

**AVALIAÇÃO DA DISPERSÃO DE ARSÊNIO POR POÇOS
CONTAMINADOS NO NORTE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO,
BRASIL**

BRUNO DE SOUZA RAMOS

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
MARÇO – 2019**

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pelo au

R175

Ramos, Bruno de Souza.

AVALIAÇÃO DA DISPERSÃO DE ARSÊNIO POR POÇOS CONTAMINADOS NO NORTE

DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO / Bruno de Souza Ramos. - Campos dos Goytacazes,
RJ, 2019.

78 f. : il.

Bibliografia: 56 - 62; 66 - 78.

Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais) - Universidade Estadual do
Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Biociências e Biotecnologia, 2019.

CDD - 577

AVALIAÇÃO DA DISPERSÃO DE ARSÊNIO POR POÇOS
CONTAMINADOS NO NORTE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO,
BRASIL

BRUNO DE SOUZA RAMOS

Dissertação apresentada ao Centro de
Biotecnologia e Biociências da
Universidade Estadual do Norte
Fluminense, como parte das exigências
para a obtenção do título de Mestre em
Ecologia e Recursos Naturais.

Orientadora: Prof^a Dr^a Cristina Maria Magalhães de Souza
Coorientadora: Dr^a Annaliza Carvalho Meneguelli de Souza

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
MARÇO – 2019

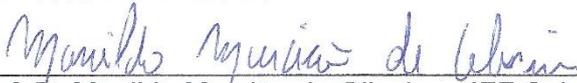
AVALIAÇÃO DA DISPERSÃO DE ARSÊNIO POR POÇOS
CONTAMINADOS NO NORTE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO,
BRASIL

BRUNO DE SOUZA RAMOS

Dissertação apresentada ao Centro de
Biotecnologia e Biotecnologia da
Universidade Estadual do Norte
Fluminense, como parte das exigências
para a obtenção do título de Mestre em
Ecologia e Recursos Naturais.

Aprovado em: 29/03/2019

Comissão Examinadora:



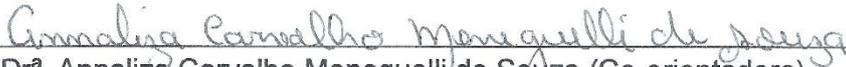
Prof. Dr. Manildo Marcião de Oliveira – IFF Cabo Frio (Titular Externo)



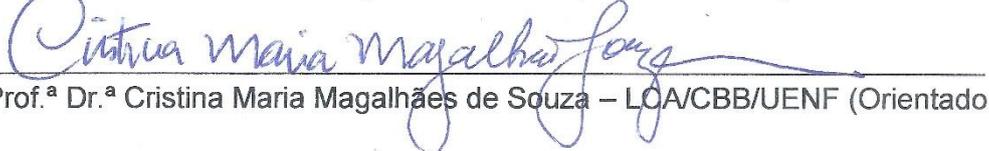
Dr. Marcelo Gomes de Almeida – LCA/CBB/UENF (Titular Interno)



Prof. Dr. Carlos Eduardo Veiga de Carvalho – LCA/CBB/UENF (Titular Interno)



Dr.^a. Annaliza Carvalho Meneguelli de Souza (Co-orientadora)



Prof.^a Dr.^a Cristina Maria Magalhães de Souza – LCA/CBB/UENF (Orientadora)

“Ninguém é tão grande que não possa aprender, nem tão pequeno que não possa ensinar”.

- **Esopo**

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Jorge Barreto Ramos e Janete Crespo de Souza Ramos, por sempre estarem presentes na minha vida. Por todo amor e carinho e por nunca medirem esforços para que eu pudesse alcançar os meus sonhos.

Agradeço a Prof.^a Cristina Maria Magalhães de Souza pela orientação, pelo partilhar do saber e pelas oportunidades dadas que serei grato o resto da vida. Muito obrigado, mais uma vez.

Agradeço a Dr.^a Annaliza Carvalho Meneguelli de Souza pela coorientação e por toda a ajuda que foi de fundamental importância para o andamento desta pesquisa.

Agradeço a UENF, ao Programa de Pós Graduação e Ecologia e Recursos Naturais e ao Laboratório de Ciências Ambientais, por toda a estrutura oferecida, por todo o suporte e pelas portas abertas. Agradecimento especial ao Dr Marcelo Almeida e ao técnico Diogo Quitete por me sanarem todas as dúvidas quanto a preparação das amostras.

Agradeço aos amigos do Laboratório de Ciências Ambientais, por estarem comigo por todo este percurso, tornando o trabalho mais prazeroso.

Agradeço ao Inácio, por toda a ajuda e ensinamento que sempre, de bom grado, me ofereceu. Serei sempre grato por seus ensinamentos fora e dentro do ambiente acadêmico.

Agradeço a FAPERJ, a CAPES e ao CNPq pelo financiamento dessa pesquisa e pela concessão da bolsa com a qual me dediquei exclusivamente ao mestrado.

No mais, a todas as pessoas que eu amo e me ajudaram de alguma forma nestes dois anos.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE MATERIAL SUPLEMENTAR.....	XII
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT	XIV
ESTE ESTUDO	XV

1. Introdução Geral	16
1.1. Características químicas do arsênio e fontes no ambiente.....	17
1.2. Arsênio nos compartimentos ambientais.....	19
1.3. Toxicologia do arsênio.....	22
1.4. Legislação	26
1.4.1 Água de consumo	26
1.4.2 Irrigação e criação.....	26
1.4.3 Solo.....	27
1.4.4 Alimentação	28
1.5. Estudos de caso.....	30
1.6. São João da Barra.....	31

Artigo

1. Introdução	36
2. Materiais e Métodos	38
2.1. Área de Estudo	38
2.2. Amostragem e Pré-tratamento das Amostras	40
2.2.1 Água.....	40
2.2.2 Solo	40
2.2.3 Hortaliças.....	40
2.2.4 Frango.....	41
2.3. Solubilização e determinação do arsênio.....	41
2.3.1 Água.....	42
2.3.2 Solo	42
2.3.3 Hortaliças.....	42
2.3.4 Frango.....	43
2.4. Controle de Qualidade Analítica.....	43
2.5. Análises Estatísticas.....	43
3. Resultados e Discussão	44
4. Conclusão	55
5. Agradecimentos	56
6. Referências Bibliográficas	56
7. Material Suplementar	63
2. Considerações Finais	65
3. Referências Bibliográficas.....	66

LISTA DE ABREVIATURAS

Al – Alumínio

ANA – Agência Nacional de Águas

ANOVA – Análise de Variância

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

As – Arsênio

As₂O₃ – Trióxido de As

As₂S₃ – Ouro pigmento

As₄S₄ – Realgar

AsH₃ – Arsina

AsO₃³⁻ – Arsenito

AsO₄³⁻ – Arsenato

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry

Au – Ouro

C₆H₈O₆ – Ácido Ascórbico

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CCA – Centro de Calidad Ambiental - México

CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment

CEC – The Commission of the European Communities

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Co – Cobalto

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais

Cu – Cobre

DMA – Ácido Dimetilarsínico

EC – European Commission

EFSA – European Food Safety Authority

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EROs – Espécies Reativas de Oxigênio

FAO – Food and Agriculture Organization

FAPERJ – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro

FDA – United States Food And Drug Administration.

Fe – Ferro

FeAs₂ – Loellingita

FeAsS – Arsenopirita

HCl – Ácido Clorídrico

HNO₃ – Ácido Nítrico

IARC– International Agency for Research on Cancer

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICP-AES – Espectrômetro de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente

ICP-OES – Espectrômetro de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente

LCA – Laboratório de Ciências Ambientais

KI – Iodeto de Potássio

MAD – Mediana dos Desvios Absolutos

MINAM – Ministerio del Ambiente - Peru

MMA – Ministério do meio ambiente

MMTA – Minor Metal Trade Association

Mn – Manganês

MPS – Material Particulado em Suspensão

NaBH₄ – Borohidreto de Sódio

NaOH – Hidróxido de de Sódio

OECD – The Organisation For Economic Co-Operation And Development

Pb – Chumbo

PO₄³⁻ – Fosfato

PS – Peso Seco

Pt – Platina

PU – Peso Úmido

TULAS – Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria del Ecuador

UENF – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

UNESP – Universidade Estadual Paulista

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

USEPA – United States Environmental Protection Agency

VGA – Vapor Generation Accessory

VI – Valor de Intervenção

VP – Valor de Prevenção

VP – Valor máximo Permitido

VRQ – Valor de Referência de Qualidade

WHO – World Health Organization

Zn – Zinco

LISTA DE TABELAS

Introdução Geral

Tabela 1: Limites máximos de As ($\mu\text{g L}^{-1}$) em águas de irrigação e dessedentação de animais em outros países.....	15
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

Artigo

Tabela 1. Concentração de As na água subterrânea, no solo (peso úmido) e nas hortaliças (peso úmido) das áreas estudadas.....	35
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

LISTA DE FIGURAS

Artigo

Figura 1. Figura 1 – Mapa da área de estudo indicando os locais de coleta....**27**

Figura 2. Razões entre as concentrações de arsênio mensuradas em diferentes compartimentos ambientais para ambos os locais de estudo.....**38**

Figura 3. Concentrações de arsênio nos tecidos vegetais (peso úmido). Os dados de diferentes áreas e diferentes vegetais foram agrupados. Os valores representados acima de cada boxplot indicam mediana \pm mad (mediana dos desvios absolutos). Letras minúsculas diferentes identificam diferença estatística de medianas.....**41**

Figura 4. Concentração de arsênio em peso úmido nos tecidos do frango. Os valores representados acima de cada boxplot indicam mediana \pm mad (mediana dos desvios absolutos). LD = 0,009 mg kg⁻¹.....**42**

LISTA DE MATERIAL SUPLEMENTAR

Artigo

Material Suplementar 1. Concentração de arsênio (mg kg^{-1}) nas diferentes áreas e estações de coleta.....**99**

Material Suplementar 2 Razões entre as concentrações de arsênio nos diferentes compartimentos ambientais e espécies.....11

