 1995).

A Tabela 27 apresenta dados sobre a contribuição dos alimentos nos níveis de chumbo, provenientes da dieta no Canadá, Finlândia, Holanda e Reino Unido.

TABELA 27. Contribuição dos alimentos nos níveis de chumbo na dieta de alguns países

País	Alimento	Porcentagem de Pb ingerido na dieta
Canadá	vegetais	17
	carnes (bovina, peixe, aves)	17
	bebidas	15
	cereais e derivados	15
	frutas e sucos	10
Finlândia	cereais e derivados	24
	frutas	22
	bebidas, doces, etc.	20
	leite e derivados	17
	vegetais	9
Holanda	água de beber	30
	cereais e derivados	17
	vegetais	12
	vinhos e outras bebidas alcoólicas	9
	frutas	6
Reino Unido	pães e cereais	15
	bebidas	14
	batatas	10
	leite	9
	vegetais enlatados	8

FONTE: GALA-GORCHEV, 1991, apud WHO, 1995

A Tabela 28 apresenta níveis representativos de chumbo em gêneros alimentícios, obtidos de 20 países, através de dados da *Global Environmental Monitoring System-GEMS/FOOD*, que são níveis comparáveis aos reportados nos Estados Unidos e Canadá.

TABELA 28. Níveis representativos de chumbo em alimentos

Alimento	Níveis típicos de chumbo (μg/Kg)
cereais	60
raízes e tubérculos	50
frutas	50
vegetais	50
carnes	50
óleos e gorduras vegetais	20
peixes	100
legumes	40
ovos	20
nozes e óleo de sementes	40
miúdos de animais	20
crustáceos	20
especiarias e ervas	30
água para consumo	20
bebidas enlatadas	200
alimentos enlatados[a]	200

[a]assumindo que o consumo seja 2% do total

FONTE: GALA-GORCHEV, 1991, apud WHO, 1995

A contaminação de plantas por metais pode levar a problemas como diminuição do rendimento da safra e acúmulo dos elementos potencialmente tóxicos nas partes comestíveis, usadas como alimento ou ração. O chumbo nos alimentos e ração provém

principalmente da deposição aérea de partículas ricas em chumbo no solo e nas superfícies das plantas. A contaminação industrial pode resultar em concentrações de chumbo em plantas iguais a 30 mg/Kg ou mais. Gêneros alimentícios provenientes de plantas contém mais chumbo do que os de origem animal (DUDKA, MILLER, 1999).

A Tabela 29 apresenta níveis de metais obtidos em culturas cultivadas em solos localizados longe de fontes de contaminação, em várias regiões dos Estados Unidos (DUDKA, MILLER, 1999). Observa-se que as concentrações de chumbo e cádmio foram maiores em alface e agrião e mais baixas em grãos.

TABELA 29. Concentrações de metais (mg/kg), em partes comestíveis de culturas crescidas em solos não tratados, Estados Unidos

Elemento	Cd		Pb		Zn	
	média	95°[a]	Média	95°[a]	média	95°[a]
alface	0,44	2,1	0,19	1	46	78
espinafre	0,8	1,5	0,53	1,2	43	128
batata	0,14	0,36	0,03	0,1	15	27
trigo	0,04	0,12	0,02	0,17	29	48
arroz	0,01	0,03	0,01	0,03	15	20
milho	0,01	0,07	0,01	0,03	22	30
cenoura	0,16	0,79	0,05	0,24	20	48
cebola	0,09	0,24	0,04	0,09	16	26
tomate	0,22	0,61	0,03	0,11	22	29
amendoim	0,07	0,21	0,01	0,03	31	42
soja	0,04	0,18	0,04	0,1	45	59

[a]95° percentil

FONTE: WOLNIK et al., 1983 e 1985, apud DUDKA, MILLER, 1999

Com o objetivo de verificar o teor de chumbo em misturas de sal mineral utilizadas como suplemento na alimentação do gado, foram determinadas as concentrações do metal em amostras provenientes dos estados de São Paulo, Paraná, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul. Considerando-se o limite máximo atribuído pelo conselho norte-americano *National Research Council* de 1980, que é de 30 ppm, dos resultados obtidos em São Paulo e no Paraná, 30% estavam acima do limite. Nos estados de Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, o percentual foi de 40 % (MARÇAL et al., 1999, 2001). Entretanto, bovinos que consumiram concentrações de chumbo iguais a 44, 47, 38 e 36 ppm (matéria seca), por um período ininterrupto de um ano, apresentaram níveis sanguíneos dentro do limite de tolerância biológico atribuído à espécie bovina, que é de 0-0,25 ppm (MARÇAL et al., 1998).

A contaminação de bebidas alcoólicas por chumbo pode ocorrer de várias formas como, por exemplo, através do uso da solda de chumbo em barris ou resíduos de praguicidas (arsenato de chumbo) no solo, usados na cultura da uva. Além disso, as bebidas alcoólicas tendem a ser ácidas e existe a possibilidade de grande quantidade de chumbo ser dissolvida durante a preparação, armazenagem ou no momento de servi-las (WHO, 1995). A Tabela 30 apresenta a análise quanto ao teor de chumbo de 432 vinhos de mesa, comercializados nos Estados Unidos.

TABELA 30. Teores de chumbo em vinhos de mesa comercializados nos Estados Unidos

Intervalo (µg/L)	**Número de amostras**	**Porcentagem do total de amostras analisadas**
0-10	36	8,3
11-25	62	14,4
26-50	105	24,3
51-100	144	33,3
101-250	64	14,8
251-500	12	2,8
501-673	9	2,1

FONTE: U.S. Department of the Treasury, 1991, apud WHO, 1995

Existe ainda a possibilidade de o chumbo contaminar alimentos através de sua migração de recipientes que o contêm para os alimentos. O metal pode migrar de latas com soldas de chumbo, travessas de cerâmica, objetos de cristal e decalques ou desenhos presentes nos invólucros de alimentos. Alimentos ácidos tender a remover mais chumbo, embora certos alimentos, como milho e feijão, estejam associados com uma maior liberação do metal, que não é explicada apenas pela acidez. O oxigênio parece acelerar a liberação de chumbo dos recipientes alimentares (WHO, 1995).

Com o objetivo de verificar a influência do cozimento de alimentos em cerâmicas vitrificadas na exposição ao chumbo em crianças, BATRES et al. (1995) na cidade de San Luis Potosím, México, estabeleceram correlação entre a estimativa da ingestão de chumbo através da dieta e os níveis de plumbemia infantis. O conteúdo de chumbo obtido em feijões cozidos em recipientes metálicos foi 4 ppb, entretanto, essas concentrações aumentaram para 3000 ppb quando o alimento foi cozido em cerâmicas vitrificadas. A ingestão diária de chumbo através da dieta foi estimada em 9,3 μg/dia, entretanto, quando a estimativa inclui feijão cozido em recipientes de barro vitrificado, o valor diário da ingestão aumenta para até um total de 135,8 μg/dia. Crianças que foram expostas ao chumbo através de alimentos cozidos em cerâmicas vitrificadas, apresentaram níveis médios de plumbemia (16,5 μg/dL) mais elevados do que crianças não expostas (14,9 μg/dL).

1.5.3.2. Água para consumo

Elevados níveis de chumbo na água para consumo podem ser encontrados em decorrência da corrosão plúmbica e subseqüente lixiviação do metal em tunulações feitas à base de chumbo. A combinação entre água com baixo pH e baixas concentrações de sais dissolvidos (referência aos agressivos), e encanamentos à base de chumbo ou com soldas do metal no sistema de distribuição, pode lixiviar quantidades substanciais de chumbo. Reservatórios, cisternas e tanques para água, recobertos na superfície com chumbo, podem ser a maior fonte de contaminação pelo metal em água para consumo (WHO, 1995; ATSDR, 1999).

A Tabela 31 apresenta os valores máximos aceitáveis de chumbo na água para consumo, estabelecidos por diferentes instituições, baseados nos efeitos sobre a saúde humana.

TABELA 31. Valores máximos recomendados para chumbo em água de consumo

Instituição	Valores recomendados (mg/L)
USEPA[a]	0,015
WHO[b]	0,01
Valor guia estadual[c]	
Arizona (EUA)	0,02
Maine (EUA)	0,02

FONTE: [a]USEPA, 2000; [b]WHO, 1995; [c]HSDB, 2000

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece para o chumbo concentrações máximas de 0,03 mg/L para as águas classificadas como doce e de 0,01 mg/L para as águas classificadas como salina e salobra. Em relação aos efluentes de qualquer fonte poluidora, o valor máximo estabelecido é igual a 0,5 mg/L (BRASIL, 2001).

O padrão ambiental da Alemanha para água de consumo estabelece concentração máxima igual a 0,04 µg/L (MEYER et al., 1998). Numa pesquisa em nível nacional, realizada pela *Environmental Survey* da República Federativa da Alemanha (1990-1992), foram obtidas concentrações de chumbo em água para consumo extremamente elevadas em algumas áreas da antiga Alemanha Oriental onde os níveis médios foram iguais a 24 µg/L, e o nível máximo obtido igual a 2.600 µg/L. Encanamentos com chumbo foram encontrados em aproximadamente 50% das casas analisadas (ENGLERT, HÖRING, 1994, apud MEYER et al., 1998), e o pH da água para consumo foi geralmente baixo (NÖLLKE et al., 1995, apud MEYER et al., 1999).

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

LEROYER et al., 2000, em área industrial no norte da França; TREPKA et al., 1997, em cidade da antiga Alemanha oriental com história de mineração; CIKRT et al.,1997, na antiga República Checa e BEGEROW et al., 1994, em várias regiões da Alemanha, encontraram associação entre os níveis de chumbo na água para consumo e concentrações de chumbo no sangue em crianças de várias faixas etárias.

Em estudos realizados em áreas de mineração de diversos países, como no Colorado, Estados Unidos (COOK et al., 1993); na Austrália (CHIARADIA et al., 1997); no Missouri, Estados Unidos (MURGUEYTIO et al., 1998); e em Hettstedt, Alemanha (MEYER et al., 1999), os níveis de chumbo na água para consumo foram bastante baixos, não sendo encontrada nenhuma correlação com as plumbemias obtidas em crianças moradoras dessas regiões.

1.5.3.3.Outras exposições

Intoxicações por chumbo clinicamente evidenciadas, devido ao uso de medicamentos e cosméticos, têm sido indentificadas entre bebês, crianças e adultos (WHO, 1995).

Vários compostos do chumbo são usados em elevadas concentrações em medicamentos tradicionais em várias partes do mundo. O *azarcón* (cromato de chumbo), medicamento tradicional no México usado para o tratamento da diarréia, apresenta concentrações de chumbo que podem exceder a 70%, tendo produzido intoxicações em crianças mexicanas (ROMIEU et al., 1995).

LIOU et al. (1996), num estudo realizado com adultos na China, encontraram concentrações de chumbo no sangue mais elevadas nos sujeitos com história de utilização de drogas derivadas de plantas chinesas, as quais estavam potencialmente contaminadas com chumbo, de acordo com pesquisas anteriores.

A Tabela 32 apresenta algumas fontes de exposição ao chumbo, utilizadas em cosméticos e medicamentos tradicionais em várias partes do mundo.

TABELA 32. Fontes de exposição ao chumbo em cosméticos e medicamentos tradicionais

Fonte de chumbo (produto)	Comentários	Referência
Summa/Kohl	Usado na Índia, Paquistão, e outras culturas Mulçumanas como preparação para os olhos; colocado na superfície das conjuntivas ou como adstringente no coto do cordão umbilical	ASLAM, et al., 1979; FERNANDO et al., 1981; SHALTOUT et al., 1981; SHARMA et al., 1990
Medicamento *Hindu folk*	Sementes e raízes para tratamento de diabetes (8mg de chumbo/g)	PONTIFAX, GARG, 1985
Bokhoor	Costume tribal de produzir fumaça de chumbo para prevenir a aproximação do diabo	SHALTOUT et al., 1981
Azarcón	Cromato de chumbo e mistura de óxidos de chumbo para tratamento de desordens gastrointestinais no México e sudoeste dos Estados Unidos	TROTTER, 1990
Pomadas para pele e cosméticos	Cosméticos usados por atores chineses; pomada para pele na Europa	LAI, 1977

FONTE: WHO, 1995

O chumbo também está presente em cigarros, em concentrações que podem variar de 2,5-12,2 µg/cigarro, das quais aproximadamente 2-6% podem ser inalados pelo fumante (ATSDR, 1999). A quantidade do metal no cigarro varia de acordo com sua origem (WATANABE et al., 1987). A Tabela 33 apresenta os teores de chumbo em amostras de diferentes marcas de cigarro vendidas no México, demonstrando que o hábito de fumar pode contribuir para a carga corpórea do metal (ROMIEU et al., 1995).

TABELA 33. Concentrações de chumbo em cigarros comercializados no México

Tipo de cigarro	Nº de amostras	Intervalo (mg/Kg)
Puro	30	2,23-25,46
Cigarros mexicanos	30	0,91-14,69
Cigarros americanos	30	0,55-10,22
Tabaco para pipa	30	2,40-6,27

FONTE: ROMIEU et al., 1995

1.5.4. Ingresso corpóreo humano total

O chumbo absorvido por qualquer via, em decorrência das várias formas de exposição citadas anteriormente, entra na circulação sanguínea, e tem sua carga corpórea determinada pela exposição concomitante dessas distintas vias.

A Tabela 34 apresenta a média diária do ingresso de chumbo para diferentes faixas etárias, nos dois sexos. Esses dados mostram a tendência da diminuição do ingresso corpóreo total do metal nos Estados Unidos.

1.5.4.1. Níveis de chumbo no sangue em várias populações

De um modo geral, nos estudos sobre níveis de chumbo em sangue realizados em vários países observou-se uma queda, nos últimos 15-20 anos, nos países engajados em programas de redução de risco (WHO, 1995).

A Tabela 35 apresenta índices de exposição de chumbo no sangue propostos por várias instituições

TABELA 34. Ingresso médio diário de chumbo (μg) em americanos, de acordo com a faixa etária e o sexo

POPULAÇÃO		ANO					
Idade	**Sexo**	**1980**	**1982**	**1924**	**1986**	**1988**	**1990**
6-11 meses	Masculino/feminino	~34	20	16,7	10	5	3,8
2 anos	Masculino	~45	25,1	23	12,8	5	4,3
	Feminino	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.
14-16 anos	Feminino	s.d.	s.d.	28,7	15,2	6,1	6,1
14-16 anos	Masculino	s.d.	s.d.	40,9	21,8	8,2	8,5
25-30 anos	Feminino	s.d.	32	28,7	14,8	7,9	6,7
25-30 anos	Masculino	84	45,2	40,9	21,2	10	8,5
60-65 anos	Feminino	s.d.	s.d.	30,4	15,6	s.d.	2,2
60-65 anos	Masculino	s.d.	s.d.	37,6	19,1	s.d.	8,1

s.d=sem dados

FONTE: ATSDR, 1999, modificado

TABELA 35. Níveis de chumbo em materiais biológicos, de acordo com várias agências regulamentadoras

Agência	Descrição	Níveis de chumbo	Referências
ACGIH	Índices de Exposição Biológicos		ACGIH, 2001
	Em sangue	30 μg/dL	
	Em urina	150 μg/g creatinina	
Brasil	Valor de Referência da Normalidade em sangue	até 40 μg/dL	Ministério do Trabalho-portaria nº 3.214, de 8 de junho de 1978
	Índice Biológico Máximo Permitido em sangue	60 μg/dL	
CDC	Níveis de alerta de chumbo no sangue em crianças	10 μg/dL	CDC, 1991
OSHA	Níveis de alerta de chumbo no sangue	40 μg/dL	OSHA, 1978; EPA, 1978

- **Crianças**

Nos últimos 20 anos, os padrões que definem os níveis aceitáveis de chumbo em crianças mudaram. Em 1975, o órgão norte-americano *Centers for Disease Control and Prevention* (CDC), em Atlanta, recomendava como concentração máxima de chumbo em sangue considerada segura para crianças a de 30 μg/dL. Dez anos mais tarde, esse nível diminuiu para 25 μg/dL. Em 1991, baseado em evidências que mostravam a ocorrência de alguns efeitos adversos em níveis tão baixos quanto 10 μg/dL, o CDC e a Organização Mundial da Saúde adotaram esse valor como guia ou nível de ação oficial. Na Alemanha, em 1996, a *Commission for Human Biomonitoring* também estabeleceu o valor guia de 10 μg/dL (RAGHUNATH et al., 1999).

Baseado nas concentrações de chumbo em sangue, o CDC propõe uma interpretação desses resultados e atividades de acompanhamento. Crianças com valores de chumbo em sangue entre 10-14 μg/dL, devem ser reavaliadas com maior freqüência, enquanto que as que apresentarem níveis entre 15-19 μg/dL, devem receber intervenção nutricional e educacional. Recomenda-se uma avaliação médica e ambiental, no caso dos níveis sanguíneos de chumbo encontrarem-se entre 20-44 μg/dL. Intervenção ambiental e médica (incluindo terapia de quelação) são indicadas quando os níveis de plumbemia estiverem entre 45-69 μg/dL e níveis ≥70 μg/dL constituem uma emergência médica (CDC, 1991).

Em estudo realizado nos Estados Unidos pelo *Third National Health and Nutrition Examination on Survey* (NHANES III), no período de 1991 a 1994, os níveis de chumbo no sangue obtidos em crianças de 1-5 anos foram iguais a 2,7 μg/dL. Entretanto, 4,4% das crianças apresentaram níveis elevados de plumbemia (> 10 μg/dL) (BRODY et al., 1994). A Tabela 36 apresenta os níveis médios de chumbo em sangue, de crianças moradoras em áreas urbanas de vários países. A Tabela 37 apresenta os níveis médios de plumbemia encontrados em crianças que moram em áreas próximas a fontes industriais de contaminação. A Tabela 38 apresenta as concentrações médias de chumbo no sangue, em crianças que moram em áreas de mineração em atividade ou desativadas.

TABELA 36. Níveis de plumbemia (µg/dL) em crianças de áreas urbanas de diferentes países

Local	n	Idade (anos)	Níveis médios de chumbo em sangue	Referência
Uruguai	96	2-14	9,57	SCHÜTZ et al., 1997
Alemanha Ocidental	231	6	3,93-6,81	BEGEROW et al., 1994
Kaduna, Nigéria	87	01	10,6	NRIAGU et al, 1997
Mumbai, Índia	566	06	10,3	RAGHUNATH et al., 1999
Estados Unidos	2.392	01	2,7	*Third National Health and Nutrition Examination on Survey* (NHANES III), 1991 a 1994
Lucca, Itália	172	Até 14	5,0[a]	MONTESANTI, 1995
Região da Lobardia, Itália	277	Até 14	9,9[a] (masculino)	MORISI et al., 1989
	425	Até 14	9,3[a] (feminino)	

[a]mediana

TABELA 37. Níveis médios de plumbemia (µg/dL) em crianças residentes no entorno de fontes de emissão de chumbo

Local	Fonte	Proximidade da fonte	Idade (anos)	Exposto		Controle		Referência
				n	PbS	n	PbS	
Bélgica	Fundição de chumbo	<1km	11	43	27,8	29 (urbana)	12,7	ROELS et al., 1980
						42 (rural)	10,7	
Norte da França	fundição de metais		8 a 12	200	3,97[a]	200	3,06[a]	LEROYER et al., 2000
Montevidéu, Uruguay	Fundição de metais (atividades encerradas)	<2km	até 14	49	11,8	34	10	MAÑAY, PEREIRA, COUSILLAS, 1997
Santo Amaro da Purificação, Bahia, Brasil	fundição de chumbo	até 900m	01 a 9	555	58,7			CARVALHO et al., 1985
Antofagasta, Chile	locais de armazenagem de chumbo	400m	até 2	486	8,7[a]	75	4,22	SEPÚLVEDA et al., 2000
Mumbai, Índia	Indústria		6 a 10	21	14,4[a]			RAGHUNATH et al., 1999
Polônia	Indústria		7	431	7,94a			ZEJDA et al., 1995

[a]média geométrica; [b]mediana

NOTA: neste estudo, foram obtidas em crianças de 7 a 14 anos residentes a uma distância de 500m a 2 km de uma fundição de chumbo, níveis medianos iguais a 11,25 µg/dL. Os níveis da população controle foram iguais a 1,8 µg/dl.

TABELA 38. Níveis de chumbo em sangue (μg/dL) em crianças residentes no entorno de áreas de mineração

Local	n	idade	Níveis de Pbs (expostos)	Níveis de Pbs (controle)	Referência
Sala, Suécia	202	1-5a	2,2	2,1	BERGLUND et al., 2000
Falun, Suécia	49	0,7-7,4a	3,1		BJERRE et al., 1993
Leadville, Colorado	239	6-7m	10,1 8,7[a]		COOK et al., 1993
Hettstedt, Alemanha	527	5-14[a]	3,8[a]		TREPKA et al., 1997
Hettstedt, Alemanha	418	5-14[a]	3,5[a]		MEYER et al., 1999
Big River Mine Tailings, Missouri, EUA	226	6-9m	6,52	3,43	MURGUEYTIO et al., 1998

[a]média geométrica; [b]mediana

NOTA: neste estudo foram obtidas em crianças (7-14 anos) residentes em antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, concentrações medianas de plumbemia iguais a 4,4 μg/dL. As medianas da população não exposta foram iguais a 1,8 μg/dL.

- **Adultos**

Foi demonstrado através de vários estudos em diversas populações que fatores, como idade, sexo, etnia, hábitos alimentares, hábitos sobre consumo de álcool, tabagismo, *hobbies*, estação e ano de amostragem, área residencial e locação geográfica interferem nos valores de referência de chumbo no sangue nestas populações. Portanto, não é possível apresentar valores de referências internacionais para níveis de chumbo no sangue. Além disso, as fontes de exposição ao chumbo estão sempre mudando. Por exemplo, o decréscimo do uso da gasolina com chumbo em muitos países, tem feito com que os valores de referência estejam restritos para certos períodos de tempo (GERHARSSON et al., 1996). A Tabela 39 apresenta valores de referência estabelecidos para a população adulta em alguns países.

TABELA 39. Valores de referência para chumbo em sangue (μg/dL) , na população adulta de várias localidades

LOCAL	n	PLUMBEMIA MÉDIA	DESVIO PADRÃO	REFERÊNCIA
São Paulo, São Paulo, Brasil	63	14,2 (homens)	4,3	FERNÍCOLA, AZEVEDO, 1981
	37	9,3 (mulheres)	3,9	
Itália (várias regiões)	2.861	15,30[b] (homens)		MORISI et al., 1989
	3.806	10,0[b] (mulheres)		
Itália	203	13,8	4	APOSTOLI, ALESSIO, 1990
Região da Lombardia, norte da Itália	959	15,77		MINOIA et al., 1990
Luca, Itália	299	8,4	4,1	MONTESANTI et al., 1995
Dinamarca	100	5,6 (homens)	2,7	GRANDJEAN, 1992, *apud* GERHARDSSON et al., 1996
		4,6 (mulheres)	2,9	
Taiwan, China	5.913	7,0[b]		LIOU et al., 1996
	5.913	8,28[c]	5,39	
Coréia (várias regiões)	316	6,36[a] (homens)	1,44	YANG et al., 1996
	209	5,09[a] (mulheres)	1,45	
China	202	5,67[a] (mulheres)		ZHANG et al., 1997
Japão	72	3,21[a](mulheres)		ZHANG et al., 1997
Distrito de Florença, Itália	2.330 (total)	9,35[b] (homens)		LI DONNI et al., 1998
		6,25[b] (mulheres)		
Londrina, Paraná, Brasil	520	5,7[b]		PAOLIELLO et al., 2001

[a]média geométrica; [b]mediana

Com o objetivo de determinar os níveis de chumbo em sangue e as características sociodemográficas relacionadas com esses níveis, o *Third National Health and Nutrition Examination on Survey* (NHANES III) avaliou um total de 13.201 pessoas acima de um ano de idade, no período de 1988 a 1991. A média global de chumbo em sangue da população foi igual a 2,8 mg/dL. Os resultados estão descritos na Tabela 40. O estudo também demonstrou que os níveis de plumbemia foram mais elevados em crianças mais jovens, adultos mais velhos, no sexo masculino, em indivíduos da raça negra e em residentes do centro da cidade (BRODY et al., 1994).

TABELA 40. Médias geométricas de chumbo em sangue na população dos Estados Unidos acima de 1 ano, por categoria de idade, no período de 1988-1991

Idade (anos)	n	Média geométrica (µg/dL)	Intervalo de Confiança (95%)
1-2	925	4,1	3,7-4,5
3-5	1.309	3,4	3,0-3,8
6-11	1.587	2,5	2,2-2,7
12-19	1.376	1,6	1,4-1,9
20-49	4.320	2,6	2,5-2,8
50-69	2.071	4,0	3,8-4,2
≥70	1.613	4,0	3,7-4,3
Total	13.201	2,8	2,7-3,0

FONTE: BRODY et al., 1994, modificado

Nos Estados Unidos, a queda dos níveis de plumbemia observada na população, correspondeu ao declínio do uso do chumbo na gasolina. As diferenças obtidas entre os resultados das investigações de NHANES II E III também foram acompanhadas pela eliminação da solda com chumbo em latas contendo alimentos e a proibição da aplicação de tintas com mais de 0,06% de chumbo por peso, em residências (MARKOWITZ, 2000).

1.6. SÍNDROME TÓXICA

Para a população em geral, a exposição ao chumbo ocorre principalmente por via oral, com alguma contribuição da via respiratória, enquanto que na exposição ocupacional, a via principal é a inalatória, com pequena exposição oral. Considerando a dificuldade de se distinguir as vias específicas e os níveis de exposição ao chumbo, os efeitos desse metal na saúde humana serão apresentados em termos de exposição interna, ou seja, relacionados aos níveis de chumbo em sangue. A plumbemia reflete a dose absorvida de chumbo e a quantidade biologicamente ativa no organismo (ZWENNIS et al., 1990). Entretanto, como a maior parte da carga corpórea do chumbo se encontra nos ossos, esse metal tem uma meia vida biológica longa e, portanto, a interpretação dos dados de plumbemia depende do conhecimento da exposição passada (histórica) ao metal. Na ausência de uma exposição passada intensa ao chumbo, os níveis de plumbemia refletem exposições recentes. Se uma exposição intermitente ao chumbo ocorre em distintos ambientes, os níveis de chumbo em sangue refletem tanto exposições passadas como recentes. Por tudo isso, os efeitos biológicos para populações com os mesmos níveis sanguíneos, podem não ser os mesmos, desde que diferentes tempos de exposição possam estar envolvidos (ATSDR, 1999).

A tabela 41 apresenta os resultados de algumas publicações sobre os efeitos do chumbo na saúde humana, associados com a exposição ao chumbo e a dose interna do metal.

1.6.1. Mortalidade

Os estudos de mortalidade em trabalhadores ocupacionalmente expostos, demonstram resultados discrepantes, e apresentam limitações relacionadas com o delineamento do estudo epidemiológico. Por exemplo, observa-se nos estudos a falta de controle de muitas variáveis, que podem ser, exposição a outros agentes químicos, hábito de fumar, consumo de álcool, dieta e etnia. Entretanto, embora nenhum resultado conclusivo possa ser considerado nos estudos de mortalidade, a ATSDR (1999) apresenta

quatro estudos (FANNING, 1988; MALCOLM, BARNETT, 1982; MICHAELS et al., 1991; McDONALD, POTTER, 1996) que relatam algum aumento na mortalidade por doença cerebrovascular associadas à exposição ao chumbo.