RESUMO

Este estudo avaliou a dispersão de arsênio (As) devido a utilização de água subterrânea contaminada para irrigação de hortaliças e dessedentação de frangos em duas hortas, uma rural e a outra urbana. Essa dispersão foi avaliada através da concentração de As total e das razões das concentrações de As total entre os compartimentos ambientais avaliados. Amostras de água subterrânea, de solo, de hortaliças e de frangos foram coletadas e triadas para a determinação de As (ICP-OES e ICP-AES). concentrações de As os solos e os vegetais entre as duas áreas de estudo e entre as épocas de coleta. As concentrações de As na água subterrânea da horta urbana e da rural ficaram acima do limite permitido pela legislação ($0,054 \pm 0,007$ e $0,021 \pm 0,004$ mg L⁻¹, respectivamente), enquanto que as concentrações no solo para os mesmos locais se encontraram abaixo do limite permitido ($1,071 \pm 0,538$ e $0,870 \pm 0,559$ mg kg⁻¹). As amostras de hortaliças ficaram dentro do permitido pela legislação, com exceção da berinjela ($0,114 \pm 0,031$ mg kg⁻¹) na horta urbana e da folha do aipim ($0,340 \pm 0,374$ mg kg⁻¹) na horta rural. Como tendência geral, as raízes acumularam mais As em relação aos frutos e folhas. Com exceção do músculo, todos os demais tecidos dos frangos analisados ficaram acima de 1 mg kg⁻¹, limite máximo permitido. As razões de concentração de As total entre os compartimentos ambientais avaliados indicam que a irrigação atua como fonte pontual de As para o ambiente, que o solo atua como acumulador de As e a raiz atua como uma barreira para a translocação de As para a parte aérea das hortaliças. Valores superiores de razões de transferência para as hortaliças em comparação a outros estudos e as concentrações nos órgãos dos frangos destacam a importância de investigações mais profundas quanto ao risco exposto à população local.

Palavras Chave: arsênio, contaminação, solo, água, vegetais.

ABSTRACT

This study evaluated the dispersion of arsenic (As) owing to the use of contaminated groundwater for irrigation of vegetables and quench thirst of broilers in two gardens, one rural and the other urban. Total Arsenic dispersion was evaluated by the total concentration of As and its concentration ratios among the evaluated environmental compartments. Groundwater, soil, vegetable (ICP-AES) and broiler (ICP-OES) samples were collected and screened for As determination. There was no difference ($p > 0.05$) between the concentrations of As of the two gardens analyzed. Concentrations of As in groundwater of urban and rural gardens were above the limit allowed by legislation (0.054 ± 0.007 and 0.021 ± 0.004 mg L⁻¹, respectively), whereas in soil, for the same sites, As concentrations were below the allowed limit (1.071 ± 0.538 and 0.870 ± 0.559 mg kg⁻¹, respectively). Vegetable samples were within the limits allowed by the legislation, with the exception of eggplant (0.114 ± 0.031 mg kg⁻¹) in the urban garden and the leaf of the cassava (0.340 ± 0.374 mg kg⁻¹) in the rural garden. As a general trend, roots accumulated more As compared to fruits and leaves. With the exception of the muscle, all the other tissues of the analyzed broilers were above 1 mg kg⁻¹, maximum limit allowed. Total As concentration ratios of environmental compartments indicate that (1) irrigation acts as a point source of As for the environment; (2) that the soil acts as an accumulation compartment of As and (3) the root acts as a translocation barrier of As, to the aerial part of vegetables. High values of transfer ratios for vegetables compared to other studies and chicken organs concentrations highlight the importance of more in-depth investigations of the risk exposed to the local population.

Keywords: arsenic, contamination, soil, water, vegetables.

ESTE ESTUDO

Essa dissertação é composta de (1) uma introdução geral, onde são abordados aspectos importantes a respeito da contaminação por As, assim como a legislação associada a este elemento, e uma caracterização do município estudado e (2) um artigo científico, que contém os resultados desse trabalho.

1. Introdução Geral

O arsênio (As) é um ametal amplamente distribuído no ambiente, sendo tóxico para o organismo humano até mesmo em baixas concentrações (EFSA, 2009). A ingestão de água e alimentos contaminados é a principal fonte de exposição ao As para o homem e pode ter origem tanto em processos naturais quanto antrópicos (Nriagu *et al.*, 2007). O conhecimento sobre a concentração do As nas fontes alimentares é fundamental para se calcular riscos à saúde humana e o estabelecimento de teores máximos seguros realizado por autoridades sanitárias é essencial para a manutenção da qualidade e saúde relacionada a essas fontes (CEC, 2001).

As maiores concentrações de As são geralmente encontradas nas águas subterrâneas (Schaefer *et al.*, 2017). Este fato é preocupante, pois esta é a principal fonte de água em muitas regiões. Além de ser usada para o consumo humano, a água subterrânea pode ser utilizada para outros fins, como irrigação e dessedentação de animais. A irrigação se destaca como um dos principais agentes de acumulação do As no solo (Nriagu *et al.*, 2007). A partir desta acumulação, os vegetais e animais presentes no ambiente são expostos ao As e bioacumulam este elemento nos seus tecidos, comprometendo a saúde dos seus consumidores ((Dionisio *et al.*, 2011).

No Brasil poucos estudos avaliaram a presença do As na água subterrânea, com poucos registros no sudeste (Campos *et al.*, 2002; Borba *et al.*, 2004, Mirlean *et al.*, 2014, Meneguelli-Souza, 2018). Não há registro de estudos que avaliem a dispersão do As a partir do uso de água subterrânea para a irrigação, deixando uma significativa lacuna na literatura, visto a toxicidade do As. A alta toxicidade de As e a pouca informação sobre comportamento deste elemento nos solos tropicais gera a necessidade de estudos que possam auxiliar na predição de riscos e na mitigação de áreas contaminadas com arsênio (Campos, 2013).

A planície costeira onde está situado o município de São João da Barra apresenta importantes reservas de água subterrânea em suas bacias sedimentares (Costa *et al.*, 2011). Esta região é semelhante as áreas asiáticas de grande contaminação de As se levada em conta a sua geomorfologia e suas

características geológicas e hidrogeológicas (Mirlean *et al.*, 2014). Essa semelhança com uma área considerada relevante de estudo a nível global demonstra a necessidade de uma melhor compreensão dos processos físicos, químicos e biológicos que regem a disponibilidade do As para a região.

Neste contexto, foi realizado um estudo para verificar grau de dispersão do As no ambiente a partir da água de irrigação no município de São João da Barra - RJ, visando avaliar a mobilidade do As nos compartimentos ambientais (solo, vegetais e frangos) e a segurança alimentar dos moradores locais. Além disto, o estudo visa colaborar para o preenchimento da lacuna existente nos estudos sobre o As no Brasil.

1.1 Características químicas do arsênio e fontes no ambiente

O As é classificado como um ametal sólido quebradiço, cinza, cristalino, tem número atômico 33 e possui três formas alotrópicas: cinza (mais comum), preto e amarelo (menos comum). É um elemento amplamente distribuído na natureza, com uma concentração de aproximadamente $3,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ na crosta terrestre (Cox, 1995; ATSDR, 2007). Supõe-se que foi isolado pela primeira vez em 1250 pelo cientista Alberto Magno (UNESP, 2018). Ocorre no grupo 15 da tabela periódica, junto com o nitrogênio e o fósforo. Consequentemente, possui propriedades similares a estes dois elementos (EFSA 2009).

O As pode ocorrer naturalmente em todos os compartimentos do ambiente (EFSA 2009), existindo em mais de 245 minerais (Cox, 1995). Apenas uma pequena parte do As encontrado na natureza está na sua forma elementar, sendo geralmente encontrado combinado com outros elementos como oxigênio, enxofre e cloro (O'Day, 2006; ATSDR, 2007). As áreas de ocorrência natural de minérios de ferro, prata, chumbo, cobre, níquel, antimônio e cobalto são áreas que os minerais que contém As são mais abundantes (WHO, 2001). A arsenopirita (FeAsS) é a forma mineral mais comum contendo As, seguida do ouro pigmento (As_2S_3), realgar (As_4S_4) e da loellingita (FeAs_2) (WHO, 2001).

A presença das formas gasosas do As geralmente é negligenciada devido à sua baixa presença no ambiente e a baixa solubilidade em água. O As é

majoritariamente liberado na atmosfera como trióxido de As (inorgânico), mas também pode ser encontrado em formas gasosas orgânicas, como o gás arsina. O gás arsina (AsH_3) é a forma mais reduzida do arsênio e se destaca pela sua extrema toxicidade. Estas espécies são liberadas à atmosfera por meio de ação de microorganismos, se oxidam em espécies não-voláteis e se depositam novamente na litosfera (ATSDR, 2007).

As fontes de As podem ser locais ou dispersas no ar e na água, com o As sendo transportado para grandes distâncias como partículas suspensas ou na sua forma gasosa (Nriagu *et al.*, 2007). O As pode ser proveniente tanto de atividades naturais quanto de atividades antropogênicas. As partículas produzidas pelas fundições de Pb, Au, Pt, Cu, Zn e Co representam uma importante fonte de As. Outras fontes de exposição incluem a manufatura de vidros, queima de combustíveis fósseis, esmaltes, tintas, tecidos e couros, produtos agrícolas como inseticidas, formicidas, herbicidas e preservativos de madeira (Hathaway *et al.*, 1991; Gontijo e Bittencourt, 2005). Atividades vulcânicas, intemperismo de rochas auríferas sulfetadas, depósitos minerais hidrotermais, queimadas naturais e spray marinho são as principais emissões naturais do As para o ambiente (Nriagu *et al.*, 2007).

China e Marrocos se destacam como os maiores produtores de trióxido de As (As_2O_3) do mundo, representando 88% da produção mundial. O Chile, Cazaquistão, Bélgica e Rússia também figuram entre os principais produtores mundiais. Estima-se que as reservas mundiais sejam aproximadamente 20 vezes superiores à produção anual (MMTA, 2019).

Apesar do Brasil não figurar na lista dos principais produtores de As, há relatos de áreas com importantes casos de contaminação oriundas de diferentes fontes. A área do Quadrilátero Ferrífero (Minas Gerais), se destaca como a principal em ocorrência de As no país. Essas altas concentrações de As são resultado da ocorrência natural deste elemento em depósitos auríferos sulfetados somada as atividades de mineração que perduraram por décadas na região (Borba *et al.*, 2004; Matschullat e Deschamps, 2007). A mineração também é responsável por altas concentrações de As no Vale do Ribeira (São Paulo e Paraná) e em Santana (Amapá) (Sakuma, 2004; de Figueiredo *et al.*, 2007). Já um estudo conduzido por Freire *et al.* (2015) em Rio Branco (Acre)

mostrou uma maior influência de fatores ocupacionais como responsável pela concentração de As no organismo dos moradores da área do estudo.