TABELA 41. Efeitos à saúde associados com a exposição ao chumbo e dose interna do metal

Duração da Exposição/ População Sob Risco	Sistema Afetado	EFEITO	Plumbemias Nas Quais os Efeitos São Observados (μg/dl)	REFERÊNCIA
n.e. (ocupacional)		Aumento nas mortes por doença cerebrovascular, nefrite e/ou nefrose	n.e.	FANNING, 1988; MALCOLM, BARNETT, 1982; MICHAELS et al., 1991
>3 a (ocupacional)		Aumento na incidência de mortes de câncer de pulmão	34-58 (médias)	LUNDSTROM et al., 1996
2sem-1a	cardiovascular	Aumento da pressão arterial	>30-120	DEKORT et al., 1987; POLLOCK, IBELS, 1986; MARINO et al., 1989; WEISS et al., 1986, 1988
>1a	cardiovascular	Nenhum efeito na pressão sanguínea	>40 (media)	PARKINSON et al., 1987
n.e. (população geral)	cardiovascular	Aumento na pressão sistólica e diastólica; efeito mais proeminente em homens de meia idade	7-38	COATE, FOWLES, 1989; HARLAN et al., 1988; LANDIS, FLEGAL, 1988; PIRKLE et al., 1985; SCHWARTZ, 1988; PROCTOR et al., 1996
4,5 a (média)	cardiovascular	Aumento da pressão diastólica	36,8 (mediana)	SANTOS et al., 1994
n.e. (ocupacional) (aguda)	gastrintestinal	Cólica (dor abdominal, constipação, câibras, náuseas, vômitos, anorexia, perda de peso)	40-200	AWAD et al., 1986; BAKER et al., 1979; HAENNINEN et al., 1979; HOLNESS, NETHERCOTT, 1988; KUMAR et al., 1987; MARINO et al., 1989; MATTE et al., 1989; MUIJSER et al., 1987; PAGLIUCA et al., 1990; POLLOCK, IBELS, 1986; SCHNEITZER et al., 1990
n.e. (ocupacional) (população geral)	gastrintestinal	Cólica em crianças	60-100	EPA, 1986; NAS, 1972
n.e. (população geral)	hematológico	Decréscimo de ALAD	3-56 (adultos); sem limiar (crianças)	CHISHOLM et al., 1985; HERNBERG, NIKKANEN, 1970; LAUWERYS et al., 1978; ROELS et al., 1976; ROELS, LAUWERYS, 1978; SECCHI et al., 1974
n.e. (população geral)	hematológico	Aumento de ALAU	>35 (adultos); 25-74 (crianças)	NAS, 1972; ROELS, LAUWERYS, 1987
n.e. (população geral)	hematológico	Aumento ZPP	≥15(crianças)	HAMMOND et al., 1985; PIOMELLI et al., 1982; RABINOWITZ et al., 1986; ROELS, LAUWERYS, 1987; ROELS et al., 1976

n.e. (população geral)	hematológico	Anemia (hematócrito < 35%)	> 20 (crianças)	SCHWARTZ et al., 1990
n.e. (ocupacional) (crônica)	renal	Nefropatia crônica	40->100	BIAGINI et al., 1977; CRAMER et al., 1974; LILIS et al., 1968; MARANELLI, APOSTOLI, 1987; ONG et al., 1987; POLLOCK, IBELS, 1986; VERSCHOOR et al., 1987; WEDEEN et al., 1979
1-30 a (ocupacional)	renal	Nenhum efeito na função renal	40-75	BUCHET et al., 1980; HUANG et al., 1988; GENNART et al., 1992
n.e. (crianças, exposição ambiental)	renal	145 de aumento na atividade da NAG na urina por 10 µg/dL de chumbo em sangue	34,2 (média)	VERBERK et al., 1996
0,1-20 a (ocupacional) (crônica)	endócrino	Decréscimo da tiroxina (T4)	≥ 5	TUPPURAINEN et al., 1988
1-28 a (ocupacional)	endócrino	Nenhum efeito nos hormônios da tireóide, TSH, LH e FSH	51 (média)	GENNART et al., 1992
n.e. (população geral) (crônica)	endócrino	nenhum efeito na função tireoidiana em crianças	2–77 (níveis medidos)	SIEGEL eet al., 1989; HUSEMAN et al., 1992
n.e. (população geral) (crônica)	outro	retardo no crescimento em crianças	>30-60, Pb dentes>18,7 µg/g	ANGLE, KUNTZELMAN, 1989; LAUWERS et al., 1986; LYNGBYE et al., 1987; RUSEMAN et al., 1992
n.e. (população geral) (crônica)	outro	nenhuma associação entre plumbemia e crescimento em crianças	10-47	GREENE, ERNHART, 1991; SACHS, MOEL, 1989
n.e. (população geral)	outro	decréscimo na taxa de crescimento	7,7	SHUKLA et al., 1989, 1991
6 a (média) (ocupacional)	imunológico	Decréscimo em alguns marcadores de superficie e IgG E IgM	38-100	UNDEGER et al., 1996
5,3 a (média) (ocupacional)	imunológico	Nenhum efeito significante em vários testes	25-55	PINKERTON et al., 1998
n.e. (ocupacional) (aguda e crônica)	neurológico	Sinais e sintomas neurológicos em adultos (mal estar, esquecimento, irritabilidade, letargia, dor de cabeça, fadiga, impotência, diminuição da libido, fraqueza, parestesia)	40-80	AWAD et al., 1986; BAKER et al., 1979; CAMPARA et al., 1984; HAENNINEN et al., 1979; HOLNESS, NETHERCOTT, 1988; MARINO et al., 1989; MATTE et al., 1989; PAGLIUCA et al., 1990; PARKINSON et al., 1986; PASTERNAK et al., 1989; POLLOCK, IBELS, 1986; SCHNEITZER et al., 1990; ZIMMERMAN-TANSELLA et al., 1983
n.e. (ocupacional)	Neurológico	Função neurocomportamental em adultos (distúrbio na função motora ocular, tempo de reação, *performance* motora visual, *performance* no teste de QI e cognitivo, nervosismo, outros	40-80	ARNVIG et al., 1980; BAKER et al., 1983; BALOH et al., 1979; CAMPARA et al., 1984; GLICKMAN et al., 1984; HAENNINEN et al., 1987; HOGSTEDT et al., 1983; MANTERE et al., 1982; SPIVEY et al., 1980; STOLLERY et al., 1989; VALCIUKAS et al., 1978; WILLIAMSON, TEO, 1986
n.e. (ocupacional)	neurológico	Prejuízo no balanço postural	36 (media)	CHIA et al., 1996

n.e. (população geral)	neurológico	Função neurocomportamental em crianças: leve decréscimo na *performance* nos testes de QI	6-60 (chumbo em sangue); 6->30 mg/g (chumbo nos dentes)	BELLINGER, NEEDLEMAN, 1983; BERGOMI et al., 1989; FULTON et al., 1987; HANSEN et al., 1989; HAWK et al., 1986; NEEDLEMAN et al., 1990; SCHROEDER & HAWK, 1987; SILVA et al., 1988; WANG et al., 1989
n.e. (população geral)	neurológico	Nenhuma correlação entre plumbemia e efeitos no desenvolvimento neurocomportamental em crianças	10-15	COONEY et al., 1989; HARVEY et al., 1988; LANSDOWN et al., 1986; McBRIDE et al., 1982; ERNHART et al., 1990; DIETRICH et al., 1987; BELLINGER et al., 1989; McMICHAEL et al., 1986; POCOCK et al., 1989; SMITH et al., 1983; WINNWKE et al., 1984
n.e. (população geral)	neurológico	Decréscimo na acuidade auditiva em crianças	04-60	ROBINSON et al., 1985; SCHWARTZ, OTTO, 1987
n.e. (população geral)	desenvolvimento	Prejuízo no desenvolvimento mental em crianças	10-15	BAGHURST et al., 1987; BELLINGER et al., 1984; 1985, 1986, 1987; BORNSCHEIN et al., 1989; DIETRICH et al., 1986, 1987, ERNHART et al., 1986, 1987; McMICHAEL et al., 1988; ROTHENBERG et al., 1989; WIGG et al., 1988; WINNEKE ET AL., 1985; WOLF et al., 1985; VIMPANI et al., 1985, 1989
Pré natal (população geral)	desenvolvimento	Redução do peso ao nascer e/ou redução da idade gestacional, e/ou aumento da incidência de natimortos	12-17	BORNSCHEIN et al., 1989; McMICHAEL et al., 1986; MOORE et al., 1982; WARD et al., 1987; WIBBERLEY et al., 1977
n.e. (população geral)	desenvolvimento	Nenhuma associação entre níveis de chumbo em sangue e peso ao nascer e idade gestacional	03-55	GREENE, ERNHART, 1991; FACTOR-LITVAK et al., 1991
n.e. (população geral)	desenvolvimento	Prejuízo no estado de desenvolvimento motor em crianças de 6 anos	≥9,0	DIETRICH et al., 1993
n.e. (ocupacional)	reprodutivo	Diminuição da fertilidade	37,2 (média)	LIN et al., 1996

n.e.= não especificado; sem. = semana; a. = ano; ALAD= ácido δ-aminolevulínico desidratase; ALAU= ácido δ-aminolevulínico urinário; NAG= N-acetyl-β-D-glucosaminidase

FONTE: ATSDR, 1999, modificado

1.6.2. Efeitos sistêmicos

1.6.2.1. Efeitos cardiovasculares

Os dados sobre a relação entre níveis de chumbo em sangue e a pressão arterial são contraditórios, tanto nos estudos ocupacionais quanto da população em geral (exposição a baixas concentrações). De acordo com GOYER (1995) estudos populacionais de grande escala realizados (NHANES II - *National Health and Nutrition Examination Survey* e

BRHS- *British Regional Heart Study*) demonstraram uma associação pequena, mas estatisticamente significativa entre os níveis de chumbo em sangue e o aumento da pressão sanguínea (principalmente sistólica) em homens adultos. GRANDJEAN et al (1989,) apud ATSDR (1999) num estudo realizado na Dinamarca, concluíram que, após ajuste das variáveis na análise de regressão múltipla, nenhuma diferença estatística significativa foi observada. SCHWARTZ (1995), apud BELLINGER, SCHWARTZ (1997), num estudo de meta análise onde examinou os resultados de 15 estudos da população em geral, encontraram um decréscimo na pressão sanguínea sistólica, com uma mudança nas concentrações de chumbo em sangue de 10 μg/dL para 5 μg/dL. Numa população de 226 trabalhadores ocupacionalmente expostos ao chumbo, SANTOS et al. (1994) encontraram uma diferença estatística significativa entre as concentrações de chumbo no sangue e a pressão diastólica, mas não com a pressão sistólica. STAESSEN et al. (1990) embora tenham encontrado relação entre níveis de plumbemia e pressão sistólica e diastólica em 398 homens e 133 mulheres expostos ocupacionalmente ao chumbo, após ajuste das variáveis, essa correlação não se tornou biologicamente importante.

Um estudo em crianças reportou uma pequena associação entre concentração de chumbo em sangue e pressão sanguínea (FACTOR-LITVAK et al., 1996, apud ATSDR, 1999).

1.6.2.2. Efeitos gastrintestinais

A cólica constitui um sintoma precoce consistente na intoxicação por chumbo em casos de exposição ocupacional ou em indivíduos expostos a altos níveis do metal. É caracterizada por uma combinação dos seguintes sintomas: dor abdominal, constipação, câimbras, náusea, vômito, anorexia e perda de peso. Embora os sintomas gastrintestinais ocorram tipicamente em níveis de chumbo em sangue entre 100-200 μg/dL, esses sintomas tem sido observados por inúmeros autores citados pela ATSDR (1999) em concentrações mais baixas (entre 40-60 μg/dL). A cólica também tem sido observada como um sintoma de intoxicação por chumbo em crianças, em níveis de plumbemia de aproximadamente 60-100 μg/dL (EPA, 1986, apud ATSDR, 1999).

1.6.2.3. Efeitos hematológicos

O chumbo afeta várias reações enzimáticas críticas na síntese de heme, causando concentrações anormais dos precursores no sangue e urina.

O chumbo inibe a atividade das seguintes enzimas envolvidas na biossíntese do heme: ácido δ-aminolevulínico desidratase (ALAD), ferroquelatase e coproporfirinogênio oxidase. Como conseqüência dessas inibições, ocorre um decréscimo da biossíntese do heme, e a atividade da enzima ácido δ-aminolevulínico sintetase (ALAS), a qual de modo retroativo é inibida pelo heme, é subsequentemente aumentada. Os resultados finais dessas mudanças nas atividades enzimáticas são o aumento urinário de porfirinas, coproporfirinas e ácido δ-aminolevulínico (ALA); aumento do ALA plasmático e sanguíneo; e aumento da protoporfirina eritrocitária livre e ligada ao zinco (zincoprotoporfirina) (ATSDR, 1999).

O chumbo interfere na conversão da protoporfirina em heme, pela inibição da ferroquelatase. Nenhuma correlação positiva entre níveis de chumbo em sangue e zincoprotoporfirina foi observada abaixo de 20μg/dL (WHO, 1995). Vários autores citados pela ATSDR (1999) indicaram que correlações entre os níveis de plumbemia e elevação da protoporfirina eritrocitátia ocorrem em limiares de 25-40 μg/dL. Em crianças, o limiar para as elevações de ZPP é de aproximadamente 15 μg/dL, e pode ser ainda mais baixo na presença de deficiência de ferro (ATSDR, 1999).

O aumento dos níveis circulantes e excretados do ácido δ aminolevulínico durante a exposição ao chumbo, é importante, pois alguns efeitos neurológicos da exposição ao metal têm sido atribuídos, em parte, a esse fato (WHO, 1995). O efeito imediato da inibição de ALAD está relacionado com o aumento dos níveis de ALA no sangue, o que leva ao aumento da excreção urinária. As mudanças que ocorrem nas atividades enzimáticas, particularmente na ALAD no sangue periférico e excreção de ALAU na urina, se correlacionam estreitamente com os níveis de chumbo no sangue e servem como indicadores precoces da exposição ao metal (GOYER, 1995).

Estudos na população em geral demonstraram que a atividade da ALAD é inibida em concentrações baixas (10 μg/dL) de chumbo em sangue. Outros estudos indicaram que o aumento do ALA urinário pode ocorrer a níveis de plumbemia >35 μg/dL em mulheres e >45 μg/dL em homens (ROELS, LAUWERYS, 1987, apud ATSDR, 1999).

Foi identificado um LOAEL (*Low Observed Adverse Effect Level* - menor nível de efeito adverso observado) para coproporfirina a níveis de chumbo em sangue de 40 μg/dL para adultos e 35 μg/dL para crianças (ATSDR, 1999).

A anemia observada em intoxicações por chumbo resulta de dois mecanismos principais: prejuízo na biossíntese do heme e aumento da taxa de destruição das células vermelhas. Outro mecanismo, sugerido como parcialmente responsável pela anemia satúrnica, estaria relacionado com a diminuição nas concentrações de eritropoietina sérica, atribuído ao efeito tóxico do chumbo no túbulo renal, que é o local de produção da eritropoietina (ROMEO et al., 1996). O limiar da concentração de chumbo no sangue para um decréscimo dos níveis de hemoglobina, em adultos ocupacionalmente expostos ao chumbo, é estimado em 50 μg/dL. Em crianças, esse limiar ocorre em torno de 40 μg/dL (EPA, 1986, apud ATSDR, 1999).

1.6.2.4. Efeitos renais

Nos casos de exposição aguda a altas doses de chumbo, o rim é afetado produzindo lesão tubular proximal aguda, que se manifesta clinicamente com insuficiência renal aguda com aminoacidúria, glicosúria e hiperfosfatúria semelhante à síndrome de Fanconi, principalmente em crianças (CAMERON et al, 1992). O tratamento dessas crianças e o afastamento da exposição revertem o quadro sem seqüelas.

A exposição crônica, no entanto, pode levar a dois tipos de lesão que se associam à insuficiência renal crônica e até à falência renal ao longo do tempo. A lesão tubular proximal, mantida devido à exposição crônica a altas doses, leva à nefrite tubulointersticial irreversível que se associa com a esclerose glomerular, esta, em geral, associada à hipertensão arterial (CAMERON et al, 1992). Esses tipos de lesão ocorrem após longos períodos de exposição ocupacional a altas doses (25 a 30 anos). Efeito secundário à lesão tubular crônica é a hiperuricemia por diminuição na excreção de ácido úrico, levando a quadro clínico de gota, chamada então de saturnínica, acometendo cerca de 50% dos casos de nefropatia por chumbo (EMMERSON, 1963; BATUMAN et al, 1981; BENNET, 1985).

A forma aguda é reportada em crianças intoxicadas pelo chumbo, cuja principal via de exposição é a oral. A forma crônica é reportada principalmente em trabalhadores ocupacionalmente expostos ao metal, sendo a inalatória a principal via de exposição (ATSDR,1999).

Não existe um marcador específico para a doença renal induzida pelo chumbo. O chumbo pode produzir uma nefropatia intersticial crônica com níveis de plumbemia acima de 60 μg/dL (GOYER, 1995). De acordo com estudos apresentados pela ATSDR (1999), provavelmente, as nefropatias ocorram em crianças somente em níveis de chumbo em sangue >80 μg/dL.

O tratamento quelante está indicado nos casos de insuficiência renal aguda, com reversão da síndrome de Fanconi. Nos casos de nefrite crônica intersticial essa terapia é controversa, havendo poucos trabalhos mostrando algum tipo de melhora funcional com uso de quelante (WEDEEN et al, 1979; CAMERON et al, 1992).

1.6.3. Efeitos endócrinos

Os efeitos endócrinos da exposição ao chumbo não são muito evidentes clinicamente. Diversos estudos investigaram possível relação dessa exposição com função tireoidiana em populações adultas expostas ocupacionalmente a altas doses (TUPPURAINEN et al, 1988; GENNART et al, 1992) e em crianças (SIELGEL at al, 1989; HUSEMAN et al, 1992). Os estudos em adultos mostraram apenas uma fraca correlação negativa entre duração da exposição e níveis de T_4 total e T_4 livre, embora não tenham demonstrado correlação com níveis de plumbemia, apesar das elevadas médias de chumbo em sangue obtidas (56 μg/dl em um estudo e 51 μg/dl em outro).

Com relação às crianças, nenhuma associação foi estabelecida entre função tireoidiana e níveis de plumbemia, mesmo em crianças com níveis de chumbo em sangue acima de 60 μg/dl. Mais estudos com seguimento a longo prazo são provavelmente necessários para verificar alguma correlação entre a tireóide e exposição a chumbo.

Observação interessante é a de HUSEMAN et al (1992) que mostraram haver níveis de hormônio de crescimento (GH) significativamente diminuídos entre crianças com plumbemias elevadas, quando comparadas com crianças com plumbemias abaixo de 30 µg/dL, apesar desses níveis estarem ainda dentro dos valores de referência estabelecidos para a faixa etária.

O efeito endócrino mais estudado, no entanto, refere-se à inibição do chumbo sobre a conversão a vitamina D em sua forma hormonal ativa 1,25-hidroxivitamina D. Esse bloqueio acarreta desequilíbrio na homeostase do cálcio, provocando diminuição na velocidade de crescimento celular e atrasando o desenvolvimento dos dentes e dos ossos em crianças expostas a níveis elevados e de forma prolongada (ROSEN et al 1980; KOO et al, 1991).

1.6.4. Efeitos neurológicos

O sistema nervoso central (SNC) é o órgão alvo mais sensível ao chumbo. Crianças abaixo de três ou quatro anos são muito vulneráveis devido à fase de crescimento e desenvolvimento do SNC, assim como o feto que sofre os efeitos do chumbo pela ausência de barreira na placenta. Efeitos neurológicos centrais em crianças pequenas têm sido detectados em exposições produzindo níveis de chumbo sangüíneos abaixo de 10 µg/dl, o que dificultaria o estabelecimento de valor limite de exposição para crianças abaixo do qual não haveria risco de efeitos adversos, apesar de existir ainda algumas controvérsias nessa área relacionadas à metodologia de detecção de efeitos neurológicos utilizada nessa faixa etária (CDC, 1997). De qualquer forma, como orientação geral nos Estados Unidos, o CDC recomenda ser feita a suspeita de exposição anormal a chumbo em casos de sinais de alterações neurológicas em crianças pequenas. Nessas crianças a exposição aguda a altos níveis de chumbo pode produzir encefalopatia que se manifesta com hiperreatividade, hiperexcitação, ataxia, convulsões, estupor e coma, podendo levar à morte em pouco tempo. Os níveis de plumbemia podem variar, mas concentrações acima de 70 µg/dL indicam elevado risco de sintomas neurológicos agudos graves e podem levar a sequelas neurológicas e alterações de comportamento persistentes mesmo em crianças sem sintomas agudos.

Exposição crônica a níveis não tão elevados podem levar à ocorrência de sinais e sintomas de dano neurológico em crianças relacionado, por exemplo, ao déficit de inteligência e distúrbios de aprendizado. Estudos realizados já na década de oitenta mostram queda de índices de QI proporcional aos níveis de plumbemia em crianças expostas (LANSDOWN et al, 1986; FULTON et al, 1987; WINNEKE et al, 1990). Os efeitos neurológicos do chumbo em crianças podem iniciar-se durante exposições a doses não muito elevadas, provavelmente abaixo de 10 μg/dl, ou devido à exposição materna na fase pré natal (NEEDLEMAN et al, 1984; NEEDLEMAN et al, 1990; ATSDR, 1999).

As manifestações neurológicas centrais no adulto podem ocorrer em exposições tanto agudas quanto crônicas. Encefalopatia aguda com sinais de alterações mental, hiperexcitação, convulsões e coma podem ocorrer em exposições agudas extremamente altas, com plumbemias acima de 180 μg/dl. Entretanto, diversos graus de alterações encefalopáticas podem ser evidenciados em níveis mais baixos, como irritabilidade, alterações de humor, labilidade emocional, alterações de sono, alterações de memória e atenção, delírios e eventuais alucinações. Em níveis de plumbemia considerados seguros para trabalhadores expostos (entre 40 e 60 μg/dl), têm-se observado alterações neurocomportamentais e de sistema nervoso periférico, como redução na velocidade de condução nervosa, em diversos estudos (HAENNINEN et al, 1978, ARVING et al, 1980; HOGSTEDT et al, 1983; ATSDR, 1999). A neuropatia periférica com características clínicas de fraqueza na musculatura extensora, principalmente de membros superiores com o sinal da mão caída, não é mais diagnosticada atualmente, sendo quadro clínico descrito em relatos históricos em trabalhadores cronicamente expostos a níveis extremamente elevados, típicos do final do século 19 e início do século 20.

1.6.5. Efeitos imunológicos

Os dados disponíveis sobre os efeitos imunológicos da exposição ao chumbo em crianças são muito limitados. A Tabela 42 apresenta alguns dados referenciados na literatura, sobre possíveis alterações de parâmetros imunológicos em adultos expostos ao chumbo.

TABELA 42. Efeitos imunomodulantes do chumbo e compostos em humanos, na exposição ocupacional e/ou ambiental

Agente	Parâmetro imunológico analisado	Efeitos	Referência
Chumbo	Quimiotaxia de neutrófilos	↓	BERGERET et al., 1990
	Atividade fagocítica de neutrófilo *in vivo*	Sem alteração	
	Nível sérico de C3/imunoglobulina total	↓	EWERS et al., 1982
	Nível de IgA salivar	↓	
	Quimiotaxia de neutrófilos	↓	GOVERNA et al., 1988
	Nível de monócito/neutrófilo	↑	GUILLARD, LAUWERYS, 1989
	Nível de linfócitos B circulantes	↓	JAREMIN, 1990
	Nível sérico de IgG e IgM	↓	
	Produção sérica de IgG (vs antígeno tifóide)	↓	
	Quimiotaxia de neutrófilos	↓	QUEIROZ et al., 1993
	Redução de azul tetrazolium para neutrófilos	↓	
	Atividade quimiotática para neutrófilo	↓	VALENTINO et al., 1991
	Migração randomizada de neutrófilos	Sem alteração	
	Liberação de leucotrienos B4 (LTB4) em neutrófilos	↑	
	Concentração de ácido aracdônico	↑	
Chumbo tetraetila	Nível sérico de imunoglobulina/complemento	Sem alteração	KIMBER et al., 1986
	Resposta a mitógenos para linfócitos de sangue periférico	Sem alteração	
	Atividade de células *Natural Killer* (vs K562 alvo)	Sem alteração	

FONTE: McCABE, 1998, modificado

1.6.6. Efeitos reprodutivos

Os efeitos reprodutivos masculinos secundários decorrentes da exposição ao chumbo, sempre foram motivo de polêmica em estudos mais antigos. Isto se deve ao fato, de existirem dificuldades metodológicas e de interpretação de resultados nesse tipo de investigação, tendo em vista as inúmeras variáveis de confundimento e a dificuldade em se estabelecer valores de referência para determinadas variáveis estudadas. Mais recentemente, alguns trabalhos epidemiológicos bem desenhados e conduzidos, têm demonstrado relação entre índices de infertilidade masculina, avaliada a partir de contagem de espermatozóides e aumento de formas anormais dos mesmos, e exposição ocupacional a chumbo em concentrações dentro dos limites de tolerância (GENNART et al, 1992; ALEXANDER et al, 1996; LIN et al, 1996, TELISMAN et al, 2000). Apesar desses resultados, o tema continua polêmico em função dos inúmeros fatores causais envolvidos (dieta, hábitos de fumar e beber, uso crônico de medicamentos, exposições ambientais inadvertidas, fatores genéticos, entre outros) que se sobrepõem na definição de fertilidade humana, tanto masculina quanto feminina (ATSDR, 1999).

Os dados sobre resultados de gravidez em mulheres expostas a chumbo, ainda são controversos, apontando para uma maior probabilidade de abortos e natimortos entre mulheres expostas a concentrações elevadas como as observadas em ambientes ocupacionais. HU (1991) mostrou que entre mulheres que tiveram quadro de intoxicação clínica por chumbo durante a infância, cerca de 50 anos antes da investigação, tinham tido índices de aborto e natimortos mais elevados quando comparadas com controles sem essa história de intoxicação. Com relação a exposições ambientais ao chumbo em áreas perifabris ou de mineração, os estudos melhor conduzidos são os relacionados à cidade de Port Pirie, na Austrália, onde funcionou por décadas uma fundição de chumbo que poluiu a área urbana do município. Trabalhando com gradientes de concentrações sangüíneas de chumbo na população exposta de forma não ocupacional, dois trabalhos mostraram haver excesso significativo de abortos e natimortos entre mulheres moradoras de Port Pirie quando comparadas a outras localidades sem contaminação (Mc MICHAEL et al, 1986; BAGHURST et al, 1987).

Com relação à ocorrência de malformações específicas, como as que ocorrem na exposição a mercuriais orgânicos, por exemplo, não existem trabalhos mostrando correlação definida (ERNHART et al, 1986; McMICHAEL et al, 1986). NEEDLEMAN et al. (1984) demonstraram haver certa correlação entre plumbemia pré natal e ocorrência de malformações chamadas *minor* como criptorquidia, por exemplo. O estudo de HU (1991) mostrou haver correlação entre distúrbios de aprendizagem em crianças cujos pais tiveram quadro de intoxicação clínica quando crianças, apontando para provável existência de um dano genético levando à ocorrência de distúrbios neurológicos na progênie.

1.6.7. Efeitos carcinogênicos

Estudos de mortalidade por câncer em humanos, tentando correlacionar exposição crônica a chumbo e ocorrência de câncer, têm mostrado pouco poder de predição específica do risco relacionado ao metal, devido às populações expostas sofrerem diversas outras exposições carcinogênicas sobrepostas, como arsênio, cromo hexavalente, cádmio, além dos hidrocarbonetos aromáticos e tabagismo. Em função dos resultados obtidos em estudos com animais de experimentação, que demonstraram que sob altas concentrações, os compostos de chumbo inorgânico são carcinogênicos (principalmente para o rim), o IARC e a EPA classificam o chumbo elementar e os compostos inorgânicos no grupo 2B (prováveis carcinogênicos para humanos), e os compostos de chumbo orgânico no grupo 3 (não classificáveis como carcinogênicos) (ATSDR, 1999).

1.7. TOXICOCINÉTICA

1.7.1. Absorção

O processo de absorção do chumbo proveniente de fontes ambientais depende da quantidade do metal nas vias de introdução e de seu estado físico e químico. A absorção é também influenciada por fatores relacionados ao hospedeiro como idade, estado fisiológico, condição nutricional e, possivelmente, fatores genéticos.

1.7.1.1. Pulmonar

A passagem do chumbo presente na atmosfera para o sangue envolve dois processos: a deposição das partículas de chumbo do ar no trato respiratório e remoção e a absorção do trato respiratório para a circulação. As partículas são depositadas principalmente nos sacos alveolares do pulmão. Fumos e vapores gerados em operações, nas quais os metais são cortados ou aquecidos, são de tamanho muito pequeno e, portanto, podem ser absorvidos. A absorção depois da deposição varia conforme a solubilidade dos compostos de chumbo e da toxicidade inerente para os macrófagos e cílios do pulmão (WHO, 1995).

No homem, a deposição respiratória do chumbo inalado da atmosfera está na faixa de 30-50% e varia com o tamanho da partícula e taxa de ventilação. Taxas elevadas de deposição podem ocorrer com partículas maiores, entretanto, essa deposição ocorre no trato respiratório superior, podendo eventualmente ser deslocadas para o trato gastrintestinal (WHO, 1995).

Aproximadamente 60-80% do chumbo tetralquila depositado é absorvido pelos pulmões (ATSDR, 1999).

A via respiratória constitui a principal via de absorção do chumbo na exposição ocupacional. Cerca de 20-40% do metal que entra no trato respiratório permanece no organismo, sendo que a maior parte é removida para o trato gastrintestinal através dos movimentos ciliares. A quantidade que permanece nos pulmões é rapidamente absorvida, independente da forma química do metal (JOST, 2001).

1.7.1.2. Oral

A extensão e a taxa de absorção gastrintestinal é influenciada por fatores relacionados à dieta, estado nutricional e forma química do metal. Por exemplo, o chumbo ingerido durante períodos de jejum é absorvido numa extensão muito maior do que o ingerido com alimentos (WHO, 1995). No caso de adultos e crianças mais velhas sem exposição ocupacional, o chumbo absorvido pelo trato gastrintestinal é proveniente da ingestão do metal em alimentos, bebidas e solo ou poeira.

Em crianças pequenas, a extensão da absorção do chumbo proveniente de poeiras e solos contaminados pelo trato gastrintestinal é extremamente importante, devido à natural tendência de levarem as mãos à boca durante suas atividades. Vários autores demonstraram que a absorção do chumbo via solo e poeira contaminada é fonte significativa de exposição ao chumbo, estando relacionada com o aumento nos níveis de plumbemia em crianças de várias faixas etárias (CDC, 1991; MAISONET et al., 1997; LANPHEAR et al., 1998; MEYER et al., 1999; BERGLUND et al., 2000).

A absorção gastrintestinal do chumbo proveniente da dieta em crianças é de aproximadamente 50% e, para os adultos, em torno de 15%.

1.7.1.3. Cutânea

A taxa de absorção dérmica dos compostos do chumbo inorgânico é bastante reduzida, sendo esta via muito menos significativa do que a oral e respiratória.

Com relação aos compostos tetralquilados do chumbo, estudos em animais de experimentação indicaram que são extensiva e rapidamente absorvidos pela pele de coelhos e ratos (ATSDR, 1999).

1.7.2. Distribuição

Uma vez absorvido, a distribuição do chumbo ocorre de maneira similar, independente da via de absorção (ATSDR, 1999; WHO, 1995).

A carga corpórea de um agente químico particular constitui a quantidade total desse agente encontrado no organismo. A distribuição do chumbo no organismo depende inicialmente da taxa de distribuição, através do fluxo sanguíneo, para vários órgãos e tecidos. Uma redistribuição subsequente pode ocorrer, baseada na afinidade relativa do elemento nos tecidos e sua toxicodinâmica. Numa exposição estável por um período de tempo prolongado, um estado constante de distribuição intercompartimental é alcançado; entretanto, flutuações podem ocorrer quando uma exposição de curto período se sobrepõe a uma exposição crônica (ATSDR, 1999).

O chumbo é distribuído entre os tecidos moles (sangue, fígado, rins, dentre outros) e rígidos (ossos e dentes).Os ossos podem ser adversamente afetados pelo chumbo, mas também servem como os maiores reservatórios do elemento no organismo.

O metal não é distribuído de forma homogênea no organismo, e três compartimentos distintos foram identificados (sangue, ossos e tecidos moles) tendo o chumbo diferentes tempos de meia-vida nesses compartimentos. O sangue foi considerado o mais lábil, com uma meia-vida de cerca de 36 dias, e os ossos o compartimento mais estável, com uma meia-vida de aproximadamente 27 anos. O chumbo nos tecidos moles apresenta uma meia-vida de cerca de 40 dias (WHO, 1995; ATSDR, 1999).

Sob condições constantes, cerca de 96% do chumbo no sangue se encontra nos eritrócitos. O chumbo é distribuído entre o plasma e os eritrócitos, sendo que menos de 5% do metal permanece no plasma. A hemoglobina fetal parece ter uma maior afinidade com o chumbo do que a hemoglobina do adulto.

Em adultos, aproximadamente 94% da carga corpórea do chumbo se encontra-se nos ossos, enquanto que em crianças, apenas 73% do elemento encontra-se nesse compartimento. Em face da meia-vida longa para o chumbo nos ossos, esse compartimento serve como uma fonte endógena do metal para outros compartimentos, muito tempo depois de cessada a exposição. Embora ocorra um aumento contínuo nas concentrações de chumbo nos ossos com a idade, existem evidências de que os níveis do metal em alguns ossos atingem um *plateau* na meia idade e diminui com o avançar da idade.(WHO, 1995).

Em mulheres grávidas e lactantes a mobilização de chumbo dos ossos para compartimentos sanguíneos (mais biodisponíveis) é de grande importância, pois constitui um risco para o feto e para a mãe. O chumbo é rapidamente transferido da mãe para o feto em desenvolvimento durante a gestação, e a concentração de chumbo no sangue do cordão umbilical é de 85-90% da concentração do sangue materno (WHO, 1995).

1.7.3. Eliminação

O chumbo é eliminado do organismo através da urina e fezes (excreção biliar). Todo o metal proveniente da dieta não absorvido pelo trato gastrintestinal é excretado nas fezes, assim como o metal proveniente do ar, que também tenha sido ingerido. A quantidade eliminada através de qualquer via, é afetada pela idade e características da exposição, além de ser dependente da espécie (WHO, 1995).

Cerca de 60% do chumbo absorvido é retido pelo organismo e 40% é excretado (WHO 1995). Sob condições constantes de exposição a baixas concentrações de chumbo, sua excreção urinária é de aproximadamente 70% da dose absorvida.

O chumbo também pode ser excretado através do leite materno, existindo uma correlação entre a concentração do metal no leite e os níveis de plumbemia maternos. A concentração de chumbo secretado pelo leite materno varia entre 10 e 30% da concentração materna de plumbemia (ONG et al., 1985).

A Figura 4 apresenta um esquema geral da toxicocinética do chumbo.

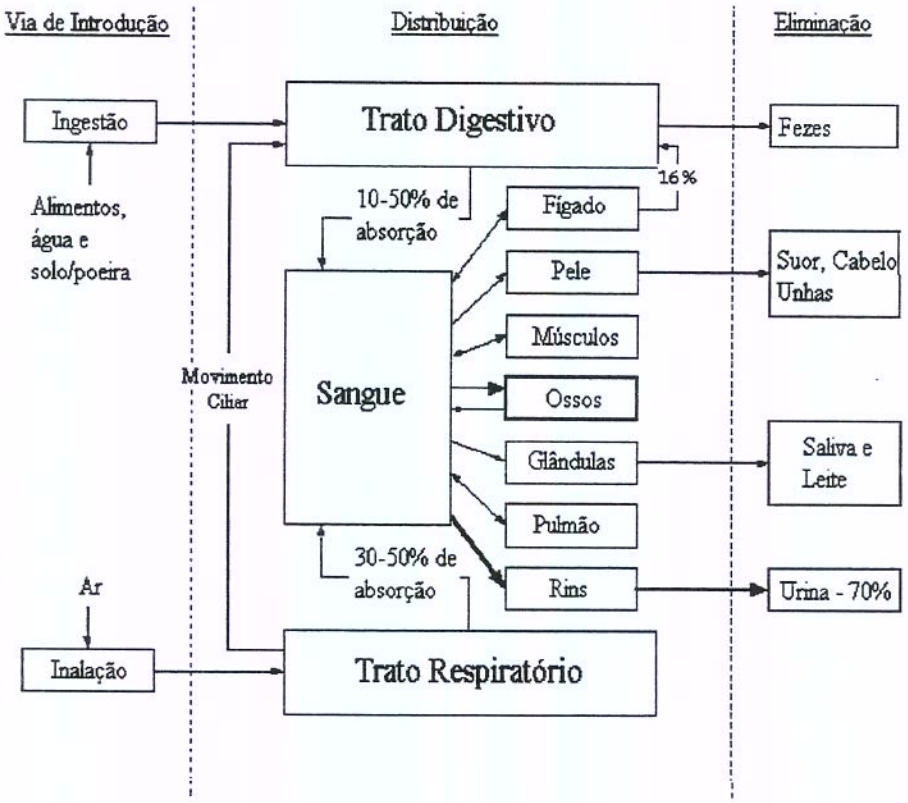

FIGURA 4. Toxicocinética do chumbo no organismo humano

FONTE: JOST, 2001, modificado

1.8. TOXICODINÂMICA

A toxicidade do chumbo pode ser examinada sob três níveis: bioquímico, sub-clínico e clínico, sendo os dois últimos abordados no 1.6.2.

Quanto ao nível bioquímico, o chumbo é distribuído para todas as células e sua toxicidade é mediada através de vários mecanismos. As proteínas ligadas ao cálcio, preferencialmente se ligam ao chumbo quando esse metal está presente em concentrações eqüimolares no tubo teste. Uma vez ligado a essas moléculas, os processos que normalmente são mediados pelo cálcio podem ser ativados ou inibidos, rompendo assim as mensagens normalmente retransmitidas pelo cálcio intracelular.

A liberação do neurotransmissor dependente de cálcio pode também ser injuriado na presença do chumbo, resultando na alteração da comunicação intercelular (MARKOWITZ, 2000).

O chumbo pode ligar-se a componentes enzimáticos como grupos sulfridilas e amidas, alterando suas configurações e diminuindo suas atividades. Um exemplo bem estudado é a relação entre o chumbo e as enzimas envolvidas na produção do heme, que é encontrada em todas as células. Ao menos três das sete enzimas envolvidas na síntese do heme são inibidas pelo chumbo, resultando na diminuição dose-dependente da produção do heme e no acúmulo de moléculas precursoras (vide item 1.6.2.3) (MARKOWITZ, 2000). Considerando que esses substratos enzimáticos podem ser tóxicos quando presentes em quantidades excessivas, os efeitos prejudiciais do chumbo podem ser exacerbados pela presença anormal de altos níveis desses compostos intracelulares. Por exemplo, alguns efeitos neurológicos da exposição ao metal têm sido atribuídos, em parte, ao aumento dos níveis circulantes e excretados do ácido δ aminolevulínico (WHO, 1995).

Os mecanismos de neurotoxidade não são bem conhecidos. Estudos realizados demonstraram a associação da exposição ao metal e distúrbios no metabolismo dos carboidratos e de alguns neurotransmissores, como a acetilcolina e as catecolaminas, no catabolismo de triptofano e na síntese endógena de nucleotídeos piridínicos. No sistema nervoso periférico o metal promove a desmielinização e degeneração axonal, prejudicando as funções psicomotoras e neuromusculares (SALGADO, 1996).

1.9. MONITORIZAÇÃO BIOLÓGICA DA EXPOSIÇÃO

A monitorização biológica e ambiental é utilizada para a avaliação da exposição a agentes químicos empregados na indústria, fornecendo ferramentas para salvaguardar a saúde dos trabalhadores. O contexto de monitorização deve envolver sempre medidas obtidas de forma repetida e regular por vários anos.

O comitê misto constituído pela Comissão da Comunidade Européia (CCE), *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) e *o National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) definiu monitorização biológica como sendo "a medida e avaliação de agentes químicos ou de seus produtos de biotransformação em tecidos, secreções, ar exalado ou alguma combinação destes para estimar a exposição e o risco à saúde quando comparada com uma referência apropriada" (DELLA ROSA et al., 1996). Marcadores biológicos ou biomarcadores refletem uma interação entre um sistema biológico e um agente ambiental que pode ser químico, físico ou biológico. Referem-se principalmente às medidas usadas no diagnóstico ou avaliação de risco no campo da saúde ambiental (SAKAI, 2000).

Os biomarcadores são geralmente classificados em 3 grupos: biomarcadores de exposição, de efeito e de susceptibilidade. Os marcadores biológicos de exposição e efeito correspondem a monitorização da exposição e efeito, respectivamente. Algumas variáveis de confundimento na biomonitorização estão relacionadas com os biomarcadores de susceptibilidade.

Os marcadores biológicos de susceptibilidade podem ser definidos como indicadores ou medidas de habilidades adquiridas ou inerentes de indivíduos, para responder a exposições específicas a xenobióticos. Os biomarcadores de susceptibilidade estão relacionados com a toxicocinética e a toxicodimâmica dos compostos exógenos. Sob condições de exposição semelhantes, diferenças genéticas individuais no metabolismo ou componentes macromoleculares podem produzir doses muito diferentes em órgãos alvo e, portanto, respostas em diferentes níveis. Além da susceptibilidade genética, alguns fatores adquiridos como nutricionais, doenças, mudanças fisiológicas, medicação e exposição a outros agentes ambientais podem também afetar a susceptibilidade individual (SAKAI, 2000).

A figura 5 mostra biomarcadores e progressão da doença com a exposição a agentes químicos. As doses internas, produzidas por agentes químicos que entram no organismo, são conseqüências de seus metabolismos e dos processos toxicocinéticos. Uma substância exógena ou seus produtos de biotransformação, ou ainda o produto da interação entre xenobióticos e algumas moléculas ou células alvo podem ser usadas como biomarcadores de exposição. Os agentes químicos biologicamente ativos podem ligar-se a macromoléculas funcionais como enzimas, receptores e DNAs, resultando em alterações bioquímicas precoces em órgãos ou tecidos alvo. De um modo geral, os efeitos precoces em processos bioquímicos são reversíveis, ocorrendo dentro de um curto espaço de tempo após exposição (efeitos subclínicos). Essas alterações podem ser usadas como biomarcadores de efeitos, no entanto, podem preceder alterações de função e tissulares, as quais podem ser irreversíveis e levarem a uma manifestação clínica da doença. A toxicocinética e toxicodinâmica dos agentes químicos que entram no organismo são afetados por vários fatores individuais, os quais podem ser usados como biomarcadores de susceptibilidade.

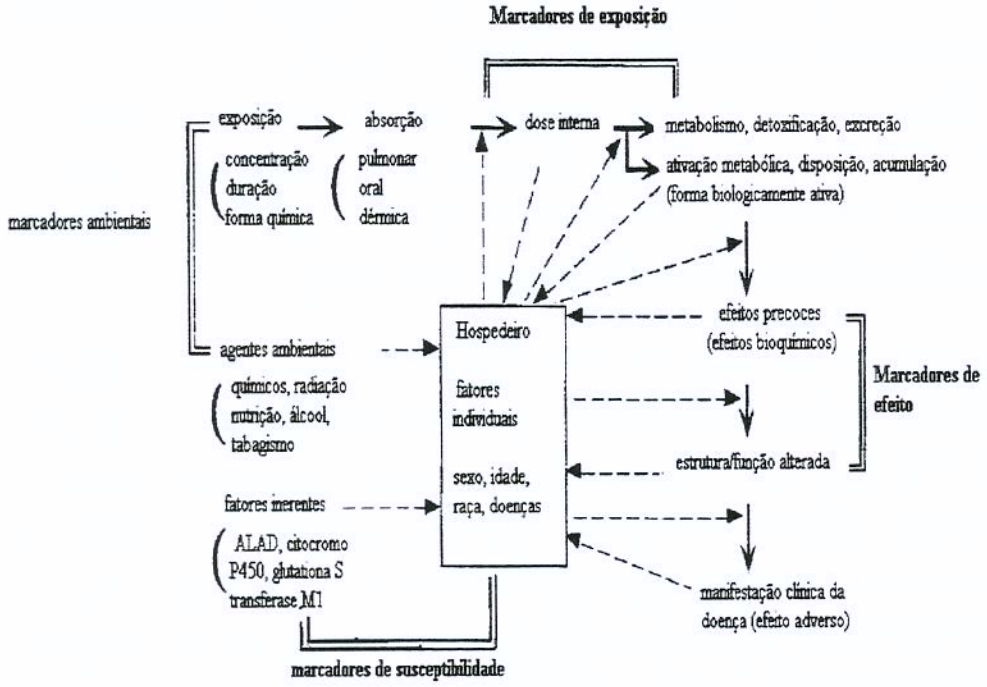

FIGURA 5: Biomarcadores de exposição, efeitos e susceptibilidade em trabalhadores expostos a substâncias químicas

FONTE: SAKAI, 2000

1.9.1. Biomarcadores de exposição

- **Chumbo no sangue (Pb-S), chumbo no plasma (Pb-P) e chumbo na urina (Pb-U)**

A concentração de chumbo no sangue (Pb-S) é normalmente considerada como o indicador mais confiável de exposição ao metal. Mais de 95% do chumbo no sangue está ligado aos eritrócitos e parece estar em equilíbrio dinâmico com o chumbo no plasma (Pb-P). O Pb-S é representativo do chumbo nos tecidos moles e amplamente utilizado como medida de carga corpórea e dose absorvida do metal, refletindo, portanto, a exposição recente.

Embora as concentrações de chumbo no plasma sejam muito baixas, o plasma reflete o equilíbrio com o compartimento extracelular e está diretamente envolvido em todos os movimentos do chumbo entre os diferentes compartimentos biológicos. O chumbo plasmático é muito importante para a avaliação do efeito tóxico do chumbo, porque sendo uma forma mais difusível, afeta a carga corpórea do metal nos outros compartimentos, produzindo efeitos críticos em vários órgãos como medula óssea, rins e cérebro. Os níveis de chumbo no plasma são marcadamente elevados com uma absorção repentina ou exposição aguda ao chumbo e rapidamente diminuída com o transcorrer do tempo, indicando que o Pb-P é um índice de exposição muito recente. O tempo de meia vida do Pb-P é muito curto, provavelmente menos que 1 hora (SAKAI, 2000).

Os eritrócitos comportam-se até certo ponto, como um depósito de chumbo. Com isso, o metal pode produzir alguns distúrbios do metabolismo do eritrócito tal como no sódio (Na), K-ATPase, atividade do ácido δ-aminolevulinico desidratase (ALAD) e atividade da nicotinamida adenina dinucleotídeo sintetase (NADS). SAKAI (2000), em ampla revisão sobre biomarcadores da exposição ao chumbo, relata que alguns autores reportaram que mais de 85% do chumbo incorporado aos eritrócitos *in vitro* está associado com componetes do citoplasma e o restante está ligado à membrana do estroma, sendo que essa ligação pode afetar a atividade do Na e K-ATPase. Outros afirmaram que a maior parte do chumbo incorporado nos eritrócitos *in vitro* é encontrado na fração da hemoglobina. O referido autor relata outros estudos em que a metade do chumbo no hemolisado de

eritrócito de trabalhadores expostos ao metal, foi encontrado nas frações proteicas com alto peso molecular, incluindo o ácido δ aminolevulínico desidratase (ALAD), que possui alta afinidade com o chumbo dentre os componentes eritrocitários *in vivo* e *in vitro.*

Algumas frações do chumbo absorvido são excretadas na urina (Pb-U). A quantidade do metal na urina depende não apenas das condições de exposição, mas também da extensão da carga corpórea e função renal. Esse biomarcador aumenta exponencialmente com a elevação de Pb-S sob condições regulares de exposição e reflete principalmente exposições recentes. Após a administração de agentes quelantes, a quantidade de chumbo excretada na urina reflete o compartimento mobilizável do chumbo que consiste principalmente do metal no sangue e nos tecidos moles, com apenas uma pequena fração derivada dos ossos.

1.9.2. Biomarcadores de efeito

Os órgãos ou tecidos críticos são aqueles onde os primeiros efeitos biológicos podem ser observados quando as concentrações de um agente químico alcançam um nível crítico. Na exposição ao chumbo a medula óssea, o sistema nervoso central e periférico e os sistemas renal e digestivo são órgãos críticos.

- **ALAD**

O ácido δ aminolevulínico desidratase (ALAD) é a segunda enzima da biossíntese do heme a qual catalisa a condensação de duas moléculas de ALA para formar uma molécula de porfobilinogênio. A atividade da ALAD eritrocitária é rapidamente inibida na exposição ao chumbo. A determinação da atividade de ALAD nos eritrócitos constitui um dos métodos mais úteis para a avaliação da exposição ao metal, porque sua atividade é extremamente sensível e específica ao chumbo, sendo inibida a concentrações entre 5 e 50 μg/dL de plumbemia.

Para a determinação da atividade da ALAD com propósitos de biomonitorização, existem dois pontos que dificultam sua análise: a ampla faixa de atividade normal e a natureza instável da atividade enzimática durante a estocagem. Entretanto, essa atividade pode ser restaurada pelo aquecimento da solução enzimática, através da adição de compostos sulfidrilas ou do íon zinco na mistura.

- **ALA urinário (ALA-U), ALA no sangue e ALA plasmático (ALA-P)**

O ácido δ aminolevulínico (ALA) é sintetizado na mitocôndria a partir da glicina e succinil coenzima A pela ALA sintetase (ALAS). Na exposição ao chumbo, o decréscimo na atividade de ALAD e indireta ativação de ALAS devido à regulação negativa por *feedback*, ocasiona um aumento do ALA em vários tecidos e no plasma, e consequentemente sua excreção na urina (ALA-U) é elevada. Embora a determinação de ALA-U tenha sido recomendada como um indicador de exposição ao chumbo, o ALA no plasma ou sangue reflete o efeito do chumbo na medula óssea mais diretamente do que o ALA urinário. Uma relação exponencial entre ALA urinário e plasmático tem sido observada numa ampla faixa de concentrações de chumbo em sangue.

Num estudo realizado com trabalhadores expostos ao chumbo, SAKAI, MORITA, (1996) observaram que os coeficientes de correlação entre Pb-S vs log ALA-P ou log ALA no sangue quando comparados com os de Pb-S vs log ALAD (μmol ALA/min/L eritrócitos) ou log ALAD (%) estão no mesmo intervalo. Esses coeficientes de correlação são mais elevados do que Pb-S vs log ALAU corrigido por creatinina, log ALA-U ou log zincoprotoporfirina (ZPP).

Ainda nesse estudo, na relação dose resposta entre os logaritmos de Pb-S e ALA-P, os referidos autores observaram uma elevação bifásica nos níveis de ALA-P conforme os níveis de Pb-S aumentam. As concentrações de ALA-P elevam-se lentamente até 40 μg/dL e rapidamente acima de 40 μg/dL de Pb-S. Na fase tardia, ALA-P aumenta continuamente até 100 μg/dL de Pb-S. Correlações significativas são observadas na fase lenta e rápida. Uma relação semelhante também foi encontrada entre Pb-S e ALA no sangue.

A relação entre ALA-P e ALAD (μmol ALA/min/L eritrócitos) ou ALAD (%) ocorre também em duas fases distintas. ALA-P aumenta lentamente com a redução da atividade de ALAD abaixo de 20,9% (fase lenta). Conforme a atividade da ALAD decresce, o ALA-P começa a aumentar exponencialmente (fase rápida). A fase lenta no aumento do ALA-P ou ALA no sangue pode ser explicada pela inibição linear da atividade de ALAD. Quando essa inibição de ALAD alcança um platô em níveis de Pb-S entre 40 e 50 μg/dL, a fase rápida provavelmente acontece por um outro mecanismo, como pela indução de ALAS.

- **Coproporfirina**

Coproporfirinogênio I e III são metabólitos intermediários do heme, facilmente oxidados para suas respectivas coproporfirinas. O aumento da excreção do isômero III é observado na urina de trabalhadores expostos ao chumbo há pelo menos 2 semanas. Em condições regulares de exposição, a excreção de coproporfirinas pode ser positivamente correlacionada com Pb-S e ALAU. Os níveis de coproporfirinas estão significativamente elevados a concentrações de Pb-S acima de 70-80 μg/dL (SAKAI, 2000).

A coproporfirina I é excretada em quantidades excessivas na urina de pacientes com porfiria eritropoiética congênita. A coproporfiria hereditária é caracterizada pela excreção de grandes quantidades de coproporfirina III, principalmente nas fezes, mas também na urina.

- **Zincoprotoporfirina (ZPP)**

O estágio final da síntese do heme, com a introdução de Fe^{2+} na molécula de protoporfirina IX é também afetado pelo chumbo. A inibição da redução do Fe^{3+} pela exposição ao chumbo causa decréscimos no transporte de Fe^{2+} dentro da mitocôndria, resultando no acúmulo de protoporfirina IX no eritrócito. Esse composto é enzimática ou não-enzimaticamente quelado com Zn^{2+} para formar ZPP. O acúmulo de protoporfirina IX ou ZPP nos eritrócitos, fornece um indicador de alterações na etapa final da síntese do heme, sugerindo um efeito bioquímico do chumbo na medula óssea.

Os coeficientes de correlação entre a ZPP e Pb-S são significativamente mais elevados do que entre protoporfirina IX e Pb-S, sendo, portanto, o ZPP um indicador útil para a avaliação da exposição ocupacional ao chumbo.

- **Comparação dos valores diagnósticos de alguns biomarcadores da síntese do heme**

Num estudo realizado por SAKAI, MORITA (1996) com 191 trabalhadores expostos ao chumbo, foi observado que o aumento de ALA-P e o decréscimo de ALAD (μmol ALA/min/L eritrócitos) foram idênticos em níveis de Pb-S que variaram de 10 a 40 μg/dL. Esses dados indicam que os parâmetros ALA-P e ALAD (μmol ALA/min/L eritrócitos) apresentam de moderada a alta precisão para o diagnóstico de exposições baixas ao chumbo. Observaram também que ALAD (%) apresentou a maior eficiência diagnóstica dentre os parâmetros analisados para exposições baixas a moderadas.

Nesse mesmo estudo, os referidos autores encontraram um NOEL (no-effect level) de Pb-S para inibição da atividade de ALAD (μmol ALA/min/L eritrócitos e %) e aumento de ALA-P e ALA no sangue em concentrações em torno de 5 μg/dL. Esses dados indicam que o decréscimo na atividade de ALAD reflete o efeito da ação do chumbo na medula óssea, mesmo a baixos níveis de plumbemia. Entretanto, a atividade de ALAD não pode ser usada como um indicador para grupos altamente expostos ao chumbo, porque o seu decréscimo atinge um platô a níveis de Pb-S entre 40 e 50 μg/dL . Isso não ocorre com ALA-P, que aumenta continuamente mesmo a níveis de Pb-S acima de 40 μg/dL.

Com relação aos parâmetros ALA-U corrigido por creatinina e ZPP, suas alterações são iguais a cada nível de Pb-S entre 10 e 40 μg/dL, indicando que esses parâmetros apresentam de baixa a moderada precisão para o diagnóstico de exposições baixas e moderadas. Um aumento significativo de ALA-U corrigido por creatinina e ZPP foi encontrado somente em grupos com Pb-S acima de 30 μg/dL.

Com base nos achados de SAKAI, MORITA (1996) acima relatados, dos parâmetros interferentes na síntese do heme estudados, ALA-P pode ser considerado o melhor discriminante da exposição ao chumbo numa ampla faixa de Pb-S.

Num estudo com 65 trabalhadores expostos ao chumbo, que apresentaram concentrações de Pb-S entre 14 e 60 μg/dL, SITHISARANKUL et al. (1998) encontraram correlações entre ALA-P e ALA-U, ALA-U/creatinina e ALA-U/log creatinina, sendo a correlação com ALA-U/creatinina a mais forte.

HIRATA et al. (1995), de um total de 75 amostras obtiveram correlações significativas entre chumbo no plasma (Pb-P) e ALA-U, CPU e ALA-P em elevados níveis de exposição ao metal. Também observaram correlações entre Pb-P e ALA-U e CPU em baixos níveis de exposição ao chumbo. Sugerem que Pb-P constitui um melhor indicador de dose de chumbo bioquimicamente disponível na síntese do heme.

- **Atividade da pirimidina 5 nucleotidase (P5N) e acúmulo de nucleotídeos pirimidínicos nos eritrócitos**

Correlação significativa foi reportada por SAKAI, USHIO (1986) entre log P5N e Pb-S a níveis de plumbemia que variaram entre 3 e 80 μg/dL, sendo que o valor limiar de Pb-S para o decréscimo da atividade de P5N parece ser menor que 10 μg/dL. Esses mesmos autores reportaram uma elevada validade para P5N em concentrações de Pb-S iguais a 40 μg/dL, indicando que essa enzima pode ser um bom indicador de efeito a níveis moderados de Pb-S.

Devido ao decréscimo da atividade da P5N pela exposição ao chumbo, uma grande quantidade de nucleotídeos pirimidínicos são acumulados nos eritrócitos, sendo esse acúmulo observado em sujeitos expostos ao chumbo.

- **Nicotinamida adenina dinucleotídeo sintetase**

Nos eritrócitos, a atividade da enzima NADS é reduzida em sujeitos expostos ao chumbo (WHO, 1995; SAKAI, 2000), podendo ser um biomarcador de efeito útil. MORITA et al. (1997) apud SAKAI (2000), obtiveram uma inibição de 50% da atividade da NADS numa concentração de Pb-S igual a 43 μg/dL.

1.9.3. Biomarcadores de susceptibilidade

Na literatura são descritas oito variantes do gene ALAD, entretanto, tem sido estudado por vários autores um polimorfismo que fornece dois alelos designados ALAD-1 e ALAD-2 que estão relacionados com a susceptibilidade da toxicidade ao chumbo (SCHWARTZ et al., 1995; SITHISARANKUL et al., 1998; BERGDAHL et al., 1997; SAKAI et al., 2000; KELADA et al., 2001). As diferenças nas concentrações dos precursores do heme entre os dois tipos de genótipos de ALAD (ALAD1 E ALAD2) podem ser atribuídas as diferentes afinidades das isozimas ALAD ao chumbo. Algumas evidências sugerem que a proteína ALAD2 encontra-se mais fortemente ligada ao chumbo no sangue, portanto, a quantidade de chumbo biologicamente ativa no tecido da medula óssea pode ser mais baixa em comparação com os homozigotos ALAD1. Portanto, ALAD-2 pode conferir uma resistência aos efeitos nocivos do chumbo pela captação do metal, tornando-o indisponível para sua participação patofisiológica. Esses dados sugerem que a toxicocinética do chumbo pode ser modificada pelo genótipo ALAD e que ALAD2 pode ser um fator de proteção aos efeitos do chumbo na saúde, prevenindo a inibição da enzima ferroquelatase pelo metal, resultando em níveis relativamente baixos de ZPP nos portadores de ALAD2. Ao contrário, a incorporação de Fe^{3+} dentro da molécula de protoporfirina pode ser mais fortemente inibida pelo chumbo nos homozigotos ALAD1 do que nos portadores ALAD2, resultando em altos níveis de ZPP e redução da síntese do heme. Níveis reduzidos de heme podem induzir ALA-S por regulação retroativa negativa, produzindo grandes quantidades de ALA, explicando as altas concentrações de ALA-P encontradas nos homozigotos ALAD1 quando comparados com os carreadores ALAD2 (SCHWARTZ et al., 1995; BERGDAHL et al., 1997; SAKAI et al., 2000; KELADA et al., 2001).

A frequência dos genótipos varia de acordo com a raça e a localidade geográfica. Estudos recentes tem demonstrado que sujeitos que são homozigotos para o alelo ALAD-1 apresentam níveis de chumbo nos ossos mais altos, o que implica numa carga corpórea mais elevada do metal e, portanto, riscos mais altos dos efeitos do chumbo a longo prazo. A maior parte desses resultados provém de estudos realizados em indivíduos ocupacionalmente expostos ao chumbo. No entanto, não existe uma evidência concreta na

associação entre genótipo de ALAD e susceptibilidade à toxicidade do chumbo a níveis baixos de exposição, como os encontrados numa população não exposta (KELADA et al., 2001).