Scarpelli (2010) atentou a semelhança entre os sedimentos enriquecidos com As depositados às margens dos rios que drenam o Himalaia, região mundialmente conhecida pela contaminação com As, com os sedimentos dos Andes depositados às margens dos rios amazônicos. O gradiente de concentração de As encontrado na bacia amazônica reforça que esta região pode ser uma importante fonte de As na forma tóxica para a população.

1.2. Arsênio nos compartimentos ambientais

Em relação aos corpos hídricos, as principais fontes antropogênicas de de As ocorrem devido ao despejo de efluentes industriais, de mineração e lixiviação de solos contaminados por fertilizantes fosfatados (Chatterjee *et al.*, 1993; EFSA, 2009). Mesmo considerando uma população que ingira uma água livre de As, o uso de água contaminada para irrigação representa um risco de contaminação do solo e exposição da cadeia trófica por meio das plantas e animais que servirão de alimentos para os seres humanos (Bundschuh *et al.*, 2005; Datta *et al.* 2012). A ingestão de água contaminada, juntamente com o consumo de alimentos contaminados, se destaca como a principal via de exposição do organismo humano ao As (Loutfy *et al.*, 2006; Chung *et al.*, 2014).

A contaminação por meio dos alimentos está diretamente ligada aos níveis do elemento no solo e, principalmente, na água, aos quais esses alimentos estão expostos (Bundschuh *et al.*, 2005; Huq *et al.*, 2006; Komárek *et al.*, 2007; EFSA, 2009). Os animais consumidos por uma população podem ter uma exposição ao As através da ingestão de água e alimentos contaminados, e bioacumular este elemento nos seus tecidos (Dionisio *et al.*, 2011).

A forma mais estável e mais comum do As em condições ambientais oxidantes se encontra no estado de oxidação +5. Conseqüentemente, a maioria do As encontrado nos organismos também ocorre neste estado de oxidação (ex.: arsenato, dimetilarsenato, arsenoaçúcares). Em ambientes redutores, o As pode estar no estado de oxidação +3 ou -3. O principal representante deste estado de

oxidação é o arsenito (AsO_3^{3-}) (EFSA 2009; WHO, 2001). Em um ambiente oxidado, o arsenato (AsO_4^{3-}) se assemelha fortemente ao fosfato (PO_4^{3-}). Essa semelhança leva a uma competição por sítios de absorção, o que pode causar efeitos adversos em grande parte dos organismos vivos (Cox, 1995; O'Day, 2006).

Fatores como pH, potencial redox, matéria orgânica, disponibilidade de óxidos de Fe e Al e área superficial podem influenciar a disponibilidade de As no ambiente (Azam *et al.*, 2016). O AsO_4^{3-} predomina no meio em condições aeróbias, sendo adsorvido por oxihidróxidos de Fe, Al e Mn em pH menor que 8,5 levando a redução da sua mobilidade (Altas *et al.*, 2011). Em ambiente redutor o AsO_3^{3-} predomina, sendo mais solúvel que o AsO_4^{3-} devido a sua capacidade de dessorção dos oxihidróxidos de Fe, Al e Mn (Waychunas *et al.*, 1993; Yamaguchi *et al.*, 2011). Os processos de adsorção, dessorção e precipitação regulam a mobilização do As no meio, sendo os minerais os principais suportes geoquímicos que esse elemento se associa (Smedley e Kinniburgh, 2002; Bauer e Blodau, 2006).

Na água subterrânea são encontradas as maiores concentrações de As (Schaefer *et al.*, 2017). A água subterrânea é propensa a conter níveis mais elevados de As dissolvido do que a água superficial, o que ocorre pela menor disponibilidade de material particulado em suspensão (MPS), pelo intemperismo das rochas e pelo processo natural de filtração da água de percolação nas várias camadas do perfil do solo (Francis e White 1987; ATSDR, 2007).

Uma das principais fontes de As para o solo é o uso de irrigação constante com água contendo este elemento. Solos ricos em minerais argilosos, que possuem partículas menores e com maior área superficial, tem maior capacidade de adsorver As (Nriagu *et al.*, 2007). A especiação e mobilidade do As no solo é altamente influenciada por processos de oxidação e redução. As formas químicas de As se adsorvem principalmente em (hidro)óxidos de Fe e Al presentes no solo, com o arsenato sendo adsorvido mais fortemente (Takahashi *et al.*, 2004).

Uma concentração média de As de $5,2 \text{ mg kg}^{-1}$ foi encontrado nos latossolos brasileiros, tipo de solo mais comum no país (Campos *et al.*, 2007). O

aumento do pH no solo pode levar a uma redução da adsorção do As nos óxidos de Fe e Al pela competição da OH⁻ pelos sítios de ligação (Kader *et al.*, 2016). Abaixo de pH 8,5 a adsorção do As aos oxihidróxidos é alta e, já em pH maior do que 6, o arsenito se adsorve mais fortemente aos minerais em relação ao arsenato (Herbel e Fendorf, 2006; Altas *et al.*, 2011).

Condições redutoras podem levar a precipitação de minerais sulfetados contendo As. Assim, espera-se encontrar baixo teor do As quando há um alto teor de sulfeto livre (Moore *et al.*, 1988; Nriagu *et al.*, 2007). Solos com alta concentração de sulfetos em condições redutoras (pântanos, por exemplo) tendem a apresentar maiores concentrações de As (Smedley e Kinniburgh, 2002). As atividades mineradoras e a utilização de insumos agrícolas podem aumentar a concentração de As a níveis críticos no solo (Smedley e Kinniburgh, 2002).

A fração lábil do As presente no solo se encontra disponível para as plantas, contribuindo para o acúmulo de As nas partes comestíveis, expondo o As à ingestão humana (Joseph *et al.*, 2015). É difícil prever a biodisponibilidade do As no solo visto que ela depende de fatores como a hidrogeologia e geoquímica do solo, clima, altura da zona saturada do solo e sua flutuação, entre outros (Nriagu *et al.*, 2007; Uddh-Soderberg *et al.*, 2015).

Nos vegetais, os maiores valores de concentração de As são geralmente encontrados nas raízes que atuam como acumuladoras de arsênio (Huq *et al.*, 2006; Khan *et al.*, 2010; Joseph *et al.*, 2015). Após a entrada do As no ambiente intracelular dos vegetais, o arsenato é rapidamente convertido em arsenito, o que causa um estresse oxidativo nas células (FAO, 2006). No cenário mundial, destaca-se a contaminação de As em plantios de arroz na região do sudeste asiático. Dentre outros motivos, esta contaminação se dá pois, ao contrário da maioria dos cultivos, o arroz é cultivado em regiões alagadas, ou seja, os sítios de absorção de nutrientes e sais minerais se encontram sob condições anóxicas (EFSA, 2009).

Em relação a animais utilizados para o consumo humano, o efeito da contaminação crônica por As ainda não é totalmente claro nos frangos (Ghosh *et al.*, 2012). É conhecido que os órgãos apresentam normalmente uma

quantidade maior de contaminante em relação aos músculos, sobretudo a pele e o fígado (Ghosh *et al.*, 2012; Islam *et al.*, 2013; Caldas *et al.*, 2016; Hu *et al.*, 2017). Por muitos anos, estimulantes organoarsênicos foram utilizados em criadouros de frango devido as suas funções antibióticas, de auxílio no desenvolvimento e de melhorar a coloração da carne. Apesar da baixa toxicidade, estes estimulantes podem ser metabolizados em As inorgânico, criando um risco de exposição humana (Dionisio *et al.*, 2011, Nachman *et al.*, 2013).

Ghosh *et al.* (2012) e Nachman *et al.* (2013) verificaram uma correlação direta entre a concentração de As nos frangos e a concentração na água que estes animais consomem, assim como nos alimentos que estes animais ingerem, evidenciando a entrada de As nessa cadeia trófica.

Os bovinos também são expostos e acumulam o As em seus tecidos. Datta *et al.* (2012) analisaram bovinos de Bengala Ocidental na Índia, uma área cujo solo apresenta altos níveis de As, e concluíram que a principal fonte desse elemento para os animais provinha da alimentação de vegetais nativos contaminados.

O ambiente aquático favorece o acúmulo de As principalmente em algas e invertebrados (exoesqueleto). Os peixes detritívoros são mais expostos ao As dado seu hábito alimentar, com o As majoritariamente acumulado no fígado (EFSA, 2009). As fontes do As para os oceanos são difusas e o As dissolvido neste ambiente pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação, tanto em formas inorgânicas, como arsenatos e arsenitos, como em formas orgânicas, como os ácidos monometilarsônico e dimetilarsínico (Sakuma, 2004). Os peixes marinhos e frutos do mar tem papel de destaque na acumulação do As, apesar deste estar principalmente na forma de arsenobetaína, uma forma orgânica de baixa toxicidade (EFSA, 2009).

1.3 Toxicologia do arsênio

O As é um elemento muito conhecido por sua toxicidade, sendo usado como veneno desde a antiguidade. O As ocorre nas formas orgânicas e inorgânicas, sendo as formas inorgânicas mais abundantes e mais tóxicas em

comparação ao arsênio orgânico. As formas inorgânicas mais comuns no ambiente são o arsenito (AsO_3^{3-}) e o arsenato (AsO_4^{3-}), sendo o primeiro 60 vezes mais tóxico que o segundo (Mabuchi *et al.* 1980; ATSDR, 2007; EFSA, 2009).

Segundo a Agência Norte-Americana para o Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças (ATSDR, 2013), os As está na primeira posição da lista de substâncias mais perigosas ao ambiente há mais de vinte anos. Por ser um elemento não essencial aos seres humanos, até mesmo baixas concentrações de As já acarretam algum tipo de dano ao organismo (Liebscher e Smith, 1968). As formas inorgânicas do As, geralmente representadas pelo arsenato (AsO_4^{3-}) e arsenito (AsO_3^{3-}) são 100 vezes mais tóxicas em comparação às espécies metiladas deste elemento (Kitchin, 2001; Ratnaike, 2003).