1.10. AVALIAÇÃO DOS RISCOS À SAÚDE HUMANA E AO MEIO AMBIENTE

As fontes naturais de chumbo contribuem muito pouco com as quantidades do metal encontradas no ar, alimento, água e poeira. A maior parte do chumbo encontrado nesses meios surge de emissões provenientes de automóveis (nos locais onde o metal ainda é usado na gasolina) e de fontes industriais.

Em adultos e crianças mais velhas, a maior parte do chumbo ingerido provém de alimentos e água, enquanto que para crianças mais novas a poeira, o solo e os alimentos contribuem de forma mais significativa para o total de chumbo ingerido. Vários estudos demonstram que em áreas próximas a fundições, a ingestão oral de chumbo, através do solo e poeira contaminados, constitui uma via importante de exposição para crianças (WHO, 1995).

A ingestão total de chumbo por adultos e crianças varia significativamente de fontes individuais (ar, água, solo/poeira e outras) e também está relacionada ao estilo de vida e nível socioeconômico. A Tabela 43 apresenta a estimativa de chumbo absorvido por crianças na idade pré-escolar, proveniente do solo, ar inalado, alimentos e água para consumo, assumindo diferentes quantidades de ingestão de poeira, utilizando-se um cálculo simplificado proposto pela WHO (1987), apud SHARMA, REUTERGARDH (2000).

TABELA 43. Estimativa de chumbo (μg/dia) absorvido por crianças, provenientes de várias fontes, assumindo diferentes quantidades de poeira ingerida

Chumbo absorvido do solo	Ar	Alimento	água	total	Porcentagem total do solo
1,35	2,23	25,99	1,77	31,34	4,3
2,71	2,23	25,99	1,77	32,70	8,29
5,42	2,23	25,99	1,77	35,40	15,31
10,83	2,23	25,99	1,77	40,82	26,53

Solo- concentração média de chumbo dos *playgrounds* estudados- 108,31 μg/g; Solo ingerido- 25, 50, 100 e 200 mg/dia, absorção de 50%; concentração no ar em 1996- 0,89 μg/cu.m, volume respiratório 5 cu.m/dia; 50% de absorção respiratória; ingestão de alimentos e bebidas 51,98 μg/dia, 50% de absorção; concentração na água- 7,08 μg/L, ingestão de água- 0,5L/dia, absorção 50%

FONTE: SHARMA, REUTERGARDH, 2000

A absorção do chumbo depende de sua forma química, tipo de solo e tamanho da partícula, que interfere na sua biodisponibilidade. Nos pulmões, o metal é absorvido em função do tamanho da partícula e deposição pulmonar. Partículas pequenas (< 0,5 μm de diâmetro), características do ar ambiente, serão depositadas profundamente, com taxas de absorção de 90%. Partículas maiores, como aquelas encontradas em exposições ocupacionais, ficam retidas nas porções superiores dos pulmões. A absorção dessas partículas se dá em função da dissolução no pulmão e da remoção da partícula para o trato gastrintestinal (WHO, 1995).

Além da exposição ao chumbo através do ar ambiente, água e alimento, alguns trabalhadores podem estar expostos ao metal no ambiente de trabalho. Os níveis de exposição variam conforme o processo industrial e as práticas de higiene industrial adotadas.

Os níveis de chumbo no sangue total são amplamente utilizados como indicadores de dose interna ou dose absorvida.

1.11. METODOLOGIA ANALÍTICA

As Tabelas 44 e 45 apresentam os principais métodos utilizados para análise de chumbo em diferentes matrizes e em alguns alimentos, respectivamente.

TABELA 44. Principais métodos adotados para a análise de chumbo em diferentes matrizes

Matriz	Coleta e preparação da amostra	Método	Limite de detecção	Recuperação/eficiência	Referência
Sangue	Diluir 1:10 em TRITON X-100 em 0,1% de ácido nítrico e uma mistura de fosfato de amônio dihidrogenado e nitrato de magnésio foi usada como modificador de matriz.	EAAFG	0.54 µg/dL	96%	CHIEH YEN et al., 1997
	Complexar com pirrolidinaditiocarbamato de amônia e extrair com metilisobutilcetona	EAA chama	4µg/dL		MITCHELL et al., 1972
Urina	Diluir 1:1 com HNO_3 a 0,2% em triton X-100 a 0,05%	EAAFG	0.2 µg/L		WHITE, PANAYI, 1998
Cabelo	dissolver o cabelo com hidróxido de tetrametil amônio	EAAFG	1.2 µg/L	108%	RIBEIRO et al., 2000
Água	Digerir com HNO_3	EAAFG	0.5µg/L		APHA, 1992
Solo	Digerir com HNO_3/H_2O_2	EAA chama/ICP-AES			USEPA, 2001

EAA = espectrofotometria de absorção atômica; EAAFG= espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite; ICP= plasma indutivamente acoplado

TABELA 45. Principais métodos adotados para a análise de chumbo em alguns alimentos

Alimento	Preparação da amostra	Técnica	Referência
Óleo	microondas	ICP, AAS/Forno de grafite	ALLEN et al., 1998
Frutos do mar	Microondas, cinzas	ICP-AES, ICP-MS, EAA	SHEPARD et al., 1994; AOAC, 2000
Peixe	Digestão ácida, cinzas	ICP-MS, EAA	LI, JIANG, 1998; AOAC, 2000
Leite	Digestão ácida, cinzas	EAA, ICP-MS	LI, JIANG, 1998; VINAS et al., 1997; BIEGO et al., 1998; AOAC, 2000

1.12. GESTÃO DE RESÍDUOS

Os efluentes dos diferentes processos industriais, nos quais ocorre a manipulação do chumbo, devem ser tratados, previamente ao seu despejo, nos corpos coletores. A precipitação do metal com hidróxidos, carbonato de cálcio ou sulfeto, constitui o processo de tratamento mais utilizado (HSDB, 2000). Esse processo, consiste em transformar o metal, na forma iônica, em moléculas de hidróxido e carbonato pela elevação do pH entre 8 e 9, faixa de pH ótimo de coagulação e precipitação. Quando o resíduo contém outras substâncias, estas devem ser removidas através da alteração das características físico-químicas do meio pela adição de sais, como sulfato de alumínio, polímeros sintéticos de alumínio ou cloreto férrico. A adição dessas substâncias em reatores de tratamento determina a coagulação e floculação das impurezas. A nucleação das partículas (compostas por hidróxidos, carbonatos e sulfatos) na coagulação e floculação, permite que, em minutos, ocorra a formação de um precipitado de lodo, com sobrenadante líquido clarificado. A separação dos sólidos do líquido pode também ser realizada por filtração (filtro prensa de placas, filtragem centrífuga e leitos de secagem), sendo a escolha do sistema de filtração dependente da quantidade de lodo gerado e da área disponível na indústria. A eficiência é medida em função da concentração da massa seca e teor de umidade da torta de lodo (VALENZUELA, 1999).

Um estudo realizado por PATTERSON, PASSINO (1995) demonstrou a eficiência do tratamento das águas do rio Neckar e do lodo de esgoto de Mannheim, Alemanha, com hidróxido e carbonato de cálcio. As concentrações de chumbo no material dragado do rio e no lodo de esgoto eram <0,005 e 0,28 ppm, respectivamente.

WASAY et al. (2001) compararam a eficácia da despoluição de solos contaminados com metais através da utilização de sais de ácidos orgânicos fracos (soluções de citratos, tartaratos e citrato-oxalacetato) e de quelantes, como o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e ácido difenilenotriaminopentacético (DTPA). Para solos mistos areno-argilosos, a remoção com citrato e tartarato foi da ordem de 56 a 70% e com EDTA e DPTA entre 85 e 98%. Embora a eficiência dos quelantes seja maior, eles extraem simultaneamente nutrientes, além de poluírem o solo, por não serem biodegradáveis e por permanecerem adsorvidos às partículas superficiais do solo. Os sais orgânicos também permanecem adsorvidos às partículas superficiais do solo, porém, por melhorarem a estrutura do mesmo e ajudarem na formação de agregados aquosos estáveis, apresentam maior relação eficácia/benefício.

Osmose reversa, troca iônica, eletrodiálise e recuperação eletrolítica, são outras técnicas aplicáveis ao tratamento de resíduos contendo metais (HSDB, 2000).

Para a limpeza de solos contaminados em áreas residenciais, a técnica de escavação é a normalmente aceita. Entretanto, esse processo é de alto custo e destrutivo. Além disso, a escavação do solo requer uma fonte de solo limpo e um local para depósito do solo contaminado. As técnicas de remediação no local superam essas desvantagens (ZHANG, RYAN, 1999). O objetivo da tecnologia de remediação no local é reduzir ao máximo a disponibilidade do chumbo no solo.

Os fosfatos de chumbo são as formas insolúveis mais comuns do metal no solo, sob uma variedade de condições ambientais. Os estudos *in vivo* têm demonstrado que a biodisponibilidade de chumbo nos sistemas gastrintestinais dos mamíferos é dependente da forma e da taxa de dissolução relativa dos sólidos de chumbo. As formações de fosfato de chumbo em solos contaminados com chumbo e fósforo podem ser responsáveis pela imobilização do metal, reduzindo, assim, sua disponibilidade. O uso de fósforo tem sido sugerido como uma opção de remediação efetiva em relação ao custo, para solos contaminados com chumbo em áreas residenciais (HETTIARACHCHI et al., 2000).

A adsorção do chumbo é um processo potencialmente importante para a redução da disponibilidade do metal. Devido ao processo de adsorção ser essencialmente irreversível, a presença de uma fonte adsorvente no solo também pode acarretar reduções na disponibilidade do chumbo. Os óxidos de manganês têm sido reconhecidos como fontes adsorventes para o chumbo. HETTIARACHCHI et al. (2000) em estudo para avaliar os efeitos do fósforo e dos óxidos de manganês na disponibilidade de chumbo no solo, concluíram que a adição desses elementos em conjunto foi mais efetiva, se comparada à adição de ambos separadamente. Os referidos autores observaram que reduções na disponibilidade do chumbo variaram de 15 a 41% para o fósforo sozinho, e 23 a 67% para a adição de fósforo e manganês, quando comparados com o controle. Os autores concluem, que essa nova técnica para remediação de solos contaminados com chumbo e poeiras de minas, apresentam vantagens sobre os métodos tradicionais.

2. JUSTIFICATIVA DO ESTUDO

A região do Vale do Ribeira (extremo sul do Estado de São Paulo e leste do Estado do Paraná) é conhecida desde o século 17, por seus depósitos de prata, ouro e chumbo, entre outros minerais valiosos. Várias companhias de mineração atuaram na região, sendo fontes potenciais de contaminação vários afluentes do rio Ribeira. Por mais de 50 anos, uma refinaria de chumbo esteve em atividade na região, ao lado de uma mina subterrânea, quando foram fechadas no final de 1995. Atualmente, a única atividade econômica da região é a agricultura.

É reconhecido que devido à estabilidade química no solo, o chumbo e outros metais pesados podem persistir nesse meio por muitos anos, mesmo após o fechamento da principal fonte de contaminação (SMALL et al., 1995; CHATTERJEE, BANERJEE, 1999). Isso faz com que o solo se torne uma fonte permanente de exposição ambiental ao chumbo para a comunidade que vive próxima.

Vários estudos sobre metais pesados no ambiente foram realizados na região, com o objetivo específico de avaliar o Rio Ribeira seus contribuintes. A figura 6 apresenta a bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape. No período de 1978 a 1996, pesquisas realizadas pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – estado de São Paulo) na estação de monitoramento localizada no rio Ribeira, obtiveram em várias amostras de água, concentrações de chumbo acima do limite máximo estabelecido por resolução da Comissão Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (CUNHA, FIGUEIREDO, 1999). O mesmo observaram EYSINK et al. (1988), em estudo realizado no ano de 1986. Em sedimentos de corrente do rio Ribeira e seus afluentes, concentrações de chumbo bastante elevadas foram encontradas em várias análises obtidas no período de 1988 a 1997 (CUNHA, FIGUEIREDO, 1999). Entretanto, nenhum dado sobre a exposição humana foi produzido até então.

No Brasil, poucos são os estudos que avaliam a exposição de crianças e adultos ao chumbo e cádmio. Em Santo Amaro da Purificação, estado da Bahia, pesquisadores detectaram elevados níveis desses metais em crianças e adultos que viviam próximos a uma refinaria de chumbo (CARVALHO et al., 1984; CARVALHO et al., 1985; TAVARES et al., 1989; SILVANY-NETO et al., 1989; CARVALHO et al., 1995; SILVANY-NETO et al., 1996). Os resultados obtidos nesses estudos estiveram em concordância com outros

estudos internacionais (ROELS et al., 1980; BUCHET et al., 1980; MARAVELIAS et al., 1989).

Crianças na idade pré-escolar constituem uma população adequada para avaliar a exposição ao chumbo, devido à tendência natural de levarem as mãos à boca, à elevada taxa de absorção gastrintestinal e à susceptibilidade aumentada aos efeitos do chumbo (CDC, 1991; DAVIES et al., 1990; LANPHEAR et al., 1998; BAGHURST et al., 1999). Crianças mais velhas também ingerem poeira e solo contaminados com chumbo e outros metais, entretanto, seus níveis no sangue também podem sofrer grande influência da exposição passada (CLARK et al., 1991).

Atualmente, o chumbo é considerado um contaminante que causa efeitos adversos, em níveis de exposição que produzem sintomas não observáveis clinicamente, e que, há poucos anos atrás, eram considerados níveis seguros (TODD et al., 1996).

O cádmio pode ser encontrado em área de mineração de chumbo, devido a sua presença como um contaminante geológico no minério de chumbo, juntamente com o zinco. Portanto, o cádmio pode ocorrer como um subproduto dos processos de fundição que envolvem o minério de chumbo (WAALKES et al., 1992).

A maior preocupação com relação ao cádmio no organismo refere-se às suas propriedades cumulativas devido ao longo tempo de meia vida biológica, possivelmente levando a uma nefrotoxicidade (ATSDR, 1997). Assim como o chumbo, o cádmio pode penetrar no organismo através dos pulmões e do trato gastrintestinal, portanto, o risco de contaminação, principalmente em crianças, é comparável para os dois metais.

Para a avaliação da exposição ambiental ou ocupacional de indivíduos ou grupos sob riscos, a comparação dos dados que se venha obter com valores de referência estabelecidos, constitui ferramenta indispensável para uma interpretação adequada dos resultados (KRISTIANSEN, 1997). No Brasil, praticamente não existe uma base de dados para a obtenção de tais valores, sendo que os valores de referência utilizados advêm de estudos realizados em outros países. Foram poucos os estudos no Brasil para o estabelecimento de valores de referência para chumbo em sangue (PAOLIELLO et al., 1997; PAOLIELLO et al., 2001; FERNÍCOLA, AZEVEDO, 1981), e não há conhecimento de tais estudos para o cádmio.

Considerando, portanto, a intensa atividade de mineração desenvolvida por vários anos no Vale do Ribeira, a elevada estabilidade dos metais pesados no meio ambiente, a constatação de altas concentrações de metais (especialmente chumbo) em águas e sedimentos do rio Ribeira e afluentes, além dos efeitos adversos que a exposição a metais pode trazer à população exposta, pretende-se nesse estudo, avaliar a magnitude da possível contaminação biológica por chumbo e cádmio na região.

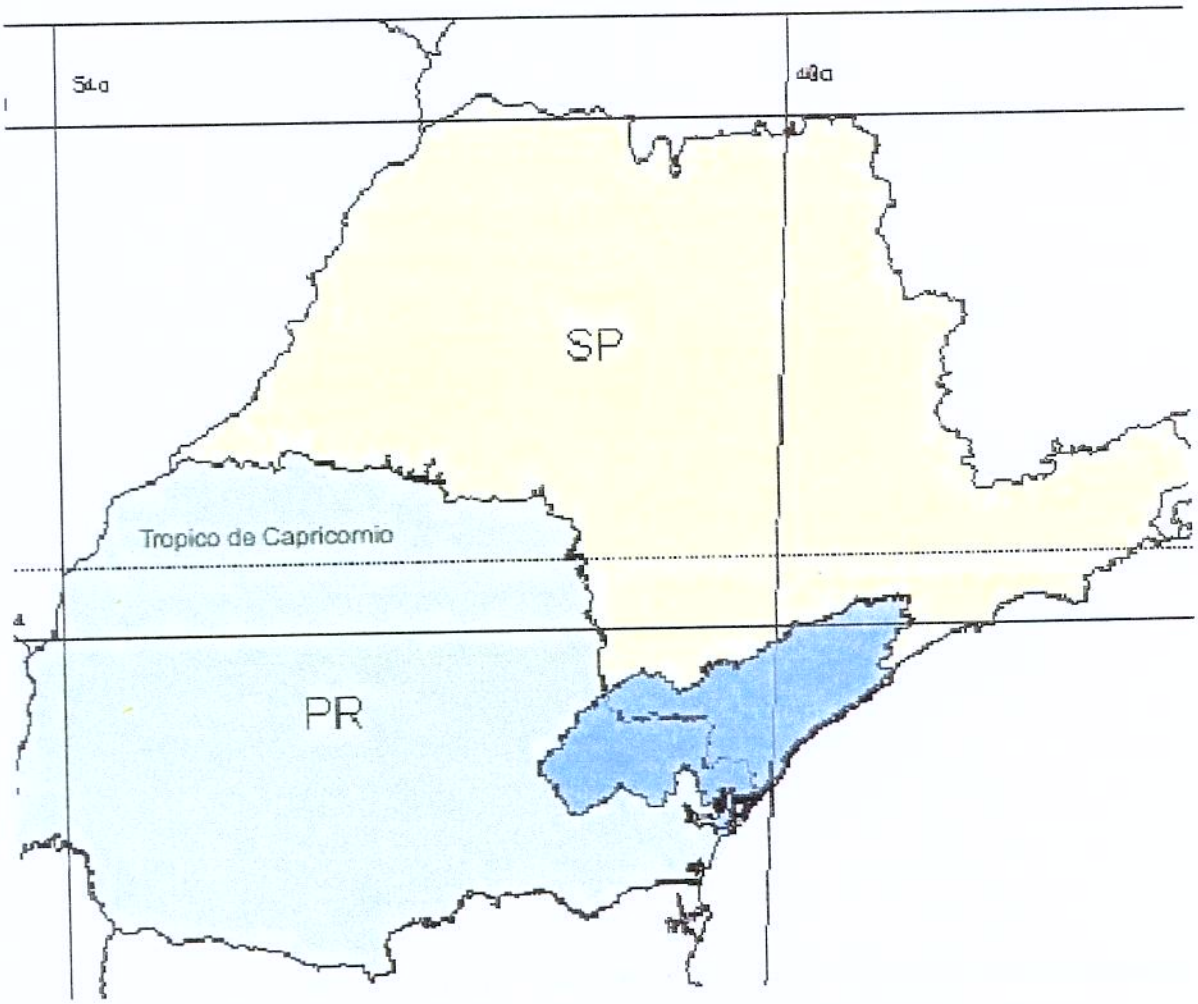

FIGURA 6: Bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar o grau de contaminação humana por chumbo e cádmio em adultos e crianças que moram próximos a antigas áreas de mineração na região do Vale do Ribeira, através dos níveis desses metais no sangue.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar os níveis de chumbo e cádmio no sangue de uma população não exposta aos metais, residente na região do Vale do Ribeira;

Comparar os valores de chumbo e cádmio obtidos numa população não exposta, com os da população exposta por razões ambientais na região do Vale do Ribeira;

Identificar as variáveis associadas com os níveis de chumbo e cádmio em sangue em crianças e adultos da região estudada;

Comparar as concentrações de chumbo e cádmio no sangue em adultos e crianças que vivem em áreas próximas à refinaria de chumbo, com as da população que vive em outras áreas de mineração do Vale do Ribeira.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. POPULAÇÃO ESTUDADA

Foi realizado um estudo epidemiológico transversal, onde foram avaliadas um total de 334 crianças (entre 7 e 14 anos) e 350 adultos (entre 15 e 70 anos), residentes em quatro Municípios pertencentes ao Vale do Ribeira: Adrianópolis, Ribeira, Iporanga e Cerro Azul. As três primeiras cidades foram escolhidas devido a sua localização próxima às minas de chumbo, que iniciaram suas atividades a partir do começo do século 20. Atualmente, todas essas minas estão desativadas. Embora pertença ao Vale do Ribeira, a população do Município de Cerro Azul encontra-se geograficamente distante da área de mineração, constituindo assim a população de referência (grupo controle). Em Adrianópolis, uma grande refinaria localizada ao lado de uma mina subterrânea, permaneceu em atividade por mais de cinqüenta anos, de 1938 até o final de 1995 quando ambas foram fechadas. A figura 7 apresenta a localização dos Municípios estudados e das minas de chumbo.

O Município de Adrianópolis pertence ao Estado do Paraná com uma população de 7.014 habitantes (IBGE, 2000), sendo dividido em uma área urbana e três rurais (pequenas comunidades chamadas Vila Mota, Capelinha e Porto Novo). As amostras foram obtidas da população residente na área urbana e áreas rurais. As comunidades de Vila Mota e Capelinha, com aproximadamente 1.200 habitantes, estão localizadas a cerca de 2 Km da refinaria de chumbo. Na época em que a refinaria se encontrava em plena atividade, parte dos trabalhadores e suas famílias viviam na vila operária da indústria, um conjunto de casas próximas à refinaria (aproximadamente 300 metros).

O Município de Ribeira faz parte do Estado de São Paulo, com uma população de 3.507 habitantes (IBGE, 2000). As amostras foram obtidas da população residente na área urbana do Município.

A cidade de Iporanga também pertence ao Estado de São Paulo, com uma população de 4.564 habitantes (IBGE, 2000). As amostras foram coletadas da população residente em um pequeno distrito rural (Serra), por se encontrar mais próximo a uma mina de chumbo.

Cerro Azul é um Município do Estado do Paraná, com 16.345 habitantes (IBGE, 2000), onde as amostras da população não exposta foram obtidas de moradores da área urbana.

4.2. CRITÉRIOS DE EXCLUSÃO

Para a constituição da população não exposta, foram considerados os seguintes critérios de exclusão: exposição ambiental (moradia próxima às minas ou refinaria de chumbo), exposição ocupacional atual ou passada ao metal e anemia (níveis de hematócrito e hemoglobina diminuídos). Para a população exposta, foram excluídos os sujeitos que moravam há menos de 10 meses na região, e as crianças que consumiam ferro para tratamento de anemia.

Das crianças da população não exposta obtidas no Município de Cerro Azul, cinco foram excluídas por estarem com os níveis de hematócrito e hemoglobina diminuídos, caracterizando anemia, e uma amostra foi considerada imprópria para análise. Com uma exclusão correspondente a 13,3%, um total de 39 amostras foram utilizadas para a população de referência.

Em relação à população exposta, foram excluídas duas crianças por morarem há menos de 10 meses na região, e outras duas por estarem consumindo ferro para tratamento de anemia. Catorze amostras de sangue foram excluídas por se encontrarem em condições impróprias para análise. Portanto, foram eliminadas um total de 5,8% das amostras e estudadas 295 crianças que constituiu a população exposta, ou seja, moradora em áreas de mineração.

Em relação aos adultos da população não exposta, foi excluído um sujeito do sexo masculino por exposição ocupacional passada ao chumbo, sendo estudadas 40 amostras. Da população adulta exposta, foram excluídas 10 amostras de sangue, por se encontrarem impróprias para análises (3,1% de exclusão), totalizando 310 amostras.

▲ Minas de chumbo

FIGURA 7: Principais Municípios da bacia hidrográfica do Rio Ribeira e localização das minas

4.3. COLETA DE AMOSTRAS E DADOS

De junho de 1999 a setembro de 2000, foram coletadas amostras de sangue de crianças e adultos que moravam na região estudada há pelo menos 10 meses. Essas coletas foram feitas em escolas dos Municípios estudados. Após desinfecção do local de punção venosa com etanol a 70%, aproximadamente 5 mL de sangue foram obtidos de cada sujeito. Tubos de coleta a vácuo para análise de traços de metais contendo heparina como anticoagulante foram utilizados. O sangue foi mantido sob refrigeração a 4° C até ser transportado ao laboratório de toxicologia, onde permaneceu a –20° C até que as análises fossem realizadas.

Previamente a cada coleta de sangue, foram realizadas reuniões com pais ou responsáveis pelas crianças e voluntários adultos, onde assinaram um termo de consentimento que esclarecia a finalidade da pesquisa e ressaltava o caráter voluntário da participação.

Um questionário para obtenção de informações sobre dados pessoais, local de residência, atividades de lazer, consumo de alimentos (avaliação do consumo de frutas e vegetais plantados em casa), consumo diário de leite, tempo de moradia no local, moradia anterior na vila operária da refinaria, entre outras informações, foi aplicado aos voluntários. Esse instrumento foi validado por um especialista da área e aplicado por dois entrevistadores, sendo um deles o autor do presente estudo.

Com relação às crianças, foram incluídas perguntas como ocupação atual e passada dos pais e hábito de brincar na terra. Na variável consumo diário de leite, foram consideradas consumidoras, aquelas que bebiam a quantidade mínima de 1 copo de leite, que corresponde a aproximadamente 300 mg de cálcio.

Em relação aos adultos, história sobre hábito de fumar e consumo de álcool foi requerida. Foram obtidos dados sobre o número de anos em que o sujeito fumou, número de anos em que parou de fumar e quantidade de cigarros consumido por dia. Foi definida a variável anos maço como o número total de anos em que o sujeito consumiu 1 maço de cigarro diariamente no presente ou passado. Foram classificados como não fumantes sujeitos que nunca fumaram ou que fumavam menos de 5 cigarros por dia. Foram incluídos no grupo tabagismo atual e anterior, os sujeitos fumantes ou que fumaram no passado no mínimo 5 cigarros por dia. Com relação ao consumo de álcool, foram considerados sujeitos que bebem, aqueles que consomem ou consumiram no passado, diariamente, no mínimo 1 garrafa de cerveja e/ou 1 copo de vinho e/ou 1copo de destilado. Foram incluídos no grupo dos sujeitos que nunca beberam, aqueles que bebem ocasionalmente ou nunca bebem.

Ainda com relação aos adultos, para a variável consumo diário de leite, foi estabelecido o consumo mínimo de 2 copos de leite por dia, que corresponde a aproximadamente 600 mg de cálcio.

Na área próxima à refinaria de chumbo (Vila Mota e Capelinha), uma amostra única de água para consumo foi coletada de 10 residências escolhidas aleatoriamente. As amostras de água foram obtidas da torneira, vindas do sistema de tratamento público, de poços ou ainda diretamente do rio. A coleta foi feita em frascos de polietileno previamente descontaminados com 20% de solução de ácido nítrico e água deionizada. Imediatamente após a coleta, ácido nítrico concentrado (0,2 mL/L água) foi adicionado como conservante.

Num raio de aproximadamente 2 Km da refinaria de chumbo, compreendida entre as localidades de Vila Mota e Capelinha, 21 amostras de solos superficiais (5 a 10 cm) para análise de chumbo foram obtidas.

4.4. ANÁLISE DAS AMOSTRAS

As concentrações de chumbo e cádmio em sangue foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite e corretor de fundo com efeito Zeeman (modelo SIMAA 6000, Perkin Elmer). As amostras foram diluídas 1:10 com 1% de Triton X-100 em 0,1% de ácido nítrico, e uma mistura de fosfato diidrogênio de amônio e nitrato de magnésio foi usada como modificador químico.

Os limites de quantificação obtidos para chumbo e cádmio foram 0,18 e 0,05 em sangue diluído 1:10, correspondendo a 1,8 e 0,5 μg/dL em sangue total, respectivamente. Para a determinação do limite de quantificação uma amostra de sangue foi obtida de um sujeito não exposto, e as concentrações de chumbo e cádmio foram determinadas em 10 preparações, sendo que os cálculos foram feitos de acordo com as recomendações da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) (CURRIE, 1995).

Para a determinação da exatidão do método, foi utilizado para o chumbo o material de referência de sangue bovino NIST 955b – nível 2, obtendo-se 96% de recuperação. Para o cádmio, o material de referência usado foi o CONTOX - *heavy-metal blood control-A,* com 100% de recuperação.

As determinações de chumbo na água foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite e corretor de fundo com efeito Zeeman. As concentrações do metal foram determinadas diretamente na amostra digerida segundo o *standard methods*, utilizando-se uma mistura de dihidrogenofosfato de amônio e nitrato de magnésio como modificador químico. Para a determinação da exatidão do método, foi utilizado o material de referência certificado NIST 1643c (*trace elements in water*), obtendo-se 96% de recuperação.

Para as análises de chumbo no solo, espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP/AES) foi o método utilizado.

4.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Considerando que a maior parte dos valores de cádmio em sangue obtidos na população estudada encontrou-se abaixo do limite de quantificação estabelecido, as variáveis e categorias consideradas para análise foram relativas apenas ao chumbo.

- **Crianças**

O *Centers for Disease Control and Prevention* de Atlanta, EUA (CDC, 1991), associou efeitos adversos em crianças a níveis de chumbo em sangue com limite inferior igual a 10 µg/dL. Portanto, a variável dependente utilizada neste estudo foi concentração de chumbo em sangue (plumbemia), categorizada como maior ou igual a 10 µg/dL e menor que 10 µg/dL. As variáveis independentes foram: sexo (feminino ou masculino), idade (7–11 ou 12–14 anos), área de residência (comunidade de mineração próxima à refinaria de chumbo ou comunidades afastadas da refinaria), moradia anterior na vila operária da refinaria de chumbo (sim ou não), ocupação paterna anterior com exposição ao chumbo (sim ou não), consumo diário de leite (sim ou não), consumo de vegetais caseiros (sim ou não) e consumo de frutas caseiras (sim ou não).

A maior parte dos resultados não apresentou distribuição normal, justificando o uso do teste Mann-Whitney para comparação entre grupos através das variáveis independentes. As variáveis foram avaliadas separadamente em dois grupos relacionados com a área de residência (próxima à refinaria e afastada da refinaria de chumbo). O box plot foi utilizado para a visualização dos dados segundo os quartis. A análise de regressão logística foi usada para correlacionar algumas variáveis independentes com os níveis de chumbo em sangue e para avaliar os efeitos específicos de cada variável ajustada pelas outras. Todas as associações foram consideradas significantes para um valor de $p < 0,05$. O *software* SAS (Statistical Analysis System), versão 6.12 foi utilizado para realizar os cálculos da análise de regressão logística (SAS INSTITUTE, 1989).

- **Adultos**

Foi utilizado o box plot para a visualização da distribuição dos dados segundo os quartis. Foram encontradas as medianas, valor mínimo e máximo, percentis 25 e 75, médias e desvio padrão através do programa estatístico Epi info, versão 6.04c.

As comparações foram realizadas com o teste t de student nos casos em que foi detectada a homogeneidade das variâncias segundo o teste de Bartlett, caso contrário, utilizou-se o teste não paramétrico de Mann-Whitney. Para múltiplas comparações, utilizou-se o teste de Dunn (DUNN, 1964), e o Kruskal Wallis (SAS INSTITUTE, 1989).

5. RESULTADOS

5.1. CRIANÇAS

- **Níveis de chumbo em sangue**

Do total de crianças do sexo feminino e masculino estudadas, 295 foram da população exposta (94 crianças moradoras em áreas de mineração próximas à refinaria de chumbo e 201 em áreas de mineração distantes da refinaria) e 39 do grupo controle (residente em localidades afastadas das áreas de mineração). As concentrações de chumbo em sangue variaram entre 1,8 μg/dL (limite de quantificação) e 37,80 μg/dL. As medianas obtidas em crianças moradoras próximas à refinaria de chumbo, afastadas da mesma e do grupo controle foram iguais a 11,25, 4,40 e 1,80 μg/dL, respectivamente. Através do teste de Dunn (DUNN, 1964), foram encontradas diferenças significativas (5% de significância) entre todas as categorias referentes à área de residência: a população moradora próxima à refinaria diferiu do grupo controle, a população residente em áreas distantes da refinaria diferiu do grupo controle e as duas populações expostas diferiram entre si. Para a população de Vila Mota e Capelinha (próxima à refinaria), da área distante da refinaria e não exposta, os valores mínimo e máximo encontrados foram 1,80-37,80 μg/dL, 1,80-29,40 μg/dL e 1,80-8,20 μg/dL, respectivamente. E os percentis 25 e 75 foram iguais a 6,60-14,00 μg/dL, 3,00-6,40 μg/dL e 1,80-1,80 μg/dL, respectivamente (Tabela 46). A figura 8 mostra a distribuição dos dados segundo os quartis das populações expostas e não expostas ao chumbo.

A Tabela 47 demonstra que na população residente próxima à refinaria, a porcentagem de crianças com níveis de chumbo em sangue iguais ou acima de 10 μg/dL, que é o limite inferior estabelecido para a manifestação de efeitos adversos em crianças (CDC, 1991), foi igual a 59,6%. Ainda nessa região, 12,8% das crianças apresentaram valores de plumbemia iguais ou acima de 20 μg/dL. Nas áreas de mineração afastadas da refinaria, 91,5% das crianças apresentaram concentrações de chumbo em sangue abaixo de 10 μg/dL e 8,50% igual ou acima de 10 μg/dL.

TABELA 46. Comparação entre os níveis de chumbo no sangue em crianças expostas ao metal grupo controle, em antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil

VARIÁVEL	n	mediana[a]	valores[a]			percentis[a]			valor de p[b]
			mín.	-	máx.	25	-	75	
ÁREA DE RESIDÊNCIA									<0,0001
População exposta: área de mineração próxima à refinaria de Pb[c]	94	11,25	1,80	-	37,80	6,60	-	14,00	
População exposta: área de mineração distante da refinaria de Pb[d]	201	4,40	1,80	-	29,40	3,00	-	6,40	
Grupo controle[e]	39	1,80	1,80	-	8,20	1,80	-	1,80	

[a]µg/dL

[b]valor de p através do teste de Kruskal-Wallis

[c]Comunidade de Vila Mota e Capelinha (área rural-Município de Adrianópolis)

[d]Município de Adrianópolis (área urbana e rural), Município de Iporanga (área rural) e Município de Ribeira (área urbana)

[e]Município de Cerro Azul (área urbana)

TABELA 47. Porcentagem de crianças por grupos de níveis de chumbo no sangue, em antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil

Níveis de chumbo em sangue (µg/dL)	Comunidades próximas à refinaria (n=94)		Comunidades afastadas da refinaria (n=201)		Total (n=295)	
	n	%	n	%	n	%
< 10	38	40,4	184	91,5	222	75,2
≥ 10	56	59,6	17	8,5	73	24,8
≥ 20	12	12,8	01	05	13	4,4

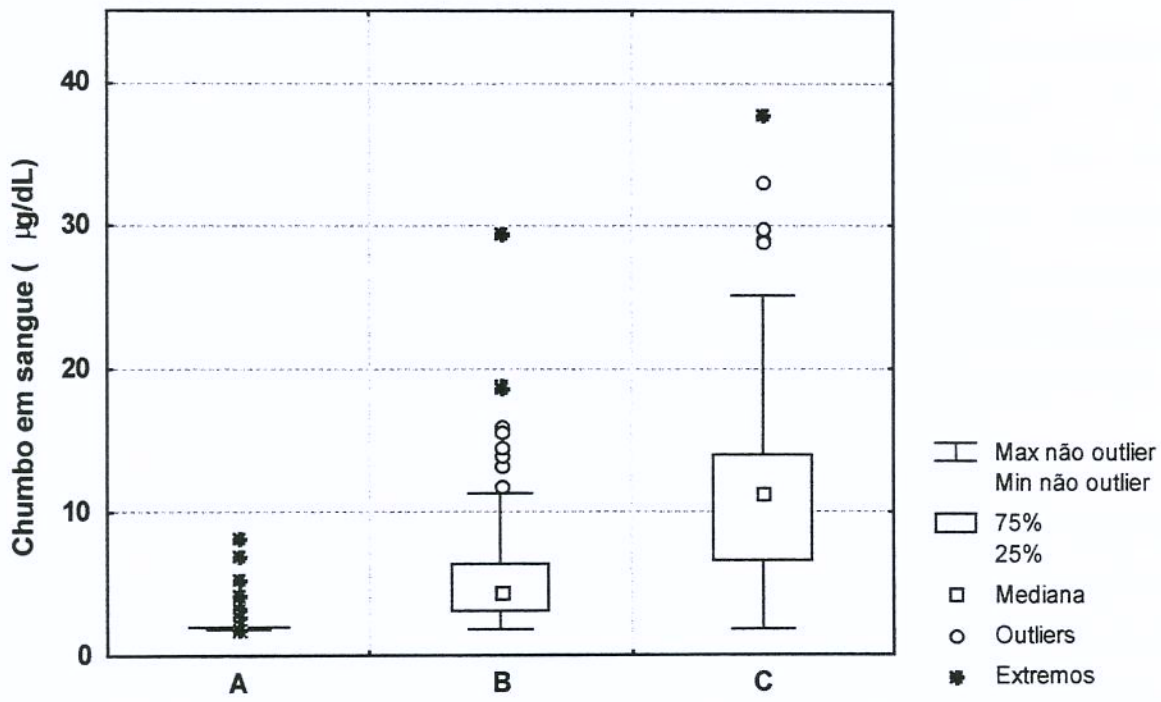

FIGURA 8. Box plot para o chumbo no sangue (µg/dL) em crianças não expostas (A=grupo controle) e expostas (B=área de mineração afastada da refinaria de chumbo; C=área de mineração próxima à refinaria de chumbo).

Observa-se na Tabela 48, diferenças significativas nas medianas entre os sexos masculino e feminino nas comunidades próximas à refinaria (13,40 vs 8,90 µg/dL, $p < 0,001$), bem como nas áreas distantes da refinaria (5,15 vs 3,90 µg/dL, $p < 0,001$).

A ocupação passada do pai relacionada com história de exposição ao chumbo, foi associada com o aumento da plumbemia nos dois grupos estudados (Tabela 51). Diferenças significativas nas medianas foram encontradas entre crianças com pais com história de exposição ao chumbo e sem história de exposição ao metal em Vila Mota e Capelinha (12,60 vs 8,20 µg/dL, $p < 0,001$) e nas outras regiões do presente estudo (6,00 vs 4,00 µg/dL, $p < 0,001$).

Através da tabela 48 observa-se que não foram encontradas diferenças significativas nos níveis medianos de plumbemia entre o grupo na faixa etária de 7-11 anos e 12-14 anos, tanto na região próxima à refinaria (11,35 vs 9,70 μg/dL, p = 0,077) quanto nas outras áreas de mineração estudadas (5,23 vs 5,46 μg/dL, p = 0,97). As medianas das crianças que moraram no passado na vila operária da refinaria, não diferiram significativamente das que não moraram, nos dois grupos estudados. Também não foram observadas diferenças estatísticas nas variáveis consumo diário de leite e consumo de frutas e vegetais plantados em casa nos grupos estudados.

As concentrações de chumbo, encontradas na água de torneira, obtidas na área próxima à refinaria mostraram níveis mais baixos do que o limite de quantificação estabelecido (igual a 0,001 mg/dL). Com relação aos teores de chumbo no solo, foram observados níveis que variaram de 26,0 a 915,6 μg/g nos pontos amostrados próximos à refinaria de chumbo.

- **Análise de regressão logística**

As análises foram realizadas utilizando-se os dados de 286 crianças, devido à exclusão de nove delas por falta de informação.

Na análise de regressão logística, três das variáveis estudadas encontraram-se associadas de forma independente com elevados níveis de plumbemia em crianças. Para a área de residência (próxima ou longe da refinaria), a razão de chances ajustadas foi igual a 10,38 (IC 95%: 4,86 a 23,25). Para a variável ocupação paterna anterior com exposição ao chumbo, a razão de chances ajustadas obtida foi 4,07 (IC 95%: 1,82 a 9,24) e com relação à variável sexo foi igual a 2,60 (IC 95%: 1,24 a 5,62). As outras variáveis estudadas (faixa etária, residência anterior na vila operária da refinaria, consumo diário de leite, consumo de vegetais e frutas produzidos em casa), não apresentaram nenhuma associação com os altos níveis de chumbo em sangue (Tabela 49).

TABELA 48. Efeitos de algumas variáveis nos níveis de chumbo no sangue de crianças (n=295), em antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil

Variável	Comunidades próximas da refinaria de chumbo			Comunidades distantes da refinaria de chumbo		
	n (%)	mediana[a]	valor de p[b]	n (%)	mediana[a]	valor de p[b]
Grupo total	94	11,25		201	4,40	
Idade (anos)						
7-11	48 (51,0)	11,35		135 (67,2)	5,23	
12-14	46 (49,0)	9,70	0,077	66 (32,8)	5,46	0,97
Sexo						
masculino	47 (50,0)	13,40		98 (48,8)	5,15	
feminino	47 (50,0)	8,90	< 0,001	103 (51,2)	3,90	< 0,001
Ocupação paterna anterior com exposição ao Pb						
sim	59 (63,4)	12,40		36 (18,3)	6,00	
não	34 (36,6)	8,20	< 0,001	161 (81,7)	4,00	< 0,001
Moradia anterior na vila operária da refinaria						
sim	29 (31,2)	13,30		12 (6,1)	4,50	
não	64 (68,8)	10,20	0,067	186 (93,9)	4,40	0,189
Consumo diário de leite						
sim	50 (53,2)	10,45		114 (56,7)	4,50	
não	44 (46,8)	12,15	0,148	87 (43,3)	4,30	0,179
Consumo de vegetais cultivados em casa						
sim	73 (78,5)	11,4		111 (55,5)	4,30	
não	20 (21,5)	9,35	0,058	89 (44,5)	4,70	0,829
Consumo de frutas cultivadas em casa						
sim	45 (48,4)	11,30		97 (48,5)	4,30	
não	48 (51,6)	11,25	0,548	103 (51,5)	4,70	0,949

[a] μg/dL

[b] valor de p pelo teste de Mann-Whitney

TABELA 49. Níveis de chumbo no sangue de crianças (n=286) e variáveis estudadas na análise de regressão logística

VARIÁVEL	Níveis de chumbo em sangue				OR ajustada[a]	Intervalo de Confiança 95%
	≥ 10		< 10			
	n	%	n	%		
Sexo						
Feminino	25	17,1	121	82,9	1,00	
Masculino	47	33,6	93	66,4	2,60	1,24 - 5,62
Idade						
7 a 11 anos	41	23,4	134	76,6	1,00	
12 a 14 anos	31	27,9	80	72,1	1,37	0,66 - 2,95
Área de residência						
Longe da refinaria de chumbo	17	8,7	178	91,3	1,00	
Próxima à refinaria de chumbo	55	60,4	36	39,6	10,38	4,86 - 23,25
Moradia anterior na vila operária da refinaria						
Não	46	18,8	199	81,2	1,00	
Sim	26	63,4	15	36,6	1,87	0,72 - 4,95
Consumo diário de leite						
Não	34	26,6	94	73,4	1,00	
Sim	38	24,0	120	76,0	0,85	0,41 - 1,74
Consumo de vegetais cultivados em casa						
Não	16	15,4	88	84,6	1,00	
Sim	56	30,8	126	69,2	1,38	0,60 - 3,26
Consumo de frutas cultivadas em casa						
Não	33	22,3	115	77,7	1,00	
Sim	39	28,3	99	71,7	1,51	0,70 - 3,26
Ocupação paterna anterior com exposição ao chumbo						
Não	20	10,4	173	89,6	1,00	
Sim	52	55,9	41	44,1	4,07	1,82 - 9,24

[a]Odds ratio ajustada- razão de chances ajustadas

5.2. ADULTOS

Foram estudados um total de 350 adultos do sexo masculino e feminino do Vale do Ribeira, sendo 101 sujeitos da população exposta e moradores em áreas próximas à refinaria de chumbo, 209 da população exposta e moradores em áreas afastadas da refinaria e 40 do grupo controle (população não exposta). As medianas de idade da população foram iguais 39, 36 e 31 anos, respectivamente. Na comparação entre os níveis de plumbemia nas populações estudadas, foram obtidas medianas iguais a 8,80, 2,80, e 1,80μg/dL na população vizinha à refinaria de chumbo, mais distante da mesma e população não exposta ao chumbo, respectivamente. Através do teste de Dunn (DUNN, 1964), foram encontradas diferenças significativas (5% de significância) entre todas as categorias referentes à área de residência: a população residente na área próxima à refinaria diferiu do grupo controle, a população das áreas distantes da refinaria diferiu do grupo controle e as duas populações expostas diferiram entre si. Os valores mínimos e máximos obtidos para a população residente próxima da refinaria, afastada da mesma e grupo controle foram: 1,80-48,70 μg/dL, 1,80-24,20 μg/dL e 1,80-6,90 μg/dL, respectivamente. Para as mesmas populações, os percentis 25 e 75 foram 4,60-14,90 μg/dL, 1,80-4,50 μg/dL e 1,80-1,90 μg/dL, respectivamente (Tabela 50). A figura 9, mostra a distribuição das medianas segundo os quartis das populações expostas e não expostas ao chumbo.

Para o estudo do efeito da idade nos níveis de plumbemia em sujeitos expostos, foram observadas 181 mulheres entre 15 e 63 anos (mediana = 35 anos) e 129 homens entre 15 a 70 anos (mediana = 41 anos). A Tabela 51 apresenta as medianas dos valores de chumbo em sangue encontrados em adultos nas faixas etárias entre 15 e 34 anos (41,9% da população) e igual ou acima de 35 anos (58,1% da população). Diferenças significativas foram obtidas no grupo total, na população do sexo masculino e na população que reside distante da refinaria de chumbo (valores de p iguais a <0,001, 0,008 e 0,005, respectivamente). As demais comparações (população do sexo feminino e com moradia próxima à refinaria de chumbo) não foram significativas. A Tabela 52 apresenta os níveis médios de plumbemia em mulheres com idade abaixo de 55 anos e igual ou acima de 55 anos (4,32 vs 6,21 μg/dL), onde observa-se uma tendência de níveis mais altos na faixa etária acima de 55 anos, embora sem diferença significativa entre as médias (p=0,055). Os

percentis 25 e 75 foram iguais a 1,80-5,65 e 3,30-9,00 nessas mesmas faixas etárias, respectivamente.

TABELA 50. Comparação entre os níveis de chumbo no sangue da população adulta exposta e não exposta ao metal, em antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil

VARIÁVEL	n	mediana[a]	valores[a]	percentis[a]	valor de p[b]
			mín. - máx.	25 - 75	
ÁREA DE RESIDÊNCIA					<0,0001
População exposta: área de mineração próxima à refinaria de Pb[c]	101	8,80	1,80 - 48,70	4,60 - 14,90	
População exposta: área de mineração distante da refinaria de Pb[d]	209	2,80	1,80 - 24,20	1,80 - 4,50	
População não exposta[e]	40	1,80	1,80 - 6,90	1,80 - 1,90	

[a]µg/dL

[b]valor de p através do teste de Kruskal-Wallis

[c]Comunidade de Vila Mota e Capelinha (área rural-Município de Adrianópolis)

[d]Município de Adrianópolis (área urbana e rural), Município de Iporanga (área rural) e Município de Ribeira (área urbana)

[e]Município de Cerro Azul (área urbana)

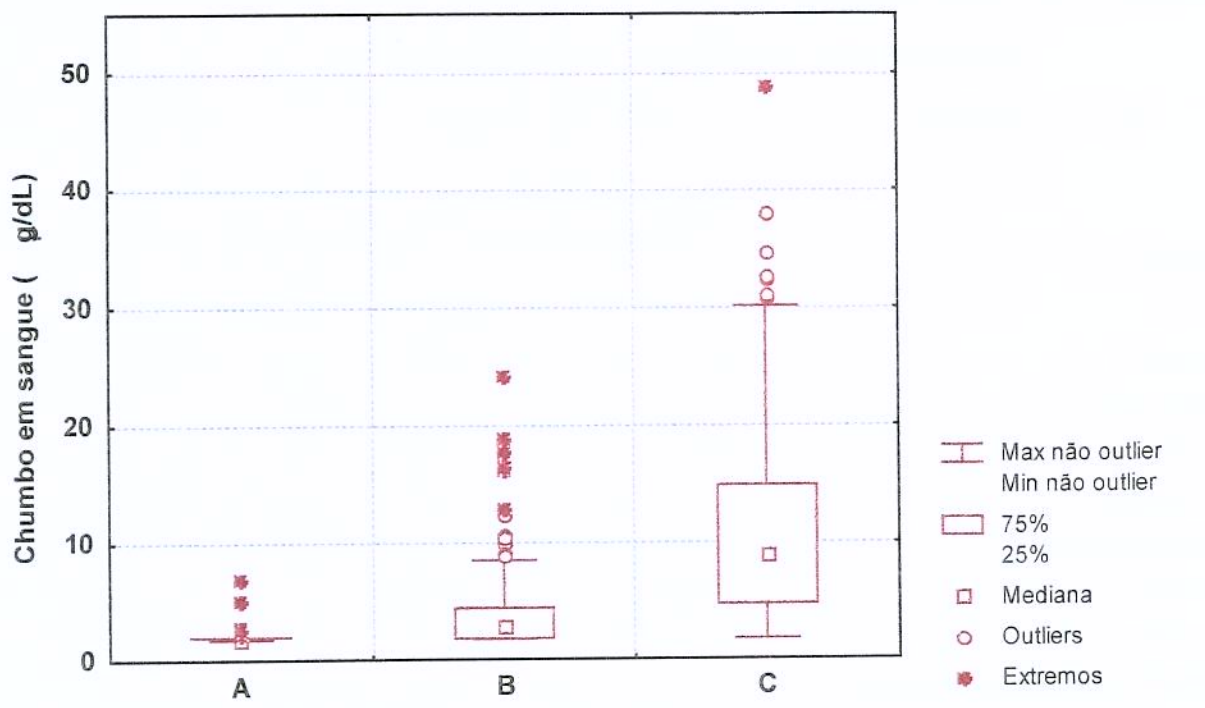

FIGURA 9. Box plot para o chumbo no sangue (µg/dL) em adultos não expostos (A=grupo controle) e expostos (B=área de mineração afastada da refinaria de chumbo; C=área de mineração próxima à refinaria de chumbo).

TABELA 51. Efeito da idade nos níveis de chumbo no sangue de adultos (n=310), em antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil

População estudada	Faixa etária (anos)		Valor de p
	15-34	≥35	
Grupo total			
n (%)	130 (41,9)	180 (58,1)	
mediana[a]	2,90	4,30	<0,001[b]
Sexo masculino			
n (%)	44 (34,1)	85 (65,9)	
mediana[a]	3,90	7,00	0,008[b]
Sexo feminino			
n (%)	86 (47,5)	95 (52,5)	
mediana[a]	2,70	3,70	0,170[c]
Moradia próxima à refinaria de chumbo			
n (%)	34 (33,7)	67 (66,3)	
mediana[a]	7,20	9,80	0,143[b]
Moradia afastada da refinaria de chumbo			
n (%)	96 (45,9)	113 (54,1)	
mediana[a]	2,40	3,30	0,005[b]

[a]µg/dL

[b]valor de p pelo teste de Mann-Whitney

[c]valor de p pelo teste t de student

TABELA 52. Níveis médios de chumbo no sangue em mulheres, de acordo com a idade, em antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil

Estatísticas	Idade (anos)		valor de p[b]
	15 - <55	≥ 55	
n	168	13	
média[a]	4,32	6,21	0,055
desvio padrão	3,31	4,41	
percentis 27 e 75[a]	1,80-5,65	3,30-9,00	

[a]µg/dL

[b]valor de p pelo teste t de student

Na Tabela 53, observa-se que 41,6% da população estudada, pertence ao sexo masculino e 58,4% ao sexo feminino. O sexo masculino apresentou medianas de plumbemia mais elevadas do que as do sexo feminino, com diferenças significativas nos três agrupamentos estudados, quais sejam, grupo total (5,00 vs 3,30 μg/dL, p<0,001), grupo com moradia próxima à refinaria (14,55 vs 6,80 μg/dL, p<0,001) e distante da refinaria (3,50 vs 2,25 μg/dL, p<0,001).

A Tabela 53 demonstra que apenas 14,6% da população estudada afirmou consumir, no presente ou no passado, bebidas alcoólicas regularmente. Foram incluídos no grupo consumo diário de bebida alcoólica, os sujeitos que consomem ou consumiram no passado ao menos 1 garrafa de cerveja e/ou 1 copo de vinho e/ou 1 copo de destilado diariamente. Foram observadas diferenças significativas nas medianas do grupo total (5,20 vs 3,60 μg/dL, p=0,011) e nas medianas do grupo com residência distante da refinaria de chumbo (3,70 vs 2,45 μg/dL, p=0,001). Embora se observassem níveis mais altos de chumbo em sangue para os que consomem ou consumiam bebidas nos residentes da Vila Mota e Capelinha (áreas próximas da refinaria), a diferença não foi significativa (13,85 vs 7,50 μg/dL, p=0,134).

TABELA 53. Efeito de algumas variáveis nas concentrações de chumbo no sangue de adultos, em antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil

Variável	Grupo total			Áreas próximas à refinaria de Pb			Áreas distantes da refinaria de Pb		
	n (%)	mediana µg/dL	Valor de p	n (%)	mediana µg/dL	valor de p	n (%)	mediana µg/dL	valor de p
Sexo									
masculino	129 (41,6)	5,00		46 (45,5)	14,55		83 (39,7)	3,50	
feminino	181 (58,4)	3,30	<0,001[a]	55 (54,5)	6,80	<0,001[a]	126 (60,3)	2,25	<0,001[a]
Consumo diário de bebida alcoólica (anterior ou atual)									
sim	44 (14,6)	5,20		16 (16,2)	13,85		28 (13,9)	3,70	
não	257 (85,4)	3,60	0,011[b]	83 (83,8)	7,50	0,134[b]	174 (86,1)	2,45	0,001[a]
Consumo diário de leite									
≥ 2 copos	52 (16,7)	2,60		12 (11,9)	8,75		40 (19,1)	2,15	
≤ 1 copo	258 (83,3)	4,00	0,007[a]	89 (88,1)	8,80	0,520[b]	169 (80,9)	3,20	0,020[a]
Consumo de vegetais cultivados em casa									
sim	185 (59,9)	3,80		69 (69,0)	9,00		116 (55,5)	3,05	
não	124 (40,1)	3,45	0,108[b]	31 (31,0)	7,40	0,741[b]	93 (44,5)	2,40	0,326[a]
Consumo de frutas cultivada em casa									
sim	101 (32,7)	4,30		44 (44,0)	8,95		57 (27,3)	3,40	
não	208 (67,3)	3,35	0,001[a]	56 (56,0)	7,75	0,908[b]	152 (72,7)	2,40	0,020[a]

[a]valor de p pelo teste de Mann-Whitney

[b]valor de p pelo teste t de student

A variável consumo diário de leite apresentou diferenças significativas nas medianas do grupo total e das áreas distantes da refinaria. Para os que consumiam no mínimo cerca de 600 mg de cálcio por dia, que corresponde a 2 copos de leite, e para os que não consumiam essa quantidade, as medianas foram iguais a 2,60 vs 4,00 μg/dL (p=0,007) para o grupo total; 8,75 vs 8,80 μg/dL (p=0,520) para o grupo com moradia próxima à refinaria e 2,15 vs 3,20 μg/dL (p=0,020) para o grupo que reside em áreas de mineração distantes da refinaria (Tabela 53).

Para o consumo de vegetais cultivados em casa não foram obtidas diferenças significativas nas medianas nos grupos estudados. Entretanto, para a variável consumo de frutas cultivadas em casa, foram observadas diferenças significativas para o grupo total e para os residentes nas áreas de mineração distantes da refinaria (4,30 vs 3,35 μg/dL, p=0,001 e 3,40 vs 2,40 μg/dL, p=0,020, respectivamente) (Tabela 53).

A Tabela 54 apresenta a influência do hábito de fumar nas concentrações de chumbo no sangue. Setenta e um por cento da população estudada nunca fumou. Dos indivíduos que fumam ou fumaram, 41% apresentaram uma carga de cigarros consumidos entre 1 e <10 anos maço, 38,6% entre 10 e 20 anos maço e 20,4% acima de 20 anos maço. As medianas de plumbemia diferiram significantemente no grupo total, nas áreas próximas à refinaria e no sexo masculino. Através do teste de Dunn (DUNN, 1964) em nível de significância de 5%, as diferenças significativas encontradas entre as categorias do tabagismo foram:

- no grupo total, o tabagismo atual diferiu daquele que nunca fumou;
- nas áreas de mineração próximas à refinaria de chumbo, foram observadas diferenças significativas entre aqueles que nunca fumaram e aqueles que fumam e foram fumantes;
- no sexo masculino, o tabagismo atual diferiu daquele que nunca fumou.

As demais comparações não foram significativas.

Dos voluntários do sexo masculino da população estudada, 42,6% já trabalharam em minas e/ou refinaria de chumbo. Observaram-se diferenças significativas nas medianas dos que já trabalharam e nunca trabalharam nesses locais (10,50 vs 3,55 μg/dL, p<0,001, respectivamente). Apenas 2,7% das mulheres já trabalharam na refinaria, com valores de chumbo no sangue que diferiram das que não trabalharam (12,80 vs 3,25 μg/dL, p<0,001). Todas as comparações observadas nos grupos estudados da variável "trabalho anterior na refinaria de chumbo" foram significativas, o que não ocorreu entre aqueles que trabalharam nas minas de chumbo apenas (Tabela 55).

Na Tabela 56 são comparadas as medianas entre os sexos masculino e feminino dos níveis de hematócrito (45,0 vs 40,0%, respectivamente) e hemoglobina (14,70 vs 12,90 g/dL, respectivamente), onde foram encontradas diferenças significativas para essas variáveis (p<0,001).

Dos residentes em Vila Mota e Capelinha, 54% afirmaram ter morado anteriormente na vila operária da refinaria, contra 18,7% das outras áreas de mineração distantes da refinaria. Os sujeitos que moraram anteriormente nessa localidade apresentaram medianas de plumbemia mais elevadas do que os que não moraram. Essas diferenças foram significativas para todos os grupos estudados, quais sejam, para o grupo com moradia próxima à refinaria (12,00 vs 6,70 μg/dL, p<0,001), com residência afastada da mesma (4,50 vs 2,50 μg/dL, p<0,001), para o sexo masculino (15,50 vs 3,40 μg/dL, p<0,001) e sexo feminino (5,30 vs 2,90 μg/dL, p<0,001). Esses dados são observados na Tabela 57.