Os compostos de As inorgânico foram classificados no grupo 1 (carcinogênico aos humanos) da IARC (Agência Internacional de Pesquisa em Câncer; IARC, 2012). Os compostos de As orgânico ocorrem geralmente em concentrações-traço no ambiente. Dentre os compostos orgânicos, podemos destacar o metilarsenato e o dimetilarsenato, principais metabólitos de As no organismo humano. Arsenobetaína, arsenoaçúcares e arsenolípídeos são as formas orgânicas menos tóxicas encontradas no ambiente e geralmente estão associados à vida marinha (O'day, 2006; EFSA, 2009). Apesar de serem menos abordadas quanto a toxicidade, a razão entre o metilarsenato e o dimetilarsenato é conhecido por ser um indicador do risco de câncer, sendo a maior presença do primeiro relacionada a um maior risco de desenvolvimento de câncer (Yu *et al.*, 2000).

A toxicidade do As está relacionada a sua alta capacidade de distribuição para vários órgãos do corpo e, também, pela facilidade de atravessar a barreira placentária. O As inorgânico apresenta meia vida de aproximadamente 10 horas e 50-80% de um consumo agudo é excretado em até três dias pelo corpo. O maior sítio de absorção se encontra no intestino delgado e sua distribuição generalizada está associada à sua capacidade de dispersão através de proteínas plasmáticas (Gonzalez, 1997; EFSA, 2009).

Concentrações agudas de As no organismo podem acarretar em um estresse oxidativo, que se caracteriza quando ocorre um aumento na concentração de espécies reativas de oxigênio (EROs) no ambiente intracelular (Kitchin, 2001). Essas EROs causam, além de vários outros problemas de saúde, certos tipos de câncer, já que expõem o material genético à ação de agentes externos. Dentre os tipos de câncer causados pelo As, se destaca o câncer de pele (Klaassen e Liu, 1997; Kitchin 2001; EFSA, 2009).

A intoxicação aguda por As inclui sintomas como vômitos, diarreia com sangramento intenso e dor abdominal. Seguidamente, surgem outros efeitos como dormência e formigamento das extremidades do corpo, câimbras, arritmias e isquemia cardíaca, podendo levar a morte. Não há uma estimativa precisa sobre a dose letal para exposições agudas, visto que geralmente não são disponíveis em casos de morte e dependem de muitos fatores, como idade, gênero, estado nutricional e polimorfismo genético (Ratnaike, 2003; Lindberg *et al.*, 2007; 2008, EFSA, 2009).

Benramdane *et al.* (1999) realizaram um estudo de caso com o intuito de determinar as concentrações e espécies de As em vários órgãos humanos após uma intoxicação aguda fatal causada por trióxido de arsênio (As_2O_3). Os resultados mostraram que, após a exposição, as maiores concentrações de As foram encontradas no fígado e nos rins, seguido pelo coração e músculo. A maior afinidade do As inorgânico com o fígado pode ser explicada pela afinidade do AsO_3^{3-} com os grupamentos tiol presente nas proteínas citosólicas hepáticas. A concentração de As no sangue foi de 7 a 350 vezes menor do que a concentração nos órgãos analisados. A espécie predominante em todos os órgãos foi o AsO_3^{3-} e, dentre as espécies metiladas, o ácido monometilarsônico foi predominante em relação ao ácido dimetilarsínico (DMA).

Os efeitos da exposição crônica são comumente observados na pele através de mudanças na pigmentação, lesões cutâneas, dureza e calosidades nas mãos e nos pés (hiperqueratose). Todos estes problemas podem ser precursores de câncer de pele (EFSA, 2009; WHO, 2017). Além do câncer de pele, a exposição prolongada ao As pode causar outros tipos de câncer, como o de bexiga e o de pulmão. Demais efeitos como problemas de desenvolvimento, problemas neurológicos, diabetes e problemas cardiovasculares também estão

associados a esse contaminante (WHO, 1983; EFSA, 2009). Azevedo *et al.* (2018) realizaram um estudo no município de Campos dos Goytacazes no qual avaliaram o risco associado a ingestão de As pelo consumo de carne bovina, fígado bovino, carne de frango e fígado de frango. Os resultados indicaram que o consumo destes alimentos contendo As incrementa os riscos de câncer de bexiga e de pulmão dos consumidores locais acima de 21 anos.

A Organização Mundial da Saúde define como arsenicose a condição clínica proveniente de uma exposição prolongada (6 meses ou mais) à teores de As acima do seguro e que geralmente ocasiona problemas na pele, com ou sem danos aos órgãos internos (WHO, 2003). A associação direta com problemas na pele se dá ao fato de a ação desse elemento estar associada à sua alta afinidade por grupamentos tiol. As proteínas que formam o cabelo, unhas e pele (queratina, principalmente) são ricas em grupamentos tiol (EFSA, 2009; Silva *et al.*, 2014). Estes grupamentos também estão presentes em grande quantidade em enzimas e proteínas. Ao se ligar a proteínas e enzimas, o As pode causar perda de função e, como consequência, alteração nos processos metabólicos. Além de ter afinidade com os grupamentos tiol o As, na forma química AsO_4^{3-} , também possui características físico-químicas similares com o fosfato (PO_4^{3-}). Devido à essas características, os compostos de As no ambiente intracelular humano podem substituir o fosfato em várias reações químicas, inclusive deplecionando a formação de ATP e consequente geração de energia na célula (Dixon, 1996).

O acúmulo de As nos tecidos queratinizados funciona como uma forma de excreção minoritária deste elemento do corpo e representa uma exposição mais prolongada. A excreção majoritária se dá pela urina, principalmente na forma de dimetilarsenato (60-70%), e indica níveis de exposição mais recentes (EFSA, 2009; Molin, 2015). No organismo humano ocorre a biotransformação dos compostos de As das formas mais tóxicas (inorgânicas) para as menos tóxicas (orgânicas), gerando intermediários reativos que ainda precisam ser melhor esclarecidos pela literatura (Molin, 2015). A eficiência da metilação pode ser afetada por fatores como idade, gênero, nutrição, entre outros aspectos e pode ser avaliada pelo tempo de retenção do As no organismo e pela razão do As excretado em função do As ingerido (Vahter, 1999).

1.4 Legislação

1.4.1 Água de consumo

A partir de 1993, a Organização Mundial de Saúde (WHO) reduziu de 50 para 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ o limite máximo para As em água potável, baseado nos seus efeitos adversos à saúde humana (WHO, 2017). No Brasil, os padrões máximos de potabilidade são determinados pela Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011 e cujo limite máximo é de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Brasil, 2011). Entretanto, alguns países com elevadas concentrações basais de As como Bangladesh e Índia ainda mantêm o limite máximo de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Rahman *et al.*, 2015).

Atualmente, há uma tendência da WHO no sentido de diminuir de 10 para 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ o limite máximo de As considerado seguro para a potabilidade humana. Entretanto, os métodos de extração e determinação do As utilizados nos tratamentos convencionais não são eficientes a ponto de obter concentrações finais tão baixas (WHO, 2017).

A Resolução CONAMA Nº 420/2009 dispõe sobre valores orientadores quanto à presença de substâncias químicas e estabelece também como 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ o valor de investigação de As em águas subterrâneas. O valor de investigação (VI) é tido como a concentração de determinada substância na qual, excedendo este valor, pode acarretar riscos diretos ou indiretos à saúde humana, necessitando uma intervenção no que tange ao uso desta água (CONAMA, 2009).

1.4.2 Irrigação e criação

Atualmente, muitos países estabelecem limites diferentes dependendo do destino da água utilizada no campo, e estes limites variam muito entre si (Tab. 1). No Brasil, O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA nº 357/2005 – delimita os valores máximos de As para corpos superficiais e determina os seus possíveis usos de acordo com a sua classificação. Para a irrigação de vegetais e aquicultura, o valor máximo permitido (VMP) de As é 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ e para consumo animal, irrigação de árvores, cereais e forragem, o limite de As sobe para 33 $\mu\text{g L}^{-1}$ (CONAMA, 2005). Já a resolução CONAMA Nº 396/2008, trata

exclusivamente sobre o enquadramento de água subterrâneas. Neste caso, o VMP para a irrigação não é explicitada e o VMP para a dessedentação de animais é de 200 µg L⁻¹ (CONAMA, 2008).

Tabela 1 -Limites máximos de As (µg L⁻¹) em águas de irrigação e dessedentação de animais em outros países.

	Irrigação	Criação de animais	Referência
FAO (Nações Unidas)	100	200	Ayers e Westcost, 1994
Brasil	10	33/200	CONAMA 357 (2005) / CONAMA 386 (2008)
México	100	200	CCA, 1989
Equador	100	200	TULAS, 2003
Peru	100	200	MINAM, 2015
Argentina	100	500	LEY 24.051, 1992
Canadá	100	25	CCME, 1999

1.4.3 Solo

No Brasil, a resolução CONAMA Nº 420/2009 (CONAMA, 2009) dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de As e outras substâncias químicas. Esta resolução, estabelece valores de referência de qualidade (VRQ), valores de prevenção (VP) e valores de investigação (VI). O VRQ é a concentração que define a qualidade natural do solo, com cada estado da União sendo responsável por estabelecer esse limite, visto a heterogeneidade nacional dos solos. O VP é a concentração que, acima desse limite, o solo talvez não seja capaz de sustentar as suas funções principais e efeitos prejudiciais ao ambiente possam ser vistos. O VI, que também contempla as águas subterrâneas, é tido como a concentração de determinada substância na qual, excedendo este valor, pode acarretar riscos diretos ou indiretos à saúde humana, necessitando intervenção no uso da matriz contaminada (CONAMA, 2009). O VP nacional determinado na resolução é 15 mg kg⁻¹. No tocante aos VI, este é separado de acordo com a sua utilização. O

VI é 35 mg kg⁻¹ para solos agrícolas, 55 mg kg⁻¹ para solos residenciais e 150 mg kg⁻¹ para solos industriais.