TABELA 54. Efeito do tabagismo e anos maço nos níveis de chumbo no sangue de adultos, em antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil

VARIÁVEIS	n (%)	mediana[a]	Valor de p[b]
TABAGISMO			
Grupo total			0,0121
nunca fumou	218 (71,0)	3,50	
anterior	43 (14,0)	3,80	
atual	46 (15,0)	5,00	
Áreas de mineração próximas à refinaria de chumbo			0,0016
nunca fumou	66 (66,6)	7,00	
anterior	16 (16,2)	13,70	
atual	17 (17,2)	14,20	
Áreas de mineração afastadas da refinaria de chumbo			0,1677
nunca fumou	152 (73,1)	2,45	
anterior	27 (13)	3,00	
atual	29 (13,9)	3,30	
Sexo masculino			0,0128
nunca fumou	82 (64,1)	4,00	
anterior	24 (18,7)	7,15	
atual	22 (17,2)	10,60	
Sexo feminino			0,8369
nunca fumou	136 (76,0)	3,30	
anterior	19 (10,6)	2,90	
atual	24 (13,4)	3,70	
ANOS MAÇO[c]			
Grupo total			0,1580
1 - <10	36 (40,5)	4,20	
10 - <20	28 (31,5)	5,60	
≥ 20	25 (28,0)	7,70	

[a] μ/dL

[b] valor de p pelo teste de kruskal-Wallis

[c] quantidade total de anos em que o sujeito consumiu 1 maço de cigarros por dia

TABELA 55. Efeito do trabalho anterior em minas e refinaria de chumbo, nas concentrações de chumbo no sangue de adultos, em antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil

População estudada	Trabalho anterior em refinaria de Pb		Trabalho anterior em minas de Pb		Trabalho anterior em minas e/ou refinaria de chumbo	
	sim	não	sim	não	sim	não
Grupo total						
n (%)	37 (11,9)	273 (88,1)				
Mediana	15,50	3,40				
Valor de p		<0,001[b]				
Sexo masculino						
n (%)	32 (24,8)	97 (75,2)	27 (20,9)	102 (79,1)	55 (42,6)	74 (57,4)
mediana	18,15	3,80	7,00	4,65	10,50	3,55
valor de p		<0,001[b]		0,692[c]		<0,001[b]
Sexo feminino						
n (%)	5 (2,8)	176 (97,3)				
mediana	12,80	3,25				
valor de p		<0,001[c]				

[a]µg/dL

[b]valor de p pelo teste de Mann-Whitney

[c]valor de p pelo teste t de student

TABELA 56. Medianas do níveis de hematócrito e hemoglobina de acordo com o sexo, na população adulta de antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil

Variáveis	Sexo masculino	Sexo feminino	Valor de p[c]
Hematócrito[a]			
n	115	167	
mediana	45,0	40,0	<0,001
Hemoglobina[b]			
n	115	167	
Mediana	14,70	12,90	<0,001

[a]%

[b]g/dL

[c]valor de p pelo teste t de student

TABELA 57. Efeito da moradia anterior na vila operária da refinaria de chumbo nos níveis de plumbemia de adultos, em antigas áreas de mineração no Vale do Ribeira, Brasil

População estudada	Moradia anterior na vila operária da refinaria de chumbo		Valor de p
	sim	não	
Sexo masculino			
n (%)	45 (35,2)	83 (64,8)	
mediana	15,50	3,40	<0,001[b]
Sexo feminino			
n (%)	48 (26,7)	132 (73,3)	
mediana	5,30	2,90	<0,001[c]
Áreas próximas da refinaria de Pb			
n (%)	54 (54)	46 (46)	
mediana	12,0	6,70	<0,001[b]
Áreas afastadas da refinaria de Pb			
n (%)	39 (18,7)	169 (81,3)	
mediana	4,50	2,50	<0,001[b]

[a]µg/dL

[b]valor de p pelo teste de Mann-Whitney

[c]valor de p pelo teste t de student

6. DISCUSSÃO

6.1. CRIANÇAS

Neste estudo, dentre as variáveis associadas com os níveis de chumbo em sangue em crianças, a mais importante foi a área de residência. A refinaria de chumbo encerrou suas atividades no final de 1995 e não houve nenhuma atividade de remediação desde então. Os altos níveis de plumbemia obtidos em crianças que viviam próximas à refinaria (Vila Mota e Capelinha, num raio de até 2 Km distante da refinaria), indica que, apesar do término das atividades industriais no local, existe a possibilidade de uma contaminação residual na área. Deve-se salientar que 59,6% das crianças residentes nessa região apresentaram concentrações de chumbo em sangue iguais ou acima de 10 μg/dL.

O chumbo é geralmente imóvel no solo, acumulando-se principalmente na camada superior do mesmo. Crianças que brincam na terra podem estar expostas ao metal, mesmo após sua deposição ter sido encerrada há anos (BERGLUND et al., 2000). Vários autores têm demonstrado que solo e poeira podem ser fontes significantes de exposição ao chumbo em crianças (CDC, 1991; ELHELU et al., 1995; MAISONET et al., 1997; LANPHEAR et al., 1998; MURGUEYTIO et al., 1998; MEYER et al., 1999; BERGLUND et al., 2000). Em Vila Mota e Capelinha, as ruas não são pavimentadas, havendo a possibilidade da exposição de crianças à poeira das ruas. Ao lado da refinaria, ainda existe um grande depósito a céu aberto de material contaminado procedente da mesma, podendo vir a ser uma fonte importante de contaminação do solo nessa região. Análises preliminares de chumbo no solo obtidas nas áreas próximas à refinaria mostraram elevados níveis médios (26,0 a 915,6 μg/g). ELHELU et al. (1995) estabelecem que níveis de chumbo em solo na faixa de 50 a 150 ppm podem trazer um risco significativo para crianças novas e mulheres grávidas. Os níveis de chumbo no solo variam muito em áreas urbanas e de mineração de acordo com o local estudado (vide item 1.5.1.2).

Pesquisadores afirmam que em áreas próximas a fundições, a absorção oral do chumbo através de mãos contaminadas com poeira e solo, pode ser rota importantes de exposição em crianças (ROELS et al., 1980; GULSON et al., 1994; TREPKA et al., 1997). Outros autores afirmam que a poeira é uma fonte importante de exposição a metais particularmente em zonas climáticas moderadas, onde crianças gastam mais de 80% de seu tempo fora de casa (MEYER et al., 1999). No entanto, em zonas climáticas tropicais como no Brasil, as crianças possivelmente gastem muito tempo fora de casa.

Inúmeros estudos têm reportado associações positivas entre níveis de metais em poeira de residências e elevada carga corpórea em crianças, especialmente com relação ao chumbo (RICE et al., 1978; LANPHEAR et al., 1996; TREPKA et al., 1997; LANPHEAR et al., 1998; MEYER et al., 1999). Neste estudo, o chumbo em poeira caseira ainda não foi mensurado.

Outra variável associada com altos níveis de plumbemia no presente estudo foi ocupação passada paterna como mineiro ou na fundição do chumbo na refinaria. Em inúmeras pesquisas sobre os determinantes das concentrações de plumbemia em crianças de diferentes faixas etárias, os autores concluíram que a ocupação paterna constitui uma variável fortemente preditiva. O transporte da poeira de chumbo do local de trabalho dos pais ou outra pessoa que vive na mesma casa, pode ser uma rota de exposição importante na contaminação infantil (GRANDJEAN, BACH, 1986; KNISHKOWY, BAKER, 1986; CHENARD et al., 1987; COOK et al., 1993; GULSON et al., 1996; CHIARADIA et al., 1997; BAGHURST et al., 1999; ROSCOE et al., 1999). Estudando residências de trabalhadores ocupacionalmente expostos ao chumbo que moravam longe das minas, CHIARADIA et al. (1997) encontraram elevados níveis de chumbo na poeira doméstica, enfatizando a importância da ocupação dos pais como uma rota de contaminação interna das moradias, através da poeira carreada pela roupa, sapato, cabelo e pele. Para estimar os níveis de plumbemia em crianças que residiam com trabalhadores expostos ao chumbo, ROSCOE et al. (1999) baseados num estudo de meta-análise, encontraram média geométrica igual a 9,3 μg/dL, significativamente mais elevada do que a média geométrica de uma população de referência (3,6 μg/dL). Nesse estudo de meta-análise, 52% das crianças apresentavam níveis de chumbo em sangue ≥10 μg/dL, contra 8,9% da população de referência. No presente estudo, embora a faixa etária estudada fosse diferente, 76,8% das crianças de Vila Mota e Capelinha (áreas residenciais próximas à refinaria) e 58,8% das outras áreas de mineração, cujos pais haviam sido mineiros ou fundidores de chumbo, apresentaram níveis ≥10 μg/dL. Embora no presente estudo tenha-se observado uma forte associação entre os valores de plumbemia e ocupação paterna como minerador ou na fundição do chumbo, deve-se ressaltar que essa ocupação é passada. No entanto, está estabelecido que o nível de plumbemia não pode ser considerado apenas um biomarcador

de exposição recente, mas também, uma expressão indireta da carga corpórea de chumbo devido à contaminação excessiva no passado (MASCI et al., 1998), explicando em parte os resultados obtidos. Além disso, não se pode desconsiderar o papel da contaminação residual de chumbo no solo e na poeira caseira, que influencia a exposição atual da criança.

O sexo foi uma variável independentemente associada aos níveis de chumbo em sangue em crianças no presente estudo (Tabela 49). É freqüentemente descrito na literatura, que crianças do sexo masculino apresentam níveis mais elevados de plumbemia do que as do sexo feminino (ROELS et al., 1980; TREPKA et al., 1997; MEYER et al., 1998; LEROYER et al., 2000). Meninos são mais propensos a brincar fora de casa e na terra, estando provavelmente mais expostos à poeira do solo. Neste estudo, das crianças de Vila Mota e Capelinha que declararam brincar freqüentemente na terra, 67% foram meninos, o que pode explicar em parte as mais altas concentrações de plumbemia no sexo masculino (dados não mostrados). A menstruação pode também explicar os níveis mais baixos de plumbemia em crianças do sexo feminino, na faixa etária entre 12 e 14 anos.

Em uma cidade alemã com longa história de mineração e fundição de chumbo, TREPKA et al. (1997) e MEYER et al. (1998) obtiveram medianas de plumbemia iguais a 3,8 μg/dL (n=527) e 3,5 μg/dL (n=418), respectivamente, num grupo de crianças entre 5 e 14 anos. No presente estudo, os valores de chumbo em sangue encontrados em faixa etária similar (7-14 anos), foram mais altos tanto para as crianças que moravam próximas à refinaria (11,25 μg/dL), quanto para aquelas que residiam em áreas de mineração longe da refinaria (4,40 μg/dL). Numa região densamente populosa e industrializada da Polônia, com minas e fundições de chumbo, ZEJDA et al. (1995) encontraram em crianças com 7 anos de idade, média geométrica de plumbemia igual 7,94 μg/dL, com 27,4% dos valores ≥10 μg/dL. No presente estudo, 59,6% das crianças de Vila Mota e Capelinha, e 8,5% das outras áreas de mineração, mostraram níveis de chumbo em sangue ≥10 μg/dL.

Num estudo em antiga área de mineração de chumbo nos Estados Unidos, foram obtidos níveis médios de plumbemia iguais a 6,53 μg/dL (MURGUEYTIO et al., 1998). Na Suécia, valores mais baixos foram encontrados em duas pesquisas em áreas de mineração, com medianas iguais a 3,0 μg/dL (BJERRE et al., 1993) e 1,9 μg/dL (BERGLUND et al., 2000). Entretanto, nesses três estudos, as crianças apresentavam uma faixa etária mais baixa (até 7 anos) em relação ao presente estudo (7-14 anos).

No estado da Bahia, Brasil, CARVALHO et al. (1985) encontraram níveis médios de plumbemia iguais a 58,7 µg/dL em crianças entre 1 e 9 anos, numa área onde uma refinaria de chumbo esteve em atividade por várias décadas. Dez anos mais tarde, os mesmos autores observaram praticamente as mesmas concentrações na mesma população (CARVALHO et al., 1995).

No presente estudo, não foi observada associação entre níveis de chumbo em sangue e residência anterior na vila operária da refinaria, embora essa hipótese tenha sido cuidadosamente considerada no início do estudo, devido à proximidade do complexo de moradias com a refinaria. Uma amostragem maior talvez pudesse dar resultados diferentes com relação a essa variável. Também não se observou associação entre idade e plumbemia (Tabela 49), embora literatura recente, utilizando amostras de população com faixas etárias similares, chamam a atenção para essa associação (TREPKA et al., 1997; MEYER et al., 1998; JIMENEZ-GUTIERREZ et al., 1999). Alguns autores também observaram que crianças com idade próxima a 2 anos, apresentam níveis mais altos de chumbo em sangue em relação a outras faixas etárias (BRODY et al., 1994; LANPHEAR et al., 1998; BAGHUST et al., 1999). Crianças mais velhas parecem ter níveis de plumbemia influenciados pela exposição passada ao chumbo (CLARK et al., 1991).

O consumo de vegetais plantados em casa foi incluído neste estudo como uma variável independente, devido aos hábitos precários de higiene das pessoas e a importância potencial do solo contaminado como uma rota de exposição ao chumbo através da ingestão. No entanto, nenhuma associação foi encontrada entre níveis de chumbo em sangue e consumo de vegetais ou frutas caseiras (um valor de p *boderline* de 0,058 foi obtido em Vila Mota e Capelinha para consumo de vegetais) (Tabela 48). Embora alguma associação entre essas variáveis e níveis de plumbemia tenha sido esperada, principalmente na área próxima à refinaria, a periodicidade do consumo de vegetais e frutas não foi objetivada no questionário. Esse fato pode ter sido uma fonte de inexatidão durante as análises dos dados. TREPKA et al. (1997) também não observaram nenhuma diferença significativa nos níveis de chumbo em sangue entre crianças que consumiam e não consumiam vegetais plantados em casa.

Existem evidências demonstrando que a absorção do chumbo através do trato gastrintestinal pode ser substancialmente reduzida se a dieta for relativamente alta em cálcio (MAHAFFEY et al., 1986; MAHAFFEY, 1995; BRUENING et al., 1999). No presente estudo, o consumo de leite (pelo menos um copo por dia) não foi associado aos níveis de plumbemia. Contudo, a dose nutricional de cálcio necessária para proteger contra os efeitos do chumbo em crianças é de aproximadamente 800 mg/dia (BRUENING et al., 1999) e um copo de leite contém cerca de 300 mg (WILLIAMS et al., 1990). Nas localidades de Vila Mota e Capelinha 53,2% das crianças consumiam leite todos os dias (Tabela 48). No grupo total de crianças, apenas 22% bebiam dois ou mais copos de leite por dia, onde também não foram obtidas diferenças significativas entre o grupo que consumia e não consumia essa quantidade diária (dados não mostrados). Deve-se considerar ainda, que a imprecisão na quantificação da ingestão diária de leite pode fazer com que a relação entre níveis de plumbemia e ingestão de cálcio seja difícil de ser detectada.

De acordo com a Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, o Vale do Ribeira apresentou piores indicadores sociais (ano de 1993) do que a média do estado: alto analfabetismo (22%), alto índice de mortalidade infantil (42:1000) e precárias condições de moradia (apenas 66% das residências eram abastecidas pelo sistema público de água e apenas 22% estavam conectadas ao sistema de esgoto) (SEMA, 1997). Essa região pode ser considerada uma das mais pobres e menos desenvolvidas do estado de São Paulo. Embora Adrianópolis pertença ao estado do Paraná, seus índices de saúde e econômicos são similares. Deve-se considerar que a exposição ao chumbo constitui um problema ambiental estreitamente ligado ao baixo nível socioeconômico, quando os efeitos gerais da pobreza e os efeitos do chumbo sobre a saúde podem sobrepor-se, ficando difícil sua separação (BELLINGER, SCHWARTZ, 1997). Muitos autores têm observado que existe uma associação entre o baixo nível socioeconômico e concentrações de plumbemia (BEGEROW et al., 1994; LANPHEAR et al., 1998; MURGHEYTIO et al., 1998).

Com relação aos teores de chumbo na água de torneira obtidos no presente estudo, os resultados indicam que a água para consumo parece não ter sido um contribuinte importante para a carga corpórea total do metal em crianças. Em áreas de mineração, MEYER et al. (1998) e COOK et al. (1993) não encontraram associação entre o chumbo na

água de torneira e os níveis de plumbemia em crianças na mesma faixa etária deste estudo ou mais novas, respectivamente.

Os níveis de cádmio em sangue encontrados nesta pesquisa foram muito baixos (inferiores a 0,5 μg/dL) em todas as áreas estudadas. CARVALHO et al. (1986) observaram altas concentrações de cádmio em sangue em crianças residentes próximas a uma refinaria de chumbo, que variou de 0,05 a 5,7μg/dL (média geométrica igual a 0,98 μg/dL). A diferença entre os citados estudos pode ser atribuída às diferenças na composição do minério.

6.2. ADULTOS

Ficou evidente no presente estudo, que a proximidade com a refinaria de chumbo influenciou nos níveis de plumbemia obtidos. A tabela 53 demonstra que a população exposta da área próxima à refinaria diferiu significativamente das outras áreas de mineração e população não exposta. Por esse motivo, para o estudo das outras variáveis, levou-se em consideração a área de residência.

A região de Vila Mota e Capelinha (área próxima da refinaria), encontra-se num raio de até 2 Km de distância da refinaria de chumbo, sendo que essa proximidade poderia explicar os altos níveis de chumbo em sangue encontrados na população que reside nessa área. LEROYER et al. (2001) e JAKUBOWSKI et al. (1996) encontraram médias geométricas significativamente mais elevadas em homens e mulheres que moravam num raio de até 1 Km de distância de fundições de metais. No presente estudo, as médias geométricas obtidas nas áreas do entorno da refinaria de chumbo (12,67 μg/dL para homens e 6,42 μg/dL para mulheres - dados não mostrados) foram mais elevadas do que as médias geométricas obtidas por JAKUBOWSKI et al. (1996) (4,94 μg/dL para mulheres e 10,56 μg/dL para homens) e LEROYER et al. (2000) (9,00 μg/dL para homens). Entretanto, JAKUBOWSKI et al. (1996) excluíram os adultos com história de exposição ocupacional a metais, o que não ocorreu neste estudo.

No presente estudo, foi observada diferença significativa nas medianas de chumbo em sangue entre homens e mulheres em todos os grupos estudados (Tabela 53). Esse achado é relatado por inúmeros outros autores (OOI et al., 1991; HENSE et al., 1992; PROBST-HENSCH et al., 1993; BRODY et al., 1994; JAKUBOWSKI et al., 1996; LIOU et al., 1996; YANG et al., 1996; BERGLUND et al., 1999; LEROYER et al., 2001;), cujas diferenças variam de estudo para estudo. A diferença encontrada neste estudo foi igual a 51% para o grupo total, entretanto, sem ajuste das variáveis para outros fatores. Embora FURMAN, LALELI (1999), num estudo realizado na população da Turquia, tenham observado níveis de chumbo em sangue mais altos em homens do que em mulheres, essas diferenças não foram significativas. Considerando que os níveis de chumbo em sangue estão geralmente associados com os valores de hematócrito (HENSE et al., 1992), as concentrações mais elevadas de plumbemia encontradas em sujeitos do sexo masculino, podem ser explicadas, em parte, pelos mesmos apresentarem valores de hematócrito mais altos quando comparados com os das mulheres (HENSE et al., 1992; PROBST-HENSCH et al., 1993; BERGLUND et al., 1999; LEROYER et al., 2001). No presente estudo, a tabela 56 demonstra que foram encontradas diferenças significativas entre as medianas dos níveis de hematócrito, e também dos níveis de hemoglobina (que está diretamente relacionada com o hematócrito) entre homens e mulheres, o que poderia justificar parcialmente, os índices mais baixos de plumbemia em mulheres.

Provavelmente, a diferença nos níveis de plumbemia entre os sexos, também possa ser explicada pelo maior risco potencial de exposição ao chumbo entre homens, devido à maior exposição ocupacional (PROBST-HENSCH et al., 1993; BERGLUND et al., 1999;), às diferenças nos hábitos e comportamentos (PROBST-HENSCH et al., 1993; BERGLUND et al., 1999; LEROYER et al., 2001) e às diferenças nos mecanismos regulatórios do metabolismo do chumbo (HENSE et al., 1992). Neste estudo, 42,6% dos homens afirmaram ter trabalhado anteriormente em minas e/ou refinaria de chumbo, e apenas 2,8% das mulheres trabalharam em refinaria (tabela 55). O consumo regular de bebidas alcoólicas também foi mais elevado no sexo masculino (32,5% vs. 1,7% para homens e mulheres, respectivamente) (dados não mostrados). O mesmo ocorreu com a porcentagem de homens que fumam (17,2%) em relação às mulheres (13,4%) (Tabela 54).

Na Tabela 51 observa-se um aumento significativo das medianas de plumbemia com a idade no grupo total, no sexo masculino e na população que mora afastada da refinaria. Embora neste estudo tenha-se observado medianas mais altas nos grupos que moram próximos à refinaria e do sexo feminino na maior faixa etária estudada (≥ 35 anos), essas diferenças não foram significativas. Vários estudos têm encontrado uma associação positiva entre a idade e os níveis de chumbo no sangue em homens e mulheres (OOI et al., 1991; HENSE et al., 1992; BRODY et al., 1994; KRISTAL-BONEH et al., 1998), que poderia ser explicada pelo acúmulo de chumbo nos ossos e liberação nos depósitos corporais com o aumento da idade (KRISKAL-BONEH et al., 1998). Entretanto, YANG et al. (1996); LIOU et al. (1996), em estudos realizados com homens e mulheres na Coréia e China, respectivamente, MULDOON et al. (1994) em mulheres idosas nos Estados Unidos, não encontraram essa associação. PROBST-HENSCH et al. (1993) observaram que a idade teve um valor preditivo muito fraco em relação aos níveis de chumbo em sangue.

Estudando a variação dos níveis de plumbemia na velhice, BERGLUND et al. (1999) observaram um leve declínio nas concentrações de chumbo no sangue entre 50 e 70 anos, sendo que após essa idade haveria um aumento nessas concentrações. Esses autores argumentam que sendo a dieta a maior fonte de exposição ao chumbo nessa faixa etária, o decréscimo na absorção de energia após os 50 anos, poderia estar relacionado com o decréscimo na taxa de metabolismo basal, o que provavelmente resultaria na diminuição da absorção de chumbo através da dieta. O aumento das concentrações do metal acima dos 70 anos, poderia relacionar-se com a exposição passada, podendo ter sido uma exposição ocupacional (principalmente em relação aos homens) ou ambiental, como por exemplo através da exposição aos níveis bem mais elevados de chumbo na gasolina na década de 70 (BERGLUND et al., 1999; KRISKAL-BONEH et al., 1998). Na idade avançada, haveria a mobilização do chumbo nos ossos concomitante com a desmineralização do esqueleto.

A Tabela 52 mostra que mulheres com 55 anos ou mais apresentaram valores de plumbemia mais altos, entretanto, não se observou significância (p=0,055) provavelmente pela baixa casuística nessa faixa etária (n=13). BERGLUND et al. (1999) relataram um pico de mobilização de chumbo nos ossos no sexo feminino em torno de 55

anos, associado com o aumento na desmineralização óssea pós-menopausa. Esses autores encontraram medianas de plumbemia mais altas em mulheres de até 55 anos, e depois uma queda com o avanço da idade. Por outro lado, MULDOON et al. (1994) observaram em mulheres na faixa etária mais avançada, que os níveis de chumbo em sangue aumentaram significativamente com os anos a partir da menopausa, independentemente da idade.

Em relação ao tabagismo, os achados do presente estudo têm sido confirmados por uma série de estudos prévios, que demonstram que o hábito de fumar aumenta os níveis de plumbemia em homens e/ou mulheres (HENSE et al., 1992; MULDOON et al., 1994; LIOU et al., 1996; JAKUBOWSKI et al., 1996; YANG et al., 1996; KRISTAL-BONEH et al., 1998; LEROYER et al., 2001). Embora tivessem evidenciado uma tendência em obter níveis mais altos de plumbemia em fumantes, quando comparados com não fumantes, alguns autores não obtiveram diferenças significativas (FURMAN, LALELI, 1999; BERGLUND et al., 1999). LEROYER et al. (2001) encontraram uma associação entre fumantes e níveis de plumbemia entre homens, mas essa associação não foi significativa em mulheres, assim como neste estudo (tabela 54). Por outro lado, HENSE et al. (1992) num estudo realizado na população alemã, observaram que a associação entre tabagismo e plumbemia foi mais proeminente em mulheres.

As elevadas concentrações de plumbemia parecem estar mais relacionadas com o tabagismo atual do que com o anterior, pois todas as diferenças estatísticas observadas nos grupos estudados (Tabela 54), referem-se à comparação entre o grupo de não fumantes e o grupo de fumantes atuais. Apenas nas áreas de mineração próximas à refinaria também foram obtidas diferenças significativas entre os que foram fumantes no passado e os não fumantes. Ainda na Tabela 54, observa-se uma tendência de aumento nos níveis de chumbo em sangue em relação aos anos maço, embora sem diferenças significativas. Na variável anos maço, tem-se a carga total de cigarros consumidos independente do hábito ser atual ou passado. MULDOON et al. (1994) observaram em mulheres idosas, níveis mais altos de plumbemia em fumantes, quando comparados com não fumantes, e as concentrações de chumbo em sangue tendem a aumentar com o número de anos maço de cigarros consumido.

Possivelmente, a não significância quanto ao tabagismo encontrada nas áreas de mineração afastadas da refinaria, esteja relacionada com a baixa dose de exposição ambiental ao chumbo, quando comparada com as áreas próximas à refinaria, onde a dose de exposição é elevada o suficiente para haver uma discriminação nos níveis de plumbemia. As mulheres apresentaram neste estudo uma dose mediana de anos maço menor, se comparada com os homens (8,50 vs 12,00 anos maço – dados não mostrados), podendo provavelmente explicar a não significância obtida entre as mulheres.

Fumantes regulares (que consomem acima de 5 cigarros por dia) apresentaram neste estudo, medianas de plumbemia 42,8% mais elevadas do que os não fumantes, enquanto PROBST-HENSCH et al. (1993) obtiveram níveis médios 8% acima. Entretanto, as variáveis neste estudo não foram ajustadas para outros fatores, portanto, níveis mais altos são esperados.

É reconhecido que o tabaco contém chumbo (vide item 1.5.3.3), contribuindo assim para a carga corpórea do metal em fumantes, entretanto, essas quantidades variam de acordo com sua origem (WATANABE et al., 1987). Uma hipótese que pode ser considerada na relação tabagismo e plumbemia seria a diminuição do *clearance* pulmonar nos fumantes (atuais ou anteriores), o que aumentaria a retenção do material particulado, facilitando assim a absorção do chumbo. Outra possível fonte de exposição do fumante, estaria relacionada com a elevada absorção de poeira de chumbo proveniente do gesto de levar as mãos à boca durante o ato de fumar (PROBST- HENSCH et al., 1993), o que seria mais importante na exposição ocupacional se comparada com a ambiental.

O consumo regular de bebidas alcoólicas, mostrou ser outra variável que se relacionou com altos níveis de chumbo em sangue neste estudo, confirmando os resultados de estudos anteriores (HENSE et al., 1992; MORISI et al., 1992; PROBST-HENSCH et al., 1993; MULDOON et al., 1994; LIOU et al., 1996; KRISTAL-BONEH et al., 1998; LEROYER et al., 2001). OOI et al. (1991), entretanto, não encontraram essa associação. Neste estudo, apenas 14,6% da população afirmou consumir diariamente algum tipo de bebida alcoólica, sendo o consumo predominantemente masculino (93,2%). Desse consumo, 57,4% foi de destilado (1 dose diária no mínimo), 29,8% de cerveja (1 garrafa diária no mínimo) e 12,8% de vinho (1 taça diária no mínimo). Esses percentuais

confirmam os dados de estudos que demonstram que a aguardente (destilado) é a bebida alcoólica mais consumida no Brasil (NEVES et al., 1989). O teor de chumbo nessas bebidas alcoólicas comercializadas na região não foi mensurado neste estudo.

É sabido que o vinho e outras bebidas alcoólicas contêm chumbo (SMART et al., 1990; HENSE et al., 1992) e que a variabilidade da sua concentração de acordo com o tipo de bebida, provavelmente explicaria, em parte, as diferenças encontradas em várias populações. ELINDER et al. (1988) e HENSE et al. (1992) observaram em seus respectivos estudos, que o consumo de cerveja teve impacto mais baixo nos níveis de chumbo em sangue do que o vinho, provavelmente devido aos diferentes teores do metal nessas bebidas.

Deve-se considerar que as bebidas alcoólicas representam uma importante fonte de exposição ao metal. O chumbo proveniente das bebidas é absorvido num grau maior (20%) do que o chumbo proveniente dos alimentos (10%) (SMART et al., 1990), pois o álcool aumenta a absorção do chumbo no trato gastrintestinal (CEZARD et al., 1992). Dentre os fatores estudados por MORISI et al. (1992), o maior determinante nos níveis de chumbo em sangue encontrado foi a quantidade de álcool consumida. HENSE et al. (1992) observaram que o impacto do hábito de beber foi maior que o tabagismo nos níveis de plumbemia.

Neste estudo, foram encontrados níveis de chumbo em sangue 44% mais altos em sujeitos que bebiam regularmente em comparação com os abstinentes. Esse percentual foi bem mais elevado do que os estudos de PROBST-HENSCH et al. (1993) que obtiveram níveis de plumbemia 12% mais elevados, o que era de se esperar, pois neste estudo as variáveis não foram ajustadas para outros fatores.

HENSE et al. (1992) observaram que a associação entre álcool e níveis de chumbo em sangue foi mais forte em mulheres. No presente estudo, não foi possível averiguar esse dado porque a porcentagem de mulheres que consumiam álcool regularmente foi muito baixa.

Quanto ao consumo de cálcio através da ingestão de leite, no presente estudo, foram obtidas diferenças significativas nas concentrações de plumbemia em sujeitos que ingeriam no mínimo cerca de 600 mg por dia, em relação aos que não consumiam ou consumiam menos que essa quantidade (Tabela 53). Embora essa diferença tenha sido identificada no grupo total e no grupo com moradia afastada da refinaria, não foi observada no grupo com residência próxima à refinaria. Entretanto, deve-se considerar a baixa casuística dos sujeitos que consumiam pelo menos 2 copos de leite por dia nesse grupo (n=12). Além disso, existe a possibilidade dos níveis de chumbo no leite consumido nessa região estarem elevados, tendo em vista as altas concentrações do metal no solo nessa área.

MULDOON et al. (1994) obtiveram em mulheres idosas com elevados níveis de ingestão de cálcio (categoria referencial igual a 4.359,21 mg/semana), níveis significativamente mais baixos de chumbo em sangue do que as mulheres que consumiam menos cálcio nas suas dietas. KRISTAL-BONEH et al. (1994) não encontraram influência do cálcio nos níveis de chumbo em sangue em trabalhadores expostos e não expostos ao chumbo, embora a ingestão de cálcio tenha sido alta. LIOU et al. (1996) também não encontraram associação positiva entre níveis de plumbemia e consumo freqüente de leite.

Embora as interações biológicas entre o chumbo e o cálcio tenham sido reconhecidas há vários anos, seus mecanismos ainda não estão completamente entendidos. MAHAFEY et al. (1986) e MAHAFEY et al. (1995) em artigos de revisão sobre esse tema, observaram que uma grande variedade de estudos de metabolismo tem sugerido que o aumento de cálcio na dieta pode influenciar na absorção e retenção do chumbo entre adultos e crianças. Outros autores observaram que trabalhadores expostos ao chumbo podem ser beneficiados por uma dieta rica em cálcio, que compete com o metal na absorção intestinal (HARLAN et al., 1985 apud KRISTAL-BONEH et al., 1998).

Tendo em vista os altos níveis do metal no solo em análises preliminares, esperava-se alguma associação entre o consumo de vegetais e frutas cultivados em casa e níveis de plumbemia no grupo com moradia próxima à refinaria de chumbo. No entanto, não foram observadas diferenças significativas nas medianas desse grupo. A inexatidão quanto à coleta de informação com respeito a frequência desse consumo, pode ter sido um fator que tenha gerado uma dificuldade de se detectar alguma associação. Foram obtidas

diferenças significativas quanto ao consumo de frutas cultivadas em casa no grupo total (p=0,001) e no grupo com moradia afastada da refinaria (p=0,020), entretanto, análises de chumbo no solo na área de mineração afastada da refinaria não foram realizadas.

Deve-se considerar a importância potencial do solo contaminado como rota de exposição ao chumbo através da ingestão. O chumbo liberado no meio ambiente pode ser absorvido pelo trato gastrointestinal através da ingestão de alimentos contaminados (MORISI et al., 1992).

Na Tabela 55, observa-se uma associação positiva entre o trabalho anterior na refinaria de chumbo e medianas de plumbemia em todos os grupos estudados. Inúmeros autores têm constatado que exposição ocupacional ao metal constitui uma variável importante para o aumento dos níveis de chumbo em sangue (LIOU et al., 1996; LEROYER et al., 2001). No entanto, deve-se salientar que neste estudo, a exposição foi passada, pois a refinaria encerrou suas atividades no final de 1995, três anos e meio antes do início da coleta das amostras. Provavelmente, esses ex trabalhadores apresentem uma elevada carga corpórea de chumbo devido à absorção passada do metal e depósito nos ossos, com posterior mobilização através da desmineralização do esqueleto. Talvez esse fato também possa explicar as diferenças significativas obtidas em todos os grupos estudados na variável moradia anterior na vila operária da refinaria (Tabela 57). Outro fato a ser considerado é que, provavelmente, a maioria dos moradores do sexo masculino da vila operária da refinaria tenha sido também trabalhadores da mesma. Em relação às mulheres, embora apenas 2,8% tenham trabalhado anteriormente na refinaria, foram também obtidas diferenças significativas. Já o trabalho anterior em minas de chumbo teve menos influência nos níveis de plumbemia. Embora esses níveis tenham sido mais altos nos sujeitos que trabalharam anteriormente nas minas, as diferenças obtidas não foram significativas.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ficou evidente neste estudo, que a presença da refinaria de chumbo exerceu grande influência nos níveis de plumbemia encontrados na população de adultos e crianças residentes nas adjacências da mesma. Após o seu fechamento no final de 1995, três anos e meio antes do início deste estudo, níveis elevados de plumbemia ainda foram obtidos. Embora nas outras áreas de mineração estudadas os níveis de chumbo em sangue também estivessem significativamente mais altos do que a população não exposta, o percentual de crianças com valores iguais ou acima de 10 μg/dL foi baixo (cerca de 8%) se comparado com o obtido na comunidade próxima da refinaria (aproximadamente 60%). Isso aponta para a existência de uma contaminação residual na área. Análises preliminares de chumbo no solo apresentaram altas concentrações do metal.

Confirmando essa influência, dentre os fatores associados às elevadas concentrações de chumbo no sangue em crianças, a moradia próxima à refinaria foi o mais importante (OR=10,38; IC 95%: 4,86-23,25). Sexo e ocupação paterna anterior com exposição ao chumbo foram as outras variáveis associadas. Crianças com valores de plumbemia acima de 20 μg/dL, chamam a atenção para a necessidade de avaliação médica individual e seguimento clínico.

Em relação aos adultos, a área de residência também esteve fortemente associada aos altos níveis de chumbo em sangue encontrados. Outros fatores que afetaram a carga corpórea de chumbo nessa população foram: sexo, ocupação anterior com exposição ao chumbo, tabagismo, consumo regular de álcool, idade e moradia anterior na vila operária da refinaria.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALESSIO, L.; CORTESI, I.; MATERZANINI, P.; BARENGHI, M. One century of studies on lead poisoning in papers published in La Medicina del lavoro. **Am J Ind Med,** v. 38, n. 3, p. 361-7, 2000.

ALEXANDER, H.; CHECKOWAY, H.; VAN NETTEN, C.; MULLER, C. H.; EWERS, T. G.; KAUFMAN, J. D.; MUELLER, B. A.; VAUGHAN, T. L.; FAUSTMAN, E. M. Semen quality of men employed at a lead smelter. **Occup Environ Med,** v. 53, p. 411-416, 1996.

ALONZO, H. G. A. **Consultas em seis centros de controle de intoxicações:** análise dos casos, hospitalizações e óbitos, 2001. 290 f. Tese (Doutorado em Saúde Coletiva) – Faculdade de Ciências Médicas, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ALLARD, B. Grounwater. In: SALBU, B.; STEINNES, E. (Ed.). **Trace elements in natural waters**. London: CRC Press-Boca Raton Ann Arbor, 1995. cap. 7, p. 151-176.

ALLEN, L. B.; SITTONEN, P. H.; THOMPSON JR., H. C. Determination of cooper, lead and nickel in edible oils by plasma and furnace atomic spectroscopies. **J Am Oil Chem Soc**, v. 75, n. 4, p. 477-481, 1998.

APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 18 ed. Washington: APHA, 1992. p. 3-27.

APOSTOLI, P.; ALESSIO, L. Valori di referimento e controllo dei fattori di variabilitá. In: **La Promazione della qualitá dei dati nel monitoraggio biologico.** Italia: Moderna, 1990. p.111-127.

ARVING, E.; GRANDJEAN, P.; BECKMANN. Neurotoxic effects of heavy lead exposure determined with psychological tests. **Toxicol. Lett.,** v. 5, p. 399-404, 1980.

AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemistis**. 17 ed. Washington: AOAC, 2000.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for cadmium.** Atlanta: ATSDR, 1997. 347 p.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for lead**. Atlanta: ATSDR, 1999. 587 p.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Annual report – 1995. Lead.** Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov>. Acesso em: 05 jan. 2001.

AUB, J. C.; FAIRHALL, L. T.; MINOT, A. S.; REZNIKOFF, P. Lead poisoning. **Medicine,** v. 4, p. 1-248, 1925.

BAGHURST, P. A.; ROBERTSON, E. F.; McMICHAEL, A. J.; VIMPANI, G. V.; WIGG, N. R.; ROBERTS, R. R. The Port Pirie cohort study: lead effects on pregnancy outcome and early childhood development. **Neurotoxicology,** v. 8, p. 395-401, 1987.

BAGHURST, P. A.; TONG, S.; SAWYER M. G.; BURNS, J.; McMICH, A. J. Sociodemographic and behavioural determinants of blood lead concentrations in children aged 11-13 years. **Med J Aust,** v. 170, p. 63-67, 1999.

BAPTISTA NETO, J. A.; SMITH, B. J.; McALLISTER, J. J. Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil. **Environ Pollut,** v. 109, p. 1-9, 2000.

BATRES, I.; CARRIZALES, L.; CALDERÓN, J.; BARRIGA, F.D.. Participación del barro vidriado en la exposición infantil al plomo en una comunidad industrial expuesta ambientalmente a este mental. In: AVILA, M.H.; RENDÓN, E.P. (Ed.). **Intoxicación por plomo en México**: prevención y control. Morelos: Instituto Nacional de Salud Publica, 1995. p. 175-185.

BATUMAN, V. MAESAKA, J. K.; HADAD, B.; TEPPER, E. LANDY, E.; WEDEEN, R. P. The role of lead in gout nephropathy. **N. Engl. J. Med.,** v. 34, p. 520-523, 1981.

BEGEROW, J.; FREYER, M.; TURFELD, M.; KRÄMER, U.; DUNEMANN, L. Internal lead and cadmium exposure in 6-year-old children from western and eastern Germany. **Int Arch Occup Environ Health,** v. 66, p. 243-248, 1994.

BELLINGER, D.; SCHWARTZ, J. Effects of lead in children and adults. In: STEELAND, K.; SAVITZ, D.A.A. (Ed.). **Topics in Environmental Epidemiology**. New York: Oxford University Press, 1997. cap. 14, p 314-349.

BERGDAHL, I. A.; GERHARDSSON, L.; SCHUTZ, A.; SCHUTZ, A.; DESNICK, R. J.; WETMUR, J. G.; SKERFVING, S. δ-aminolevulinic acid dehydratase polymorphism: influence on lead levels and kidney function in humans. **Arch Environ Health,** v. 52, p. 91-96, 1997.

BENNET, W. M. Lead nephropathy. **Kidney Int,** v. 28, p. 212-220, 1985.

BERGLUND, M.; PEDERSEN, N. L., BJORKMAN, L.; VAHTER, M. Variation in blood concentrations of cadmium and lead in the elderly. **Environ Res**, v. 80, p. 222-230, 1999.

BERGLUND, M.; LIND, B.; SÖRENSEN, S.; VAHTER, M. Impact of soil and dust lead on children's blood lead in contaminated areas of Sweden. **Arch Environ Health,** v.55, p. 93-97, 2000.

BERITIC, T. Spinal origin of human lead neuropathy: this paper marks the 150th anniversary of Paralysie de Plomb ou Saturnine by L. Tanquerel des Planches. **Am J Ind Med,** v. 15, n. 6, p. 643-56, 1989.

BETTIOL, W; CAMARGO, O. A. (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto.** Jaguariúna: EMBRAPA. Meio Ambiente, 2000.

BIEGO, G. H.; JOYEEUX, M.; HARTEMANN, P.; DEBRY, G. Determination of mineral contents in different kinds of milk and estimation of dietary intake in infants. **Food Addit Contam,** v. 15, n. 7, p.775-781, 1998.

BJERRE, B.; BERGLUND, M.; HARSBO, K.; HELLMAN, B. Blood lead concentrations of Swedish preschool children in a community with high lead levels from mine waste in soil and dust. **Scand J Environ Health,** v.19, p.154-161, 1993.

BOU-OLAYAN, A; AL-MATTAR, S; AL-YAKOOB, S.; AL-HAZEEM, S. **Marine Pollut Bull**, v.30, n.3, p.211-214, 1995.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 20**: Estabelece a classificação das águas e os níveis de qualidade exigidos. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/frlegis.html.> Acesso em: 02 maio 2001.

BRODY, D. J.; PIRKLE, J. L.; KRAMER, R. A.; FLEGAL, K. M.; MATTE, T. D.; GUNTER, E. W.; PASCHAL, D. C. Blood lead levels in the US population. **JAMA,** v. 27, p. 277-283, 1994.

BRUENING, k.; KEMP, F. W.; SIMONE, N.; HOLDING, Y.; LOURIA, D.B.; BOGDEN, J. D. Dietary calcium intakes of urban children at risk of lead poisoning. **Environ Health Perspect,** v. 107, p. 431-435, 1999.

BUCHET, J. P.; ROELS, H.; LAUWERYS, R.; BRUAUX, P.; CLAYS-TUOREAU, A.; VERDUYN, G. Repeated surveillance of exposure to cadmium, manganese, and arsenic in school-age children living in rural, urban, and nonferrous smelter areas in Belgium. **Environ Res,** v. 22, p. 95-108, 1980.

BUDD, P.; MONTGOMERY, J.; EVANS, J.; BARREIRO, B. Human tooth enamel as a record of the comparative lead exposure of prehistoric and modern people. **Sci Total Environ,** v. 263, p.1-10, 2000.

BURGESS, W. A. **Recognition of Health Hazards in Industry**: a review of materials and processes. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1995. 537p.

CAMERON, S.; DAVISON, A. M.; GRUNFELD, J. P.; KERR, D.; RITZ, E. (Ed.), **Oxford textbook of clinical nephrology,** Oxford: Oxford University Press, 1992, pp. 838-841.

CARVALHO, F. M.; BARRETO, M. L.; SILVANY-NETTO, A. M.; WALDRON, H. A.; TAVARES, T. M. Multiple causes of anaemia among children living near a lead smelter in Brazil. **Sci Total Environ**, v.35, p. 71-84, 1984.

CARVALHO, F. M.; SILVANY-NETTO, A. M.; TAVARES, T. M.; LIMA, M. E. C.; WALDRON, H. A. Lead poisoning among children from Santo Amaro, Brazil. **Pan Am Helath Organ Bull,** v.19, n. 2, p. 165-175, 1985.

CARVALHO, F. M.; TAVARES, T. M.; SILVANY-NETO, A. M.; LIMA, M. E. C.; ALT, F. Cadmium concentrations in blood of children living near a lead smelter in Bahia, Brazil. **Environ Res**, v. 40, p. 473-449, 1986.

CARVALHO, F. M.; SILVANY-NETO, A. M.; BARBOSA, A. C.; COTRIM, C. R. L.; TAVARES, T. M. Erithrocyte protoporphyrin versus blood lead: relationship with iron status among children exposed to gross environmental pollution. **Environ Res**, v. 71, p. 11-15, 1995.

CEBURNIS, D.; VALIULIS, D. Investigation of absolute metal uptake efficiency from precipitation in moss. **Sci Total Environ**, v. 226, p. 247-253, 1999.

CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION. **Preventing lead poisoning in young children**: a statement by the Centers for Disease Control. Atlanta: CDC, 1991.

CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION. **Screening young children for lead poisoning: guidance for state and local public health officials.** Atlanta: USDHHS-CDC, 1997.

CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo.** São Paulo: CETESB, 2001. 103 p. Relatório.

CEZARD, C., DEMARQUILLY, C., BONIFACE, M., HAGUENOER, J. M. Influence of the degree of exposure to lead on relations between alcohol consumption and the biological indices of lead exposure: epidemiological study in a lead acid battery factory. **Br J Ind Med,** v.49, p. 645-647, 1992.

CHATTERJEE, A.; BANERJEE, R. N. Determination of lead and other metals in a residential area of greater Calcutta. **Sci Total Environ,** v. 277, p. 175-85, 1999.

CHENARD, I.; TURCOTTE, F.; CORDIER, S. Lead absorption by children living near a primary copper smelter. **Can J Public Health**, v. 78, p. 295-298, 1987.

CHIARADIA, M.; GULSON, B. L.; MACDONALD, K. Contamination of houses by workers occupationally exposed in a lead-zinc-copper mine and impact on blood lead concentrations in the families. **Occup Environ Med**, v. 54, p.117-124, 1997.

CHIEH YEN, C. et al. Lead determination in whole blood by graphite furnace absorption spectometry. **At Spectrosc**, v. 18, n. 2, p. 64-69, 1997.

CIKRT, M. Z.; SMERHOVSKY, Z.; BLAHA, K.; NERUDIVA, J.; SEDIVA, V.; FORNUSKOVA, H.; KNOTKOVA, J.; ROTH, Z.; KODL, M.; FITZGERALD, F. Biological monitoring of child lead exposure in the Czech Republic. **Environ Health Perspect,** v. 105, n.4, p. 406-411, 1997.

CLARK, S. BORNSCHEIN, R., SUCCOP, P.; RODA, S.; PEACE, B. Urban lead exposures of children in Cincinnati, Ohio. **Chem Spec Bioavail,** v.3, p. 163-171, 1991.

COOK, M.; CHAPPELL, W. R.; HOFFMAN, R. E.; MANGIONE, E. J. Assessment of blood lead levels in children living in a historic mining and smelting community. **Am J Epidemiol**, v. 137, p. 447-455, 1993.

CUNHA, F. G.; FIGUEIREDO, B. R. Estudos sobre a dispersão de chumbo em água e sedimentos de corrente no Vale do Ribeira, Sp-Pr: visando à saúde pública. IN: CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA, 5., 1999; CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 7., 1999, Porto Seguro. **Anais**. Porto Seguro: Sociedade Brasileira de Geoquímica, 1999, p. 80-81.

CUNHA, F.G.; FIGUEIREDO, B. R.; PAOLIELLO, M. M. B.; DE CAPITANI, E. M. **Contaminação humana por chumbo no alto Vale do Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná, Brasil.** Rio de Janeiro, 2001. Material em fase de publicação.

CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities – International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC recommendations 1995). **Pure Appl Chem,** v. 67, p.1669-1723, 1995.

DAVIES, D. A., THORNTON, I.; WATT, J. M., CULBARD, E. B., HARVEY, P. G.; DELVES, H. T.; SHERLOCK, J. C., SMART, G. A.; THOMAS, J. F. A., QUINN, M. J. Lead intake ands blood lead in two-year-old U. K. urban children. **Sci Total Environ**, v. 90, p. 13-29, 1990.

DELLA ROSA, H. V.; SIQUIERA, M. E. P. B.; COLACIOPPO, S. Monitorização ambiental e biológica. IN: SEIZI, O. **Fundamentos de toxicología.** São Paulo: Atheneu, 1996. p.135-151.

[DNPM] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Anuário estatístico do setor metalúrgico 2000**. Disponível em: < www.mme.gov.br>. Acesso em: 04 maio 2001.

[DNPM] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Anuário estatístico do setor metalúrgico 2001**. Disponível em: <www.mme.gov.br>. Acesso em: 04 maio 2001.

DONAT, J. R.; BRULAND, K. W. Trace Elements in the Oceans. In: SALBU, B.; STEINNES, E. (Ed.). **Trace elements in natural waters**. London: CRC Press-Boca Raton Ann Arbor, 1995. cap.11, p. 247-281.

DONNI, V. L.; BAGNOLI, P.; BARTOLI, D.; BAVAZZANO, P.; CAVALLI, I. P.; LANDUCCI, D.; MARINARI, M. G.; MOGGI, A.; PAOLI, L.; SANNINO, G. VANNUCHI, C.; VITI, A. Blood lead levels in a non-professionally-exposed population from six Tuscan provinces. **Ann Ist Sup Sanita,** v. 34, n.1, p. 75-85, 1998.

DUARTE, F. P.; CORONA, M. P. P. Niveles y tendencias de las concentraciones de plomo en la atmosfera de la ciudad de México. In: AVILA, M. H.; RENDÓN, E. P. (Ed.). **Intoxicación por plomo en México:** prevención y control. Morelos: Instituto de Salud Publica, 1995. p. 47-56.

DUDKA, S.; MILLER, W. P. Accumulation of potentially toxic elements in plants and their transfer to human food chain. **J. Environ. Sci. Health**, B34, n. 4, p. 681-708, 1999.

DUNN, O. J. Multiple comparison using rank sums. **Technometrics,** v. 6, p. 241-252, 1964.

ELHELU, M. A.; CALDWELL, D. T.; HIRPASSA, W. D. Lead in inner-city soil and its possible contribution to children's blood lead. **Arch Environ Health,** v. 50, p. 165-169, 1995.

ELINDER, C. G.; LIND, B.; NILSSON, B.; OSKARSSON, A. Wine – an important source of lead exposure. **Food Add Contam,** v. 5, p. 641-644, 1988.

EMMERSON, B. T. Chronic lead nephropathy: the diagnostic use of calcium EDTA and the association with gout. **Aust Ann Med,** v.12, p. 310-324, 1963.

EREL, Y.; DUBOWSKI, Y.; HALICZ, L.; EREZ, J.; KAUFMAN, A. Lead concentrations and isotopic ratios in the sediments of the Sea of Galilee. **Environ Sci Technol,** v. 35, n. 2, p. 292-299, 2001.

ERNHART, C. B.; WOLF, A. W.; KENNARD, M. J.; ERNARD, P.; FILIPOVICH, H. F.; SOKOL. R. J. Intrauterine exposure to low levels of lead: the status of the neonate. **Arch Environ Health,** v. 41, p. 287-291, 1986.

EYSINK, G. G. J.; PADUA, H. B.; PIVA-BERTOLETTIS, A. E.; MARTINS, M. C.; PEREIRA, D. N. Metais pesados no Vale do Ribeira e Iguape-Cananéia. **Ambiente: Rev CETESB de Tecnologia**, v.2, n.1, p. 6-13. 1988.

FERNICOLA, N. A. G. G.; AZEVEDO, F. A. Níveis de chumbo e atividade da desidratase do ácido δ - aminolevulínico (δ- ALA D) no sangue da população da grande São Paulo, Brasil. **Rev Saúde Publ,** v. 15, p. 272-282, 1981.

FULTON, M.; RAAB, G.; THOMSON, G.; LAXEN, D.; HUNTER, R.; HEPBURN, W. Influence of blood lead on the ability and attainment of children in Edimburgh. **Lancet,** v. 1, p. 1221-1226, 1987.

FURMAN, A.; LALELI, M. Analysis of lead body burden in turkey. **Sci Total Environ,** v. 234, p. 37-42, 1999.

GENNART, J. P.; BERNARD, A.; LAUWERYS, R. Assessment of thyroid, testes, kidney and autonomic nervous system function in lead-exposed workers. **Int Arch Occup Environ Health,** v. 64, p. 49-57, 1992..

GERHARDSSON, L.; KAZANTZIS, G.; SCHULTZ, A. Evaluation of selected publications on reference values for lead in blood. **Scan J Work Environ Health**, v.22, p. 325-331, 1996.

GILFILLAN, S. C. Lead poisoning and the fall of Rome. **J. Occup. Med.,** v.7, n.2, p. 53-60, 1965.

GOYER, R. A. Toxic effects of metals. In: KLAASSEN, C. D. (Ed.). **Casarett and Doull's Toxicology**: the basic science of poisons. 5 ed. New York: McGraw-Hill, 1995. cap. 23.

GRANDJEAN, P.; BACH, E. Indirect exposures: the significance of bystanders at work and at home. **Am Ind Hyg Assoc J**, v. 47, p. 819-824, 1986.

GULSON, B. L.; DAVIS, J. J.; MIZON, K. J.; KORSCH, M. J.; LAW, A. J.; HOWARTH, D. Lead bioavailability in the environment of children: blood lead levels in children can be elevated in a mining community. **Arch Environ Health,** v. 49, p. 326-331, 1994.

GULSON, B. L.; MIZON, K. J.; KORSCH, M. J.; HOWARTH, D. Importance of monitoring family members in establishing sources and pathways of lead in Blood. **Sci Total Environ,** v. 188, p. 173-182, 1996.

HAENNINEN, H.; HERNBERG, S.; MANTERE, P.; VESANTOR, R.; JALKANEN, M. Psychological performance of subjects with low exposure to lead. **J Occup Med,** v. 20, p. 683-689, 1978.

HART, B.T.; HINES, T. Trace Elements in Rivers. In: SALBU, B.; STEINNES, E. (Ed.). **Trace Elements in natural Waters**. London: CRC Press-Boca Raton Ann Arbor, 1995. cap. 9, p. 203-221.

HEITZMANN JR., J.F. **Alterações na composição do solo nas proximidades de depósitos de resíduos domésticos na bacia do Rio Piracicaba, São Paulo, Brasil**. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, 1999. p.35-52. Síntese de tese nº 9.

HENSE, H. W.; FILIPIAK, B.; NOVAK, L.; STOEPPLER, M. Nonoccupational determinants of blood lead concentrations in a general population. **Int J Epidem**, v.21, n.4, 1992.

HETTIARACHCHI, G. M.; PIERZYNSKI, G. M.; RANSOM, M. D. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide. **Environ Sci Technol**, v. 34, p. 4614-4619, 2000.

HIRATA, M.; YOSHIDA, T.; MIYAJIMA, K.; KOSAKA, H.; TABUCHI, T. Correlation between lead in plasma and other indicators of lead exposure among lead-exposed workers. **Int Arch Environ Health,** v. 68, p. 58-63, 1995.

HOGSTEDT, C.; HANE, M.; AGRELL, A,; BODIN, L. Neuropsychological tests results and symptoms among workers with well-defined long-term exposure to lead. **Br J Ind Med,** v. 40, p. 99-105, 1983.

HSDB. Hazardous Substance Data Bank. Lead. In: TOMES CPS SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series.** Englewwod: Micromedex, 2000. CD ROM.

HU, H. knowledge of diagnosis and reproductive history among survivors of childhood plumbism. **Am J Public Health,** v. 81, p. 1017-1072, 1991.

HUSEMAN, C. A.; VARMA, M. M.; ANGLE, C. R. Neuroendocrine effects of toxic and low blood lead levels in children. **Pediatrics,** v. 90, p. 186-189, 1992.

IBGE . Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Contagem da população – 2001.** Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/ibge/default.php> Acesso em: 5 novembro 2001.

ILZSG. International Lead Zinc Study Group. **2001 Statistics.** Disponível em: <www.ilzsg.org/intro.htm>. Acesso em: 03 maio 2001.

JAKUBOWSKI, M.; TRZCINKA-OCHOCKA, M.; RAZNIEWSKA, G.; CHRISTENSEN, J. M.; STAREK, A. Blood lead in the general population in Poland. **Int Arch Occup Environ Health,** v. 68, p.193-198, 1996.

JECFA. Joint Fao/Who Expert Committee On Food Additives. **Evaluation of certain food additives and contaminants.** Geneve: JECFA, 1993. 41 st report of the JECFA/WHO Technical Report series 837.

JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, C.; ROMIEU, I.; RAMIREZ-SÁNCHEZ, A. L.; PALAZUELOS-RENDÓN, E.; MUÑOZ-QUILES, I. Exposición a plomo en niños de 6 a 12 años de edad. **Salud Publica Mex,** v. 41, p. S72-S81, 1999.

JORDÃO, C. P. et al. Distribution of heavy metals in environmental samples near smelters and mining areas in Brazil. **Environ Technol,** v. 20, n. 5, p.489-498, 1999.

JOST, M. **Technical guidelines for the environmentally sound management of lead-acid battery wastes.** 2001. No prelo. Para ser aprovado em: The Basel Convention on the Control of Transboundery Moviments of Hazardous Wastes and there Disposal.

KELADA, S. N.; SHELTON, E.; KAUFMANN, R. B.; KHOURY, M. J. δ-aminolevulinic acid dehyfratase genotype and lead toxicity: a huge review. **Am J Epidemiol,** v. 154, n.1, p. 1-13, 2001.

KNISHKOWY, B.; BAKER, E. L. Transmission of occupational disease to family contacts. **Am J Ind Med,** v. 9, p. 543-550, 1986.

KOO, W. W. R.; SUCCOP, P. A.; SPAROW, D.; KRUG-WISPE, S.K.; STEINCHEN, J. J.; TSANG, R. C.; BERGER, O. G. Serum vitamin D metabolites and bone mineralization in young children with chronic low to moderate lead exposure. **Pediatrics,** v.87, p. 680-687, 1991.

KRISTAL-BONEH, E., FROOM, P., YERUSHALMI, N., ASHKANAZI, R., PARDO, A., SHINE, R., RIBAK, J. effect of dietary calcium on blood lead concentrations on occupationally exposed and nonexposed workers. **Am J Ind Med,** v.34, p. 512-516, 1998.

KRISTIANSEN, J.; CHRISTIENSEN, J. M.; IVERSEN, B. S. et al. Toxic trace element reference levels in blood and urine: influence of gender and lifestyle factors. **Sci Total Environ,** v. 204, p. 147-60, 1997.

LANSDOWN, R.; YULE, W.; URBANOWICZ, M. A.; HUNTER, J. The relationship between blood-lead concentrations, intelligence, attainment and behavior in a school population: the second London study. **Int Arch Occup Environ Health,** v. 57, p. 225-235, 1986.

LANPHEAR, B. P.; WEITZMAN, M.; WINTER, N. L.; EBERLY, S.; YAKIR, B.; TANNER, M.; EMOND, M.; MATTE, T. D. Lead-contaminated house dust and urban children's blood lead levels. **Am J Public Health,** v. 86, p.1416-1421, 1996.