Uma vez que a concentração de As no solo esteja abaixo do VRQ estabelecido pelo estado em que se encontra (classe 1), nenhuma ação é requerida no local. Solos que apresentam concentração de As maior que o VRQ estabelecido e menor ou igual ao VP (classe 2), podem requerer uma avaliação do órgão ambiental, não envolvendo necessariamente investigação. Solos com valores de concentração de As entre o VP e o VI estabelecido para o seu tipo de uso (classe 3) requerem identificação da fonte, avaliação da ocorrência natural, controle das fontes de contaminação e monitoramento da qualidade do solo e da água subterrânea. Já solos com concentração de As acima do VI estabelecido para o seu tipo de uso, a área fica considerada imprópria e uma série de medidas devem ser tomadas de modo a eliminar ou amortizar o risco.

1.4.4 Alimentação

Não há um consenso internacional sobre o limite máximo permitido de As em alimentos e, em muitos países, não existe sequer legislação sobre o assunto. No caso do Brasil, para evitar que alimentos com altas concentrações de As cheguem até o consumidor final, a ANVISA (2013) estabelece valores máximos de concentração de As em alimentos. As quantidades máximas permitidas variam tanto em relação à origem quanto ao tipo do alimento em questão.

A Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO, 2015) determinou valores de referência para determinados tipos de alimentos. Para manteigas e outros óleos e gorduras comestíveis, o limite recomendado é de 0,1 mg kg⁻¹. Os limites recomendados para sais alimentícios e arroz polido são 0,2 e 0,5 mg kg⁻¹, respectivamente. A União Europeia recomenda apenas valores máximos para arroz e produtos baseados em arroz. Estes valores variam desde 0,1 mg kg⁻¹ para arroz destinado à alimentação infantil até 0,3 mg kg⁻¹ para bolos, biscoitos e waffles produzidos a base de arroz. Nos demais itens alimentares, cada país fica responsável por sua legislação (EC, 2015).

O Governo dos Estados Unidos não determina um limite federal de As para os alimentos em geral, tendo proposto em 2016 o limite máximo de 0,1 mg

kg⁻¹ para o arroz destinado à alimentação infantil (FDA, 2016). A legislação da China (China, 2013) abrange uma maior gama de tipos alimentícios, apesar de ainda ser menor que a brasileira. A legislação chinesa determina como 0,2 mg kg⁻¹ o maior valor de As inorgânico para todos os tipos de arroz. Para todos os tipos vegetais e de carne e seus subprodutos, o valor máximo de concentração permitida é de 0,5 mg kg⁻¹ de As total.

Nas hortaliças, as maiores concentrações são geralmente encontradas nas raízes, que atuam como acumuladores de arsênio (Huq *et al.*, 2006). Um estudo na Suécia conduzido por Bergqvist *et al.* (2014) encontrou, na raiz de um vegetal verde folhoso (alface), uma concentração mais de 20 vezes superior ao limite da legislação brasileira, que é de 0,3 mg kg⁻¹ (ANVISA, 2013). Os limites máximos de As na legislação brasileira são bem abrangentes em relação aos tipos vegetais e variam desde 0,1 mg kg⁻¹ (legumes em geral) até 0,8 mg kg⁻¹ (castanhas). Em geral, as concentrações de As variam consideravelmente para cada tipo de vegetal, tipo de solo e com a qualidade da água de irrigação (Bundschuh *et al.*, 2005).

As carnes em geral apresentam valores mais altos de As comparativamente aos vegetais. Um estudo realizado pela EFSA (2014) mostrou que este grupo alimentar apresenta as maiores concentrações de As inorgânico. Os limites máximos da legislação brasileira são: 0,5 mg kg⁻¹ (músculo e ovos) e 1 mg kg⁻¹ (vísceras e pescados) (ANVISA, 2013). Especificamente em relação ao frango, tipo animal mais consumido pelos brasileiros (OECD, 2016), os maiores valores de concentração são geralmente encontrados nos rins e no fígado, por serem órgãos de filtração e metabolização (Ghosh *et al.*, 2012; Caldas *et al.*, 2016). Como o As é bioacumulativo, os frangos criados em ambientes com exposição a elevadas concentrações deste elemento vão refletir essas altas concentrações nos seus tecidos. Estudos realizados em países com conhecida contaminação por As na água, como Bangladesh e Paquistão, mostram valores de concentração de As bem acima do que a legislação brasileira permite para cortes de frango (EFSA 2009; Ghosh *et al.*, 2012; Kazi *et al.*, 2013).

O Governo do Brasil determinou, através da portaria nº 31, de 29 de janeiro de 2002 (Brasil, 2002), o cancelamento dos registros de todos os

produtos formulados com princípios ativos à base de As na área de alimentos para animais, além da fabricação de produtos destinados à alimentação animal com finalidade de promover crescimento ou melhoramento de desempenho animal. Apesar disso, Caldas *et al.* (2016) verificaram concentrações de As em 3 de 4 marcas de ração ($0,79 \pm 0,49$; $1,03 \pm 0,56$ e $0,35 \pm 0,37$ mg kg⁻¹) e em 3 de 4 marcas de suplemento mineral ($0,79 \pm 0,49$; $1,03 \pm 0,56$ e $0,35 \pm 0,37$ mg kg⁻¹) para frango comercializadas em Campos dos Goytacazes, São Fidélis e São Francisco do Itabapoana, cidades localizadas no norte e noroeste do estado do Rio de Janeiro, o que pode expor os consumidores dos frangos produzidos na região ao As.

A União Europeia estabelece limites de As em matérias-primas para alimentação animal em um teor de 12% de umidade. Estes limites variam de 2 mg kg⁻¹ para matérias-primas em geral até 12 mg kg⁻¹ para matérias-primas de origem minerais (EC, 2002).

1.5 Estudos de caso

Os exemplos mais clássicos a nível mundial de dispersão de As por águas subterrâneas são os países do sul e sudeste asiático, como Bangladesh, Paquistão, Índia, Mianmar, Nepal, entre outros (Brammer e Ravenscroft, 2009). Estudos realizados na região mostraram que áreas com elevadas concentrações de As na água subterrânea também apresentaram altas concentrações de As no solo, nos vegetais e nos peixes (Das *et al.*, 2004; Arain *et al.*, 2009; Ghosh *et al.*, 2012).

Das *et al.* (2004) realizaram um estudo em 3 distritos de Bangladesh com conhecida contaminação de As em águas subterrâneas a fim de avaliar os índices de contaminação nesta água, no solo, nos vegetais e nos peixes. O valor médio de As na água subterrânea foi de 520 ± 210 µg L⁻¹, ou seja, cinquenta vezes maior do que o limite de potabilidade de 10 µg L⁻¹ determinado pela legislação brasileira (Brasil, 2011) e pela recomendação da WHO (WHO, 2017). A média de concentração nos solos irrigados com esta água subterrânea contaminada foi de $15,68 \pm 6,59$ mg kg⁻¹, valor trinta vezes superior ao valor encontrado na água dos poços. Nos vegetais, as maiores concentrações foram encontradas no arroz (0,04–0,27 mg kg⁻¹), no cocó (tipo de inhame do gênero

Colocasia) (0,09–3,99 mg kg⁻¹), na batata (0,07–1,36 mg kg⁻¹) e no espinafre da água (0,1–1,53 mg kg⁻¹). Nos peixes (*Ophicephalus punctatus*), a amplitude do intervalo de concentração foi de 0,02 a 0,04 mg kg⁻¹. Os autores também mostraram neste estudo que as áreas que tiveram as maiores concentrações de As na água subterrânea também apresentaram as concentrações mais elevadas de As no solo, nos vegetais e nos peixes.

O Paquistão é outro país onde há a ocorrência natural de As e muitos estudos vêm sendo realizados de modo a acompanhar os possíveis riscos associados à essa presença. Um destes estudos foi realizado por Arain *et al.* (2009) e, assim como o estudo de Das *et al.* (2004), mostrou que vegetais e peixes que se desenvolvem sob influência de uma água contendo maiores concentrações de As apresentam maiores valores de As nos seus tecidos em comparação àqueles cultivados em ambiente controle. Diferentemente do estudo conduzido por Das *et al.* (2004), o estudo de Arain *et al.* (2009) ocorreu em um ambiente com concentrações elevadas de As na água superficial. A principal fonte de contaminação da área de estudo é o lago Manchar, o maior lago de água doce do Paquistão. A média de concentração de As na água deste lago utilizada para irrigar o solo de cultivo dos vegetais foi de $97,5 \pm 28,5 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que a concentração de As em um poço próximo ao lago foi de $60,2 \pm 12,5 \text{ mg kg}^{-1}$. O teor de As no solo ($18,4 \text{ mg kg}^{-1}$) irrigado com a água do lago foi quase 7 vezes maior do que o solo da área controle ($2,7 \text{ mg kg}^{-1}$), com água de irrigação contendo $< 10 \mu\text{g L}^{-1}$ de As. Os vegetais irrigados com a água do lago Manchar apresentaram aproximadamente 3 vezes mais As do que aqueles da área controle, com maiores concentrações na hortelã-pimenta ($1,2 \pm 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$), coentro ($0,985 \pm 0,145 \text{ mg kg}^{-1}$) e espinafre ($0,90 \pm 0,18 \text{ mg kg}^{-1}$). As concentrações de As em peixes das espécies *Catla catla* e *Mystus seenghara* do lago Manchar foram de $3,31 \pm 0,289$ e $12,2 \pm 1,23 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente.

1.6 São João da Barra

São João da Barra é um município localizado na microrregião Norte Fluminense do estado do Rio de Janeiro com aproximadamente 35 mil habitantes, 455 km² de área da unidade territorial e Índice de Desenvolvimento Humano médio (0,671). O município apresenta o maior PIB *per capita* do Estado

e o nono maior do país, alcançado principalmente pelos royalties recebidos da extração de petróleo na Bacia de Campos iniciada em 1977 e, mais recentemente, pela instalação do Porto do Açú na região (IBGE, 2018). Apesar de um estudo realizado no ano 2000 declarar as terras do município inaptas a agricultura, os cultivos de abacaxi, mandioca, maxixe e quiabo destacam-se na região, além da pecuária (CPRM, 2000).

O domínio morfoestrutural da região onde está inserido o município de estudo é o domínio de terraços e planícies fluviais e/ou fluviomarinhas do Estado do Rio de Janeiro (CPRM, 2001). Os aquíferos presentes nesta região são intergranulares, associadas a rochas sedimentares (com acúmulo de água nos poros das rochas ou depósitos granulares) e com pH variando entre 6 e 7 (Silva, 2012). Isto contrasta com as características da maioria dos aquíferos do resto do Estado, que são fraturados, associados a rochas cristalinas (Martins *et al.*, 2006).