LANPHEAR, B. P.; MATTE, T. D.; ROGERS, J.; CLICKNER, R. P.; DIETZ, B.; BORNSCHEIN, R. L.; SUCCOP, P.; MAHAFFEY, K. R. et al. The contribution of lead contaminated house dust and residential soil to children's blood lead levels. **Environ Res,** v. 79, p. 51-68, 1998.

LEROYER, A.; NISSE, C.; HEMON, D.; GRUCHOCIAK, A.; SALOMEZ, J. L.; HAGUENOER, J. M. Environmental lead exposure in a population of children in northern France: factors affecting lead burden. **Am J Ind Med,** v. 38, p. 281-289, 2000.

LEROYER, A.; HEMON, D.; NISSE, C.; BAZERQUES, J.; SALOMEZ, J. L.; HAGUENOER. Environmental exposure to lead in a population of adults living in northern France: lead burden levels and their determinants. **Sci Total Environ,** v.267, n.1-3, p.87-99, 2001.

LI, Y. C.; JIANG, S. J. Determination of cooper, zinc, cadmiun and lead in fish samples by slurry sampling eletrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Anal Chim Acta**, v. 359, n. ½, p. 205-212, 1998.

LIN, S.; HWANG, S.; MARSHAL, E. G.; STONE, R.; CHEN, J. Fertility rates among lead workers and professional bus drivers: a comparative study. **Ann Epidemiol**, v. 6, p. 201-208, 1996.

LIN, Z.; HARSBO, K.; AHLGREN, M.; QVAFORT, U. The source and fate of Pb in contaminated soil at the urban area of Falun in central Sweden. **Sci Total Environ,** v. 209, p. 47-58, 1998.

LIOU, S. H.; WU, T. N.; CHIANG, H. C.; YANG, G. Y.; YANG, T.; WU, Y. Q.; LAI, J. S.; HO, S. T., LEE, C. C.; KO, Y. C.; KO, K. N.; CHANG, P. Y. Blood lead levels in Taiwanese adults: distribution and influencing factors. **Sci Total Environ,** v. 180, p. 211-219, 1996.

MAHAFFEY, K. R.; GARTSIDE, P. S.; GLUECK, C. J. Blood lead levels and dietary calcium intake in 1-to 11-year-old children: the second national health and nutrition examination survey, 1976 to 1980. **Pediatrics,** v. 78, p. 257-262, 1986.

MAHAFFEY, K. R. Nutrition and lead: strategies for public health. **Environ. Health Perspect.,** v. 103, p. 191-196, 1995.

MAISONET, M.; BOYE, F. J.; KAYE, W. E. A case-control for elevated blood lead levels in children, Idaho. **Toxicol Ind Health,** v. 13, p. 67-72, 1997.

MALIK, A.; JAISWAL, R. Metal resistance in *Pseudomonas* strains isolated from soil treated with industrial wastewater. **World J Microbiol Biotechnol,** v. 16, n. 2, p. 177-182, 2000.

MAÑAY, N.; PEREIRA, L.; COUSILLAS, Z. Lead contamination in Uruguay. **Rev Environ Contam Toxicol.,** v. 159, p. 13-19, 1999.

MARAVELIAS, C.; HATZAKIS, A.; KATSOUYANNI, K.; TRICHOPOULOS, D.; KOUTSELINIS, A.; EWERS, U.; BROCKHAUS, A. Exposure to lead and cadmium of children living near a lead smelter at Lavrion, Greece. **Sci Total Environ**, v. 84, p. 61-70, 1989.

MARÇAL, W. S.; CAMPOS NETO, O.; NASCIMENTO, M. R. do. Valores sanguíneos de chumbo em bovinos nelore suplementados com sal mineral naturalmente contaminado por chumbo. **Ciência Rural**, v.28, n. 1, p. 53-57, 1998.

MARÇAL, W.S.; GASTEL, L.; LIBONI, M.; PARDO, P. E.; NASCIMENTO, M. R. do; HISASI, C. S. Lead concentration in mineral salt mixtures used in beef cattle food supplementation in Brazil. **Veterinarski Arhiv,** v. 69, p. 349-355, 1999.

MARÇAL, W.S.; GASTEL, L.; LIBONI, M.; PARDO, P. E.; NASCIMENTO, M. R. do; HISASI, C. S. Concentration of lead in mineral salt mixtures used as supplements in cattle food. **Exp Toxic Pathol**, v.53, p. 7-9, 2001.

MARKOWITZ, M. Lead poisoning: A disease for the next millennium. **Curr Probl Pediatr,** v. 30, p. 62-70, 2000.

MASCI, O.; GIOVANNI, C.; VINCI, F.; CASTELLINO, N. Blood lead concentration and biological effects in workers exposed to very low lead levels. **J Occup Environ Med,** v.40, n. 10, p.886-894, 1998.

MAYER, M. G.; WILSON, D. N. Health and safety – the downward trend in lead levels. **Journal of Power Sources,** v. 73, p. 17-22, 1998.

McCABE JR., M. J. Lead. In: ZELIKOFF, J. T.; THOMAS, P. T. (Ed.). **Immunotoxicology of environmental and occupational metals.** Londres: Taylor & Francis, 1998. cap. 11, p. 111-359.

McMICHAEL, A. J.; VIMPANI, G. V.; ROBERTSON, E. F.; BAGHURST, P. A.; CLARK, P. D.; The Port Pirie cohort study: maternal blood lead and pregnancy outcome. **J. Epidemiol Community Health,** v.40, p. 18-25, 1986.

MEYER, I.; HEINRICH, J.; TREPKA, M. J.; KRAUSE, C.; SCHULTZ, C.; MEYER, E.; LIPPOLD, U. The effect of lead in tap water on blood lead in children in a smelter town. **Sci Total Environ,** v. 209, p. 255-271, 1998.

MEYER, I.; HEINRICH, J.; LIPPOLD, U. Factors affecting lead, cadmium, and arsenic levels in house dust in a smelter town in eastern Germany. **Environ Res,** v.81, p. 32-44, 1999.

MHIDAS. MAJOR HAZARD INCIDENT DATA SERVICE. Base de dados OSH – ROM, [1999].

MINOIA, C.; SABBION, E.; APOSTOLI, P.; PIETRA, R.; POZZOLI, L.; GALLORINI, M. Trace element reference values in tissues from habitants of the European Community: a study of 46 elements in urine, blood and serum of Italian subjects. **Sci Total Environ,** v.95, p. 89-105, 1990.

MITCHEL, D. G.; RYAN, R. J.; ALDOUS, K. M. The precise determination of lead in whole blood by solvent extraction atomic spectrometry. **Atomic Abs News,** v. 11, p. 120-121, 1972.

MONNA, F.; DOMINIK, J.; LOIZEAU, J. L.; PARDOS, M.; ARPAGAUS, P. Origin and evolution of Pb in sediments of Lake Geneva (Switzerland - France). Establishing a stable Pb record. **Environ Sci Technol,** v. 33, n. 17, p. 2850-2857, 1999.

MONTESANTI, M.; MORGANTINI, F.; LANDUCCI, C.; ROSSI, L.; BIAGI, C.; CASTELLI, S. Livelli ematici di piombo nei bambini della Pianna di Lucca. Rilevazione del 1993. **Minerva Pediatr,** v. 47, p. 119-125, 1995.

MORISI, G.; PATRIARCA, M.; CARRIERI, M. P.; FONDI, G.; TAGI, F. Lead exposure: assessment of the risk for the general italian population. **Ann Ist Sup Sanita,** v.25, p. 423-426, 1989.

MORISI, G., MENDITTO, A., SPAGNOLO, A., PATRIARCA, M., MENOTTI, A. Association of select social, environmental and constitutional factors to blood lead levels in men aged 55-75 years. **Sci Total Environ,** v. 126, p. 209-229, 1992.

MULDOON, S. B.; CAULEY, J. A.; KULLER, L., H., SCOTT, S.; ROHAY, J. Lifestyle and sociodemographic factors as determinants of blood lead levels in elderly women. **Am J Epidemiol,** v. 139, p. 599-608, 1994.

MURGUEYTIO, A. M.; EVANS, R. G.; STERLING, D. A.; CLARDY, S. A.; SHADEL, B. N.; CLEMENTS, B. W. Relationship between lead mining and blood lead levels in children. **Arch Environ Health,** v. 53, n. 6, p. 414-423, 1998.

NEDER, A. V. F.; COTTA, T. A. R. G. **Redução dos riscos de exposição ambiental e ocupacional ao chumbo**. Brasília, maio 1999. Projeto MMA/OPAS. Relatório da 1ª etapa do projeto.

NEEDLEMAN, H. L.; RABINOWITZ, M.; LEVITON, A.; LIN, S.; SCHOENBAUM, S. The relationship between prenatal exposure to lead and congenital anomalies. **JAMA,** v. 251, p. 2956-2959, 1984.

NEEDLEMAN, H. L.; SCHELL, A.; BELLINGER, D.; LEVITON, A.; ALFRED, E.N. The long-term effects of exposure to low doses of lead in childhood: an 11-year follow-up report. **N Engl J Med,** v. 322, p. 83-88, 1990.

NEVES, M. M., BORGES, D. R., VILELA, M. P. Concentração de etanol em bebidas alcoólicas mais consumidas no Brasil. **Gastroenterol Endosc Dig,** v. 8, n. 1, p. 17-20, 1989.

[NIOSH] NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPACIONAL SAFETY AND HEALTH. **Reports of high blood leads by SIC codes:** Pb: reports. Disponível em: <www.haz-map.com/reports.htlm>. Acesso em: 01 maio 2001.

NRIAGU, J. O. A history of global metal pollution. **Science,** v. 272, p. 223-224, 1996.

NRIAGU, J. O.; OLERU, N. T.; CUDJOE, C.; CHINE, A. Lead poisoning of children in Africa, III. Kaduna, Nigeria. **Sci Total Environ,** v. 197, p.13-19, 1997.

NRIAGU, J. O.; WONG, H.K.T.; LAWSON, G.; DANIEL, P. Saturation of ecosystems with toxic metals in Sudbury basin, Ontario, Canada. **Sci Total Environ,** v. 223, p. 99-117, 1998.

NTP. Chemical Repository Lead Powder. **Chemical Health & Safety Date**. Disponível em: <http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/CHEM_H&S/NTP_Chem7/Radian7439-92-1.html.> Acesso em: 30 maio 2001.

ONG, C. N.; PHOON, W. O.; LAW, H. Y.; TYE, C. Y.; LIN, H. H. Concentrations of lead in maternal blood, cord blood, and breast milk. **Arch Dis Child,** v. 60, n. 8, p. 756-759, 1985.

OOI, P. L.; GOH, K. T.; HENG, B. H.; SAM, C. T.; KONG, K. H.; RAJAN, U. Biological monitoring of human exposure to environmental lead in Singapore. **Rev Environ Health,** v. 9, n.4, p. 2017-213, 1991.

PAOLIELLO, M. M. B.; GUTIERREZ, P. R.; TURINI, C. A.; MATSUO, T.; MEZZAROBA, L. et al. Valores de referência para plumbemia em população urbana. **Rev Saúde Publ,** v. 31, n. 2, p. 144-8, 1997.

PAOLIELLO, M. M. B.; GUTIERREZ, P. R.; TURINI, C. A.; MATSUO, T.; MEZZAROBA, L. et al. Valores de referência para plumbemia em uma população urbana do sul do Brasil. **Pan Am J Public Health,** v. 9, n. 5, p. 315-319, 2001.

PARMEGGIANI, L. (Ed.). **Encyclopaedia of Occupational Health and Safety**. 3 ed. Geneva: International Labour Office, 1983. v. 2, p.1200- 1209.

PATTERSON, J. W.; PASSINO, R. **Metals speciation, separation and recovery.** New York: Lews Publishers, 1995.

PRATES, B.; ANDERSON, M. A. A 96-hour biossay of Otter Creek. **J. Water Pollut Control Fed**, v. 49, p. 2090-2106, 1977.

PROBST-HENSCH, N.; BRAUN-FAHRLAENDER, C.; BODENMANN, A.; ACKERMANN-LIEBRICH, U. Alcohol consumption and other lifestyle factors: avoidable sources of excess lead exposure. **Soz Praventivmed,** v. 38, p. 43-50, 1993.

RAGHUNAT , R.; TRIPATHI, R. M.; KUMAR, A.. V.; SATHE, A. P.; KHANDEKAR, R. N.; NAMBI, K. S. V. Assessment of Pb, Cd, Cu, and Zn exposures of 6-to 10- year-old children in Muambai. **Environ Res**, A80, p.215-221, 1999.

REBOUÇAS, D. S.; GUIMARÃES, C. R. R. Intoxicação crônica familiar por chumbo. **Rev Bras Toxicol,** v. 8, n. 1, p. 160, 1995.

RIBEIRO, A. S.; CURTIUS, A. J.; POZEBON, D. Determination of As, Cd, Ni, Pb, in human hair by electrothermal atomic absorption spectometry after sample treatment with tetramethylammonium hydroxide. **Microchem J,** v.64, p. 105-110, 2000.

RICE, C.; FISCHBEIN, A.; LILIS, R.; SARKOZI, I.; KON, S.; SELIKOFF, I. J. lead contamination in the homes of employees of secondary lead smelters. **Environ Res,** v.15, p. 375-380, 1978.

ROELS, H. A.; BUCHET, J. P.; LAUWERYS, R. R.; BRUAUX, P.; CLAEYS-THOREAU, F.; LAFONTAINE, A.; VERDUYN, G. Exposure to lead by the oral and the pulmonary routes of children living in the vicinity of a primary lead smelter. **Environ Res,** v. 22, p. 81-94, 1980.

ROMIEU, I.; APREA, C.; BOCALUN, P.; ORSI, D.; PORCELLI, B. Fuentes de exposición a plomo en la ciudad de México. In: AVILA, M.H.; RENDÓN, E.P. (Ed.). **Intoxicatión por Plomo en México**: prevención y control. Morelos: Instituto Nacional de Salud Publica, 1995. p. 57-76.

ROMEO, R.; APREA, C.; BOCALON, P.; ORSI, D.; BRUNETTA, P., SARTORELLI, P. Serum erythropoietin and blood lead concentrations. **Int Arch Occup Environ Health,** v. 69, p. 73-75, 1996.

ROSCOE, R. J.; GITTLEMAN, J. L.; DEDDENS, J. A.; PETERSEN, M. R.; HALPERIN, W. E. Blood lead levels among children of lead-exposure workers: a meta-analysis. **Am J Ind Med,** v.36, p. 475-481, 1999.

ROSEN, J. F.; CHESNEY, R. W.; HAMSTRA, A. J.; DeLUCA, H. F.; MAHAFFEY, K. R. Reduction in 1,25-hydroxyvitamin D in children with increased lead absorption. **N Engl J Med,** v. 302, p. 1128-31, 1980.

SAKAI, T.; USHIO, K. A simple method for determining erythrocyte pyrimidine 5'-nucleotidase (P5N) activity by HPLC and its value in monitoring lead exposure. **Br J Ind Health,** v. 43, p. 839-844, 1986.

SAKAI, T.; MORITA, Y. δ-Aminolevulinic acid in plasma or whole blood as a sensitive indicator of lead effects, and its relation to the other heme-related parameters. **Int Arch Occup Environ Health,** .68, p. 126-132, 1996.

SAKAI, T.; MORITA, Y.; ARAKI, T.; KANO, M.; YOSHIDA, T. Relationship between delta-aminolevulinic acid dehydratase genotypes and heme precursors in lead workers. **Am J Ind Med,** v. 38, p. 355-360, 2000.

SAKAI, T. Biomarkers of lead exposure. **Ind. Health,** v. 38, p. 127-142, 2000.

SALGADO, P.E.T. Toxicologia dos metais. In: SEIZI, O. **Fundamentos de Toxicologia.** São Paulo: Atheneu, 1996. p.153-172.

SAS Institute Inc. (1989). SAS/STAT User's guide, version 6.4. ed. V.2 Cary, NC: SAS Institute Inc., 1989. 846 p.

SANTOS, A. C. dos; COLACCIOPO, S.; DAL BÓ, C. M. R.; SANTOS, N. A. G. dos. Occupational exposure to lead, kidney function tests and blood pressure. **Am J Ind Med**, v. 26, p. 635-643, 1994.

SCHWARTZ, B. S.; LEE, B. K.; STEWART, W.; AHN, K. D.; SPRINGER, K.; KELSEY, K. Associations of δ-aminolevulinic acid dehydratase genotype with plant, exposure duration, and blood lead and zinc protoporphyrin levels in Korean lead workers. **Am J Epidemiol,** v. 142, n. 7, p. 738-745, 1995.

SEMA - SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Macrozoneamento do Vale do Ribeira,** Proposta preliminar para Discussão Pública. 1997.

SEPÚLVEDA, A.; VEJA, J.; DELAGADO, I. Exposición severa a plomo ambiental en una población infantil de Antofagasta, Chile. **Rev Med Chile,** v. 128, p. 221-232, 2000.

SHARMA, K.; REUTERGARDH, L. B. Exposure of preschoolers to lead in the Makati area of Metro Manila, the Philippines. **Environ Res** , A83, p. 322-332, 2000.

SHEPPARD, B. S.; HEITKEMPER, D. T.; GASTON, C. M. Microwave disgestion for the determination of arsenic, cadmium and lead in seafood products by inductively coupled plasma atomic-emission and mass spectrometry. **Analyst**, v. 119, n. 8, p. 1683-1694, 1994.

SIELGEL, M.; FORSYTH, M.; SIEGEL, L. The effect of lead on thyroid function in children. **Environ Res,** v. 49, p. 190-180, 1989.

SILVANY-NETO, A. M., CARVALHO, F. M.; CHAVES, M. E. C.; BRANDÃO, A M.; TAVARES, T. M. Repeated surveillance of lead poisoning among children. **Sci Total Environ,**v. 78, p. 179-186, 1989.

SILVANY-NETO, A. M.; CARVALHO, F. M.; TAVARES, T. M.; GUIMARÃES, G. C.; AMORIN, C. J. B.; PERES, M. F. T.; LOPES, R. S.; ROCHA, C. M.; RAÑA, M. C. Lead poisoning among children of Santo Amaro, Bahia, Brazil in 1980, 1985, and 1992. **Pan Am Health Organ Bull,** v. 30, p. 51-62, 1996.

SITHISARANKUL, P.; SCHWARTZ, B. S.; LEE, B. K.; STRICKLAND, P. T. Urinary 5-aminolevulinic acid (ALA) adjusted by creatinine: a surrogate for plasma ALA? **J Occup Environ Med,** v. 40, n. 10, p. 901-906, 1998.

SMALL, M. J.; NUNN, A. B.; FORSLAND, B. L.; DAILY, D. A. Source attribution of elevated residential soil lead near a battery recycling site. **Environ Sci Technol,** v. 29, p. 883-895, 1995.

SMART, G. A.; PICKFORD, J.; SHERLOCK, J. C. Lead in alcoholic beverages: a second survey. **Food Add Contam,** v. 7, p. 93-99, 1990.

SPINOLA, A. G.; FERNÍCOLA, N. A. G. G.; MENDES. Intoxicação profissional por chumbo. In: Mendes, R., **Medicina do Trabalho-Doenças Profissionais.** São Paulo: Sarvier, 1980. p. 435-460.

STAESSEN, J.; YEOMAN, W. B.; FLERCHER, A. E.; MARKOWE, H. L. J.; MARMOT, M. G.; SEMMENCE, A.; SHIPLEY, M. J.; BULPITT, C. J. Blood lead concentration, renal function, and blood pressure in London civil servants. **Br J Ind Med**, v. 47, p. 442-447, 1990.

TAVARES, T. M.; BRANDÃO, A. M.; CHAVES, M. E. C.; SILVANY-NETO, A. M.; CARVALHO, F. M. Lead in hair of children exposed to Gross environmental pollution. **Int J Environ Anal Chem,** v. 36, p. 221-230, 1989.

TELISMAN, S.; CVITOVIC, P.; JURASOVIC, J.; PIZENT, A.; GAVELLA, M.; ROCIC, B. Semen quality and reproductive endocrine function in relation to biomarkers of lead, cadmium, zinc and copper in men. **Environ Heatlh Perspect,** v.108, p. 45-53, 2000.

THORNTON, I.; RAMSEY, M. ATKISON, N. **Metals in the global environment**: Facts and Misconceptions. Ontário: ICME, 1995.

TODD, A. C.; WETMUR, J. G.; MOLINE, J. M. et al. Unraveling the chronic toxicity of lead: an essential priority for environmental health. **Environ Health Perspect,** v. 104, p.141-46, 1996.

TUPPURAINEN, M.; WAGAR, G.; KURPPA, K. Thyroid function as assessed by routine laboratory tests of workers with lond term lead exposure. **Scand J Work Environ Health,** v. 14, p. 175-180, 1988.

TREPKA, M. J.; HEINRICH, J.; KRAUSE, C.; SCHULTZ, C.; LIPPOLD, U.; MEYER, E.; WICHMANN, H. E. The internal burden of lead among children in a smelter town. **Environ Res,** v. 72, p.118-130, 1997.

[UNEP] UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **Phasing lead out of gasoline**: an examination of policy approaches in different countries. Disponível em: <http://www.unepie.org/energy/activities/Transport/Lead-gas/Lead.htm>. Acesso em 01 maio 2001.

[USEPA] UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Drinking water standards and health advisories.** Disponível em: < http://www.epa.gov/ebtpages/wdrinkingwaters.html.>. Acesso em: 02 abr 2001.

[USEPA] UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **National ambient air quality standards (2000).** Disponível em: http://www.epa.gov/airs/criteria.html Acesso em: 04 mar 2002.

[USGS] MINERALS INFORMATION. **Mineral Commodity Summaries 2001**: Lead. Disponível em: <http://mineral.usgs.gov/mineral/pubs/mcs.> Acesso em: 28 abr 2001.

VALENZUELA, J. C. **Tratamento de efluentes em industrias galvânicas.** São Paulo: Páginas & Letras, 1999.

VINAS, P.; CAMPILLO, N.; LOPEZ GARCIA, I.; HERNANDEZ CORDOBA, M. **Anal Chim Acta**, v. 356, n.2/3, p. 267-276, 1997.

YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. de. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 551-556, 1998.

YANG, J. S.; KANG, S. K.; PARK, I. J.; RHEE, K. Y.; MOON, Y. H.; SOHN, D. H. Lead concentration in blood among the general population of Korea. **Int Arch Occup Environ Health**, v. 68; p. 199-202, 1996.

WAALKES, M. P.; WAHBA, Z. Z.; RODRIGUEZ, R. E. Cadmium. In: J. B. Sullivan and G. R. Krieger (Eds) **Hazardous materials toxicology-clinical principles of environmental health.** Baltimore: Williams & Wilkins, 1992, p 845-852.

WASAY, S. A.; BARRINGTON, S.; TOKUNAGA, S. Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by heavy metals: soil flushing in colums. **Water Air Soil Poll**, v. 127, p. 301-314, 2001.

WATANABE, T., KASAHARA M., NAKATSUKA, H., IKEDA, M. Cadmium and lead contents of cigarettes produced in various areas of the world. **Sci Total Environ,** v. 66, p. 29-37, 1987.

WEDEEN, R. P.; MALIK, D. P.; BATUMAN, V. Detection and tretment of occupational lead nephropathy. **Arch Intern Med,** v. 139, p. 53-57, 1979.

WHITE, M. A.; PANAYI, A. Simultaneous multielement AAS determination of trace elements in human body fluids to establish reference values for European populations. **At Spectrosc,** v.19, n. 3, p. 89-94, 1998.

WHO. World Health Organization. IPCS. **Environmental health criteria 85 - lead-environmental aspects.** Geneva: WHO, 1989. 106 p. Publish under the joint sponsorship of the United nations Environment programme, the International Labour Organization, and the World Health Organization.

WHO. World Health Organization. IPCS. **Environmental Health criteria 165 - Inorganic Lead**. Geneva: WHO, 1995. 300 p. Publish under the joint sponsorship of the United Nations Environment programme, the International Labour Organization, and the World Health Organization.

WILLIAMS, S. R. **Essencials of Nutrition and Diet Therapy.** 5 ed. St Louis: Times Mirror/Mosby College, 1990. p. 159.

WINNEKE, G.; BROCKHAUS, A.; EWERS, U,; KRAMER, U.; NEUF, M.. Results from the European multicenter study on lead neurotoxicity in children: implications for risk assessment. **Neurotoxicol Teratol,** v. 12, p. 553-559, 1990.

ZEJDA, J. E.; SOKAL, A., GRABECKI, J.; PANASIUK, Z.; JAROWSKI, M.; SKIBA, M. Blood lead concentrations in school children of upper Silesian industrial zone, Poland. **Cent Eur Public Health,** v. 3, p. 92-96, 1995.

ZHANG, P.; RYAN, J. A. Formation of chloropyromorphite from galena (PbS) in the presence of hidroxyapatite. **Environ Sci Technol,** v. 33, n. 4, p. 618-624, 1999.

ZHANG, Z. W.; MOON, C. S.; WATANABE, T.; SHIMBO, S.; HE, F.S.; WU, Y.Q; ZHOU, S. F.; SU, D. M.; QU, I. B.; IKEDA, M. Background exposure of urban populations to lead and cadmium: comparison between China and Japan. **Int Arch Occup Health,** v. 69, p. 273-281, 1997.

ZWENNIS, W. C. M.; FRANSSEN, A. C.; WIJNAS, M. J. Use Zinc protoporphyrin in screening individuals for exposure for lead. **Clin Chem,** v. 26, n.8, p. 1456-1459, 1990.

9. ANEXO

QUESTIONÁRIO PARA A POPULAÇÃO EXPOSTA E NÃO EXPOSTA AO CHUMBO E OUTROS METAIS – INSTRUMENTO PARA COLETA DE DADOS – VALE DO RIBEIRA – SP/PR – 1999

Dados pessoais:

Senha:..... Local da entrevista:.....

Data: ...../...../..... Tipo de amostra: cabelo ( ) sangue ( ) urina ( )

Nome:.....

Endereço atual :.....

Bairro:..... Cidade.....Telef:.....

Tempo de moradia na região:.....Procedência anterior.....

Sexo: Fem ( ) Masc ( ) Idade..... Cor.....

Área de residência: Urbana ( ) Rural ( )

Proximidade com a fonte de contaminação (mina):.....

Outra fonte contaminante próxima (retificadoras. de baterias, oficinas, etc).....

Morou na vila operária? Sim ( ) Não ( ) por quanto tempo?.....

Crianças (dados adicionais):

Nome do pai:.....Ocupação:.....

Nome da mãe:.....Ocupação.....

Brinca na terra ? Sim ( ) Não ( ) Costuma comer terra? Sim ( ) Não ( )

Consome merenda escolar enriquecida? Sim ( ) Não ( )

Toma leite enriquecido? Sim ( ) Não ( )

Usa tintura no cabelo? Sim ( ) Não ( )

Peso:..... Altura:.....

Atividades profissionais:

Ocupação atual:.....Há quantos anos:.....

Ocupação passada:.....Há quantos anos:.....

Trabalhou em mina de chumbo? Sim ( ) Não ( )

Qual?.....

Trabalhou em refinaria de chumbo? Sim ( ) Não ( )

setor da refinaria .....Anos.....

Eventual "hobby" com exposição a metais?:( ) pescaria freqüente com "chumbada"

( ) cerâmica caseira

( ) outros Quais?.....

Pessoas que moram com você exposta a metais: S ( ) N ( ) Quais?.....

Hábitos alimentares, consumo de álcool e tabagismo:

Quantas vezes por semana você come: pescado:..... frutos do mar:.....

Carne:.....frango.....fígado.....

Nos últimos 3 dias consumiu algum desses alimentos?.....Qual?.....

Procedência do pescado/frutos do mar.....

Consumo de água: rede (torneira) ( ) nascente ( ) poço ( ) poço artesiano ( )

Consumo diário: Chá:...../dia Café:...../dia Suco industrializado:...../dia

Leite (e derivados):...../dia

Consome verduras plantadas em casa? S ( ) N ( ) Quais?.....

Concome frutas plantadas em casa? S ( ) N ( ) Quais?.....

Tabagismo:

Tabagismo atual S ( ) N ( ) Maços/dia..... Fuma há quantos anos.....

Tabagismo anterior S ( ) N ( ) Maços/dia..... Fumou durante quantos anos....

Parou há quantos anos? .....Início do hábito:...../anos

Anos/maço:.....

Consumo de álcool: Atual: S ( ) N ( )

Destilado: doses/dia..... Há quantos anos:.....

Vinho: doses/dia..... Há quantos anos.....

Cerveja: garrafa/dia..... Há quantos anos:.....

Anterior : S ( ) N ( )

Destilado doses/dia..... Por quantos anos:.....

Vinho; doses/dia..... Por quantos anos:.....

Cerveja: garrafa/dia..... Por quantos anos:.....

Parou há quantos anos?..... Iniciou o hábito com que idade?.....

Dados sobre a saúde:

Tem algum problema de saúde? S ( ) N ( ) Qual?.....

Há quanto tempo?.....

Consome suplementos minerais (cálcio, fósforo, outros)? Vitaminas?

Quais?.....

Toma algum medicamento? S ( ) N ( ) Qual?.....

É diabético? S ( ) N ( )

Algum familiar morreu de câncer? S ( ) N ( ) Tipo? Pele ( ) pulmão ( ) outro ( )

Outros:

Usa tintura no cabelo? S ( ) N ( )

Observações do entrevistador:.....

Entrevistador.....