A planície costeira onde está situado o município é conhecida como Baixada Campista e apresenta importantes reservas de água subterrânea em suas bacias sedimentares (Costa *et al.*, 2011). Nesta planície está localizado o aquífero sedimentar com melhor oferta de água do Estado (Nascimento, 2012). O sistema aquífero sedimentar da Bacia de Campos dos Goytacazes, um dos aquíferos característicos da geologia regional, têm sua origem na deposição de sedimentos continentais e marinhos de idade Terciária e Quaternária (Ferrari *et al.*, 1981; Caetano, 2000).

Dois aquíferos estão presentes em São João da Barra, São Tomé II e Emborê (CPRM, 2001). O aquífero São Tomé II se encontra na parte mais setentrional e é um aquífero confinado, com sedimentação neogênica e não aflorante. É um sistema coberto por sedimentos quaternários e que apresenta arenitos avermelhados, o que pode levar a ocorrência de águas ferruginosas (Barreto *et al.*, 2000; Silva, 2012). O aquífero Emborê, assim como o São Tomé II, é um aquífero sedimentar confinado não aflorante e que se encontra na parte meridional do município. Contém arenitos com feldspatos, argilitos impuros e argila orgânica (Barreto *et al.*, 2000) de possível idade terciária. As águas apresentam boa qualidade (Silva, 2012).

A irrigação desempenha um papel primordial na agricultura da região, visto que 98% dos produtores utilizam essa técnica em suas lavouras. Aproximadamente 90% destes que utilizam sistema de irrigação o fazem por meio de poços tubulares rasos (<6 metros de profundidade), acoplados a bombas de vácuo para a ascensão da água (Fontes, 2014). Além da utilização para a irrigação, as águas subterrâneas da região também são bastante utilizadas pela população dessas áreas para a dessedentação de animais, principalmente frangos. Essa utilização se mostra uma alternativa vantajosa tanto economicamente quanto pela sua disponibilidade durante todo o ano (Borba *et al.*, 2004).

Artigo

Avaliação da dispersão de arsênio por poços contaminados no norte do estado do Rio de Janeiro, Brasil

Avaliação da dispersão de arsênio por poços contaminados no norte do estado do Rio de Janeiro, Brasil

Bruno de Souza Ramos^{*(1)}, Annaliza Carvalho Meneguelli de Souza⁽¹⁾, Inácio Abreu Pestana⁽¹⁾, Cristina Maria Magalhães de Souza⁽¹⁾

⁽¹⁾Laboratório de Ciências Ambientais, Centro de Biociências e Biotecnologia, Programa de Pós-graduação em Ecologia e Recursos Naturais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, CEP: 28013-602

*Autor correspondente (brunoramos2@hotmail.com) +5528999242526

RESUMO

Este estudo avaliou a dispersão de arsênio (As) devido a utilização de água subterrânea contaminada para irrigação de hortaliças e dessedentação de frangos em duas hortas, uma rural e a outra urbana. Essa dispersão foi avaliada através da concentração de As total e das razões das concentrações de As total entre os compartimentos ambientais avaliados. Amostras de água subterrânea, de solo, de hortaliças e de frangos foram coletadas e triadas para a determinação de As (ICP-OES e ICP-AES). concentrações de As os solos e os vegetais entre as duas áreas de estudo e entre as épocas de coleta. As concentrações de As na água subterrânea da horta urbana e da rural ficaram acima do limite permitido pela legislação ($0,054 \pm 0,007$ e $0,021 \pm 0,004$ mg L⁻¹, respectivamente), enquanto que as concentrações no solo para os mesmos locais se encontraram abaixo do limite permitido ($1,071 \pm 0,538$ e $0,870 \pm 0,559$ mg kg⁻¹). As amostras de hortaliças ficaram dentro do permitido pela legislação, com exceção da berinjela ($0,114 \pm 0,031$ mg kg⁻¹) na horta urbana e da folha do aipim ($0,340 \pm 0,374$ mg kg⁻¹) na horta rural. Como tendência geral, as raízes acumularam mais As em relação aos frutos e folhas. Com exceção do músculo, todos os demais tecidos dos frangos analisados ficaram acima de 1 mg kg⁻¹, limite máximo permitido. As razões de concentração de As total entre os compartimentos ambientais avaliados indicam que a irrigação atua como fonte pontual de As para o ambiente, que o solo atua como acumulador de As e a raiz atua como uma barreira para a translocação de As para a parte aérea das hortaliças. Valores superiores de razões de transferência para as hortaliças em comparação a outros estudos e as concentrações nos órgãos dos frangos destacam a

importância de investigações mais profundas quanto ao risco exposto à população local.

Palavras Chave: arsênio, contaminação, solo, água, vegetais.

1. Introdução

O As é um elemento químico encontrado naturalmente em todos os compartimentos do ambiente e se destaca por ser tóxico até mesmo em baixas concentrações no organismo humano (EFSA, 2009; ATSDR, 2013). O As é considerado, na sua forma inorgânica, cancerígeno para o ser humano (Grupo 1) segundo a classificação da Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, 2012). A ingestão de água contaminada, juntamente com o consumo de alimentos contaminados, se destaca como a principal via de exposição do organismo humano ao As (Loutfy *et al.*, 2006; Chung *et al.*, 2014). Mesmo considerando uma população que ingira uma água livre de As, o uso de água contaminada para irrigação representa um risco de contaminação do solo e exposição da cadeia trófica por meio das plantas e animais que servirão de alimentos para os seres humanos (Bundschuh *et al.*, 2005; Datta *et al.* 2012).

Um dos grandes agentes de acumulação de As no solo é o uso de irrigação constante com água contendo este elemento (Nriagu *et al.*, 2007), sendo os alimentos cultivados nestes solos uma das principais formas de entrada do As na alimentação humana (Das *et al.*, 2004; Karimi, 2016). No mundo, aproximadamente 38% da área irrigada utiliza fontes de água subterrânea (FAO, 2011). As águas subterrâneas são reservas importantes no Brasil e no mundo, visto seu baixo custo e alta disponibilidade, além de apresentarem uma qualidade superior em relação aos mananciais superficiais. O Brasil se destaca como o principal reservatório de água subterrânea do mundo e sua utilização vem crescendo com o passar dos anos, tendo um acréscimo de mais de 22% no período de 2008 a 2018 (ANA, 2017).

Na água subterrânea são encontradas as maiores concentrações de As (Schaefer *et al.*, 2017) e predomina a espécie inorgânica arsenito (AsO_3^{3-}), mais

tóxica e móvel (Frankenberger, 2001; de Sousa, 2013). Uma vez disposto no solo, apenas uma parte do As é assimilada pelos organismos. Uma vez oxidado, o As assume a forma de arsenato (AsO_4^{3-}), que se assemelha fortemente ao fosfato (PO_4^{3-}). Essa semelhança leva a uma competição por sítios de absorção e ligação, o que pode causar efeitos adversos em grande parte dos organismos vivos (Cox, 1995; O'Day, 2006).

A fração lábil do As presente no solo se encontra disponível para as plantas, contribuindo para o acúmulo de As nas partes comestíveis, expondo o As à ingestão humana e de animais (Joseph *et al.*, 2015). É difícil prever a biodisponibilidade do As no solo visto que ela depende de fatores como a hidrogeologia e geoquímica do solo, clima, altura da zona saturada do solo e sua flutuação, entre outros (Nriagu *et al.*, 2007; Uddh-Soderberg *et al.*, 2015).

O entendimento da dinâmica do As no ambiente e nos organismos vivos é de fundamental importância, visto que colocam em risco a segurança alimentar da população que consome tais produtos. Nos vegetais, a distribuição é importante também para o cultivo, já que o As pode causar danos à produção primária dos vegetais (Caporale *et al.*, 2013). Nos animais a serem consumidos, o entendimento de quais tecidos são mais suscetíveis a contaminação favorece a elaboração de dietas com menores riscos.

Um estudo prévio sobre poços contaminados com As no município de São João da Barra ($21^\circ 38' 56''$ S, $41^\circ 3' 9''$ O), localizado na microrregião Norte Fluminense do Estado do Rio de Janeiro foi conduzido por Meneguelli-Souza (2018). A pesquisadora avaliou a presença do As em 4 poços neste município e detectou a presença do ametal em todos eles. Em dois dos poços, as concentrações de As foram cerca de 1,3 e 2 vezes acima do padrão de potabilidade determinado pela legislação brasileira, $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ (Brasil, 2011).

Visto isso, o objetivo deste estudo foi avaliar o grau de dispersão do As no ambiente a partir da água de irrigação, considerando o solo e itens alimentares de origem vegetal e animal que estão expostos a água contaminada, podendo assim, comprometer a segurança alimentar dos consumidores desta região. A hipótese principal deste trabalho é que o solo atuará como um compartimento acumulador de As oriundo da água de irrigação e, portanto, os

vegetais associados a este solo apresentarão concentrações elevadas de As, principalmente nas raízes. A segunda hipótese, consequência da primeira, é que os animais que se alimentam de vegetais com elevadas taxas de translocação de As para a parte aérea também apresentarão elevadas concentrações de As nos seus tecidos.

2. Materiais e Métodos

2.1. Área de Estudo

As coletas foram realizadas nos meses de agosto de 2017 e abril de 2018 no município de São João da Barra, no Estado do Rio de Janeiro (Fig. 1). As coletas foram realizadas nos poços onde o estudo realizado por Meneguelli-Souza (2018) detectou concentrações de As acima do padrão de potabilidade determinado pela legislação brasileira (Brasil, 2011), sendo um localizado na área urbana (distrito de Grussaí) e outro na área rural deste município. Esses poços se situam sobre o aquífero São Tomé 2, que geralmente apresenta águas ferruginosas, o que torna um empecilho para a ingestão direta da população, tornando a sua utilização direcionada para a irrigação de vegetais e dessedentação de animais que, após o abate, são vendidos localmente ou consumidos como forma de subsistência (CPRM, 2001).

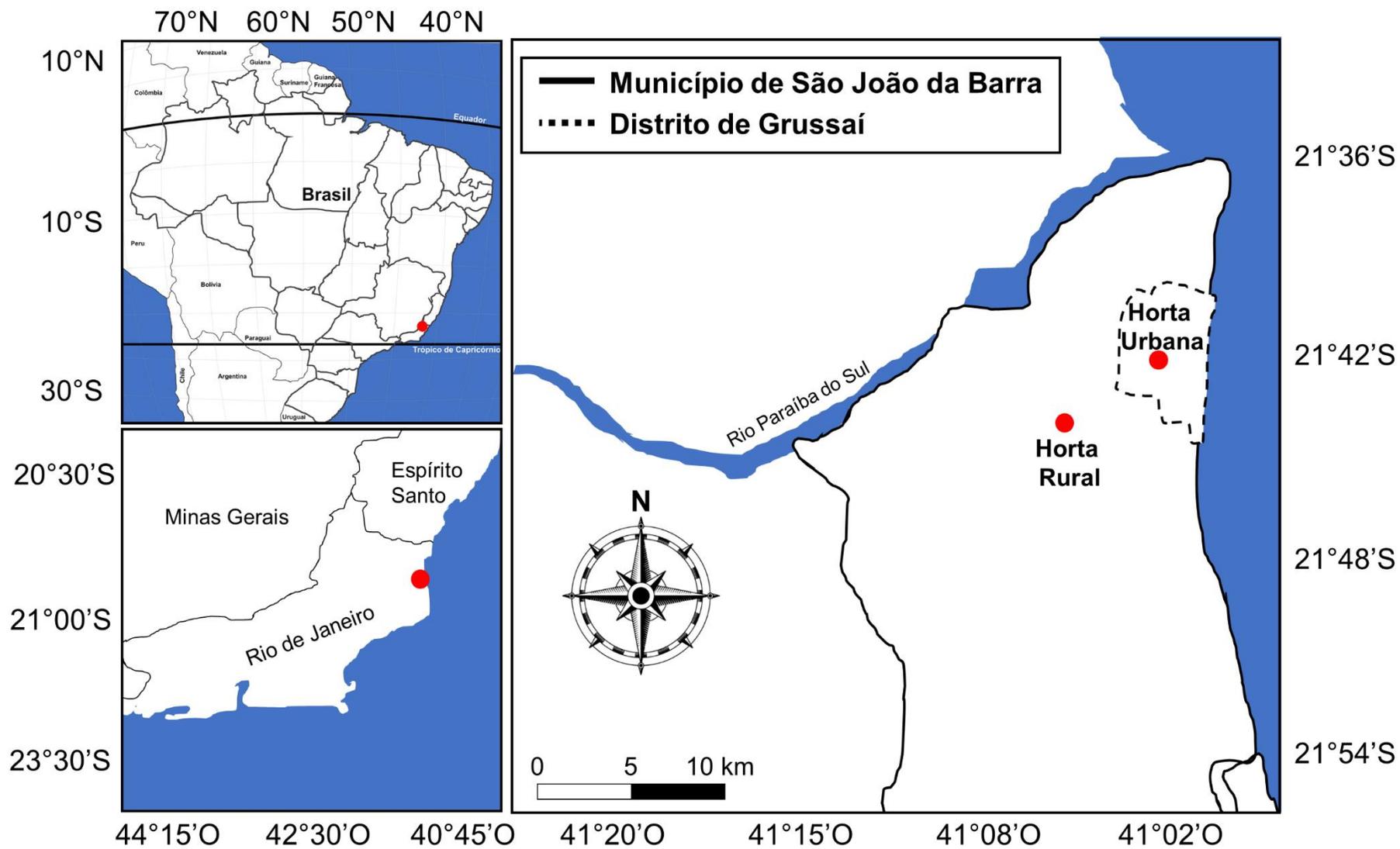


Figura 1 – Mapa da área de estudo indicando os locais de coleta

2.2 Amostragem e Pré-tratamento das Amostras.

Imediatamente após a coleta das amostras, estas foram acondicionadas em sacos plásticos fechados, individualmente identificadas, armazenadas em caixas isotérmicas refrigeradas e transportados ao Laboratório de Ciências Ambientais, para posterior análise. Cada matriz foi coletada de forma a obter massa suficiente para uma análise química em triplicata.

2.2.1. Água

As amostras de água foram coletadas em frascos escuros de polietileno de alta densidade até a sua capacidade máxima e, posteriormente, levadas para o laboratório refrigeradas. Os procedimentos *a posteriori* foram realizados em amostras íntegras, sem filtração ou qualquer outra alteração, de acordo com a Resolução CONAMA no 396, de 3 de abril de 2008 (CONAMA, 2008).

2.2.2. Solo

Os pontos de coletas do solo foram determinados onde este se encontrava sob influência direta da irrigação por água subterrânea e onde se notou o contato das hortaliças e dos animais com este solo. Devido a este fato, apenas a porção superficial do solo foi coletada, com profundidade máxima de de 20 cm. A amostra final de cada área foi composta da soma das alíquotas coletadas próximas as raízes das hortaliças e ao longo de toda extensão da horta. As amostras de solo foram peneiradas na fração menor do que 2mm, acondicionadas em tubo falcon e liofilizadas (FreezeDry System, Labconco, Model 7522900, Kansas City, USA).

2.2.3. Hortaliças

As hortaliças foram aleatoriamente escolhidas e compradas com proprietários de cada uma das áreas. Estas hortaliças foram: abobrinha (*Cucurbita pepo*), acelga (*Beta vulgaris var. cicla*), aipim (*Manihot esculenta*), alface crespa (*Lactuca sativa var. crispa*), Alface lisa (*Lactuca sativa*), Berinjela (*Solanum melongena*), beterraba (*Beta vulgaris*), cenoura (*Daucus carota*), cebolinha (*Allium schoenoprasum*), couve (*Brassica oleracea L.var. acephala*), jiló (*Solanum aethiopicum*), pimentão (*Capsicum annum*) e quiabo (*Abelmoschus esculentus*).

As hortaliças foram separadas em raízes, folhas e frutos com o auxílio de uma tesoura de aço inoxidável. As amostras de vegetais foram lavadas com água ultrapura (Milli-Q – Milipore, Model Integral A10, Molsheim, France) e as raízes também foram lavadas com HCl 5% para a retirada de partículas aderidas nas suas superfícies. Cada parte foi homogeneizada como uma amostra composta, inseridas em tubos falcon e liofilizadas. A homogeneização das amostras secas foi realizada utilizando-se um moinho de facas (Model MA048, Moinho Marconi, SP, Brazil).

2.2.4. Frango

A coleta dos frangos só foi possível na zona rural, onde houve a disponibilidade da venda do proprietário. Além disso, nessa área a dessedentação dos frangos era a partir da água do poço e, assim, os animais desta área estavam livres da influência da água distribuída pelo abastecimento público. Os frangos foram coletados logo após o abate e, alguns de seus órgãos comumente consumidos pela população foram separados para análises individuais (músculo, sangue, fígado, coração, ova e moela).

As amostras de frango foram acondicionadas em tubos falcon e liofilizadas. Para a homogeneização das amostras secas foi utilizado gral e pistilo com o auxílio de N₂ líquido.

2.3. Solubilização e Determinação do Arsênio

Todas as amostras (exceto a água) foram pesadas antes e após o processo de liofilização para a obtenção do peso úmido (PU) e seco (PS). A percentagem de água foi calculada e utilizada, posteriormente, para a apresentação das concentrações com base no peso úmido de cada matriz.

As concentrações de As amostras de água, solo e vegetais foram determinadas em ICP-AES (Liberty Series II, Varian, Austrália) com o auxílio de um acessório de geração de vapor (VGA 77), de modo a obter um menor limite de detecção. No VGA, foram inseridas uma solução redutora mista de NaBH₄ 0,6% e NaOH 0,5% e uma solução HCl 6M. 10 mL de cada réplica analítica digerida foram inseridas em um recipiente e foram adicionados 1 mL de uma

solução mista de KI 5% e C₆H₈O₆ 5% e 1 mL de HCl concentrado. O volume total da solução foi aferido com água ultrapura até 25 mL e homogeneizado. A concentração de As nas amostras foi determinada após um período mínimo de 20 minutos (Bosnak e Davidowski, 2004, Masson *et al.*, 2006). A determinação de As nos frangos foi realizada utilizando-se um ICP-OES modelo Varian-720 ES, sem o uso do VGA. O limite de detecção para as amostras de água, vegetais e solo foi de 0,001 mg kg⁻¹.

A determinação de As nos frangos foi realizada utilizando-se um ICP-OES modelo Varian-720 ES, sem o uso do VGA. O limite de detecção para as amostras de frango foi de 0,09 mg kg⁻¹.

2.3.1. Água

Alíquotas de 22,5 mL foram inseridas em tubos de vidro em que foram inseridos 0,5 mL de ácido clorídrico (HCl, 37%) e 2 mL de ácido nítrico (HNO₃ 65%). Os tubos de vidro com dedo frio foram aquecidos em bloco digestor, com aquecimento gradual até 100° C. Após um tempo de resfriamento, o extrato final foi filtrado em papel Whatman® 40 e aferido em 25 mL com água ultrapura (adaptado de USEPA, 2007; Método 3015A).

2.3.2. Solo

A digestão do solo realizada foi a pseudo-total. A partir de uma alíquota de 0,5 g de solo foram adicionadas 8mL de água régia (3HCl 37%:1HNO₃ 65%) em tubos de vidro e aquecidos gradativamente em bloco digestor com dedo frio até 135°C. As amostras foram filtradas após a obtenção de uma solução transparente e corpo de fundo branco. Após o resfriamento, a filtragem foi realizada com papel Whatman® 40 e aferido em proveta de 50 mL com água ultrapura (adaptado de dos Santos *et al.*, 2005).

2.3.3. Hortaliças

Uma alíquota de 0,3g destas amostras foram dispostas em tubos de vidro. Foram adicionados 10 mL de H₂O₂ 30% e 5 mL de HNO₃ 65%. As amostras foram submetidas a banho de gelo e deixadas em *overnight* por 16 horas. Após o tempo de reação inicial, o aquecimento em bloco digestor foi iniciado lentamente até 120°C com dedo frio até completa solubilização das amostras.

Após o resfriamento, o extrato final foi filtrado em papel Whatman® 40 e aferido em proveta de 50 mL com água ultrapura (adaptado de Masson *et al.*, 2006).

2.3.4. Frango

Alíquotas de amostras liofilizadas (2 g) foram acondicionadas em tubos de vidro contendo 10mL de HNO₃ 65% e 2mL de H₂O₂ 30% e solubilizadas em bloco digestor com dedo frio. A digestão foi processada em 3 patamares de temperatura subsequentes: 60°C para liberação dos gases produzidos; 100°C até a obtenção de uma solução transparente e 120°C durante as últimas horas, para a solubilização total. O extrato final foi filtrado em Whatman® 40 e aferido a um volume final de 30mL com água ultrapura (Paez-Osuna *et al.*, 1995).

2.4. Controle de Qualidade Analítica

A precisão e a exatidão do método foram testadas utilizando-se réplicas e brancos foram adicionados a cada bateria de análises. Os testes com a amostra certificada NIST 1646^a para solo apresentaram 95% de recuperação para As, com coeficiente de variação menor do que 10%. Para o material vegetal, a amostra certificada utilizada foi a *apple leaves* NIST 1515, com 90% de recuperação para As e coeficiente de variação menor do que 10%. Já para os frangos, A taxa de recuperação do DORM-3 para As foi de 90%, com coeficiente de variação menor que 5%.

Todos os frascos e vidrarias foram previamente descontaminados em soluções contendo reagentes de grau analítico em 3 etapas consecutivas, cada uma delas por um período de 24h: Extran® 5%, HCl 5% e HNO₃ 5%. As lavagens foram concluídas após enxague, por 3 vezes, com água ultrapura. Reagentes de grau analítico (Merck®) foram utilizados em todas as etapas dos procedimentos adotados.

2.5. Análises Estatísticas

As estatísticas descritivas neste trabalho (média, desvio-padrão, mediana e mediana dos desvios absolutos [MAD]) foram calculadas no programa R® (R Core Team, 2018) através de análises combinatórias empíricas (Método de Monte-Carlo, Kroese *et al.*, 2014) de forma que o erro associado com a

determinação química do As e o erro associado a umidade das amostras fossem representados corretamente no resultado final. Análises combinatórias também foram utilizadas para representar corretamente o erro associado às razões entre compartimentos ambientais e entre tecidos vegetais. A mediana foi utilizada para reportar os dados de forma geral visto a forte assimetria dos mesmos.

Para a comparação da concentração de As entre tecidos vegetais foi realizada uma análise de variância (ANOVA One-Way) assumindo um erro de 5% ($\alpha = 0,05$) seguida de um teste de comparações múltiplas (Tukey) *a posteriori* e os valores de p foram reportados. Quando necessário, os dados foram transformados com o auxílio de uma função de verossimilhança máxima (Box Cox; Venables e Ripley, 2002) a fim de atender as premissas da ANOVA (linearidade, normalidade, homocedasticidade e baixo *leverage* das observações).

3. Resultados e Discussão

Não foi detectada diferença nas concentrações de As os solos e os vegetais entre as duas áreas de estudo e entre as épocas de coleta (Tab. 1, Mat. Supl. 1). Esta ausência de diferença entre as estações, fez que as amostras repetidas em cada estação de coleta fossem consideradas réplicas.

Tabela 1 - Concentração de As na água subterrânea, no solo (peso úmido) e nas hortaliças (peso úmido) das áreas estudadas.

Área	Vegetal	tecido	As (mg kg ⁻¹)	
Horta Urbana	Acelga	Raiz	<LD	
	Acelga	Folha	<LD	
	Aipim	Folha	<LD	
	Alface Crespa	Folha	0,024 ± 0,008	
	Alface	Raiz	0,108 ± 0,026	
	Alface	Folha	0,032 ± 0,027	
	Berinjela	Raiz	0,175 ± 0,077	
	Berinjela	Folha	0,096 ± 0,022	
	Berinjela	Fruto	0,114 ± 0,031	
	Beterraba	Raiz	0,019	
	Beterraba	Folha	<LD	
	Cebolinha	Raiz	0,084 ± 0,020	
	Cebolinha	Folha	0,015	
	Cenoura	Folha	0,023 ± 0,004	
	Couve	Raiz	<LD	
	Couve	Folha	0,030 ± 0,014	
	Água (mg L ⁻¹)		0,054 ± 0,007	
	Solo (mg kg ⁻¹)		1,071 ± 0,538	
Horta Rural	Abobrinha	Fruto	<LD	
	Aipim	Raiz	0,194 ± 0,060	
	Aipim	Folha	0,340 ± 0,374	
	Alface	Folha	<LD	
	Jiló	Fruto	0,055 ± 0,001	
	Pimentão	Fruto	0,071 ± 0,033	
	Quiabo	Fruto	0,025 ± 0,003	
		Água (mg L ⁻¹)		0,021 ± 0,004
		Solo (mg kg ⁻¹)		0,870 ± 0,559

Limite Máximo de As (mg kg⁻¹) permitido na água para ingestão (Brasil, 2011) 0,01

Concentrações de As (mg kg⁻¹) orientadores da qualidade do solo CONAMA, 2009 15^a/35^b

^aValor de prevenção | ^bValor de investigação para solos agrícolas

Limite Máximo de As (mg kg⁻¹) permitido nos vegetais (ANVISA, 2013) 0,3^a/0,2^b/0,1^c

^aRaiz | ^bFolha | ^cFruto

Limite de Detecção (LD) 0,001 (mg kg⁻¹)

As concentrações de As nas amostras de água em ambas as áreas foram superiores ao limite máximo de 0,01 mg L⁻¹ recomendado pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 2017) e permitido pela legislação brasileira (Brasil, 2011), sendo 5 e 2 vezes maiores na horta rural e urbana, respectivamente. Esta concentração de 0,01 mg L⁻¹ é considerado o valor de investigação (VI) de As em águas subterrâneas no Brasil, ou seja, valor no qual quando excedido, pode acarretar riscos à saúde humana, necessitando uma intervenção no que tange ao uso desta água (CONAMA, 2009). O valor máximo permitido (VMP) de As para a irrigação com água subterrânea não é explicitada na legislação brasileira e o VMP para a dessedentação de animais é de 0,2 mg L⁻¹ (CONAMA 2008). Um estudo conduzido por Meneguelli-Souza (2018), determinou a concentração de As na água subterrânea na mesma época de coleta e encontrou valores médios de 0,03 e 0,01 mg L⁻¹ para a horta urbana e rural, respectivamente, e muito provavelmente na forma AsO₃³⁻, visto o caráter físico-químico redutor dos poços em questão.

Apesar das concentrações de As na água subterrânea excederem o valor de investigação e os limites de potabilidade, a concentração deste elemento no solo ficou abaixo dos limites legais em ambas as áreas (Tab. 1). O VI para os solos agrícolas, residenciais e industriais é de 35, 55 e 150 mg kg⁻¹, respectivamente. Já o valor de prevenção (VP), que é a concentração que, acima desse limite, o solo provavelmente não seja capaz de sustentar as suas funções, é de 15 mg kg⁻¹. O resultado encontrado nas duas áreas pode ser considerado baixo, visto que uma concentração média de As de 5,2 mg kg⁻¹ foi encontrado nos latossolos brasileiros, tipo de solo mais comum no país (Campos *et al.*, 2007) e o resultado deste trabalho foi de 75 a 80% menor que este valor (Tab. 1). Isto pode ser explicado devido ao tipo de solo na região, que se encaixa na classe dos espodossolos (EMBRAPA, 2016). Esse tipo de solo se caracteriza por ser predominantemente arenoso, pobre em nutrientes, muito ácido e com acúmulo de matéria orgânica e compostos de alumínio em profundidade (Manzatto *et al.*, 2002). Essas características propiciam a lixiviação do As (Degryse e Smolders, 2006). Cantoni (2010) analisou a concentração de As em função da classe do solo no estado de São Paulo e constatou que o espodossolo é a classe que

menos concentra este elemento em relação aos demais, cuja média é de 0,81 mg kg⁻¹.

Em relação as concentrações de As nos vegetais, a maioria dos valores encontrados ficaram abaixo do limite determinado pela ANVISA (2013). A exceção ocorreu na horta urbana no fruto da berinjela ($0,114 \pm 0,031$ mg kg⁻¹). Esse resultado é similar ao encontrado em estudos realizados em Bangladesh (Islam *et al.*, 2014; Islam *et al.*, 2018), na China (Li *et al.*, 2017) e em Porto Rico (Misenheimer *et al.*, 2018). Apesar disso, a raiz da berinjela apresentou uma média de concentração de $0,175 \pm 0,077$ mg kg⁻¹, 40% menor que o limite permitido e próximo ao resultado encontrado nos frutos por Ahmed *et al.* (2016) em Bangladesh. Já na horta rural, as maiores médias de concentração de As foram no aipim, com concentração 70% acima do limite permitido para as folhas e com concentração 37% abaixo do limite para a raiz.

Essa maior acumulação de As nas folhas do aipim em relação a raiz também foi observada por Kribek *et al.* (2014) em uma região de mineração de cobre na Zâmbia. Os autores explicam que esse padrão de acumulação não usual pode ser devido ao alto potencial de absorção de partículas da folha do aipim. Vale ressaltar a importância do aipim na região, com uma quantidade produzida de aproximadamente 375 toneladas e sendo muito utilizado para o consumo dos moradores locais e para a alimentação dos animais (IBGE, 2018).

A exposição humana através do consumo de vegetais contaminados e de grande importância, visto que, nos vegetais, o As é majoritariamente encontrado na forma inorgânica e a sua capacidade de metilação não é totalmente esclarecida, variando de espécie para espécie (Amaral *et al.*, 2013). As concentrações de AsO₃³⁻ tendem a ser altas a medida que o AsO₄³⁻ absorvido é reduzido a AsO₃³⁻ como uma forma de proteção no interior das células, de modo à evitar a competição do arsenato com o fosfato nas etapas metabólicas da respiração celular e, conseqüentemente, comprometer geração de energia da célula (Finnegan e Chen, 2012).

Foram observados padrões similares nas razões entre a concentração de As na água e no solo, no fator de bioacumulação da raiz em relação ao solo e nos fator de translocação de As da raiz para a parte aérea das plantas em ambos

os locais avaliados (Figura 2) de forma que os vegetais destas duas áreas foram agrupados de acordo com os seus diferentes tecidos analisados (Figura 3).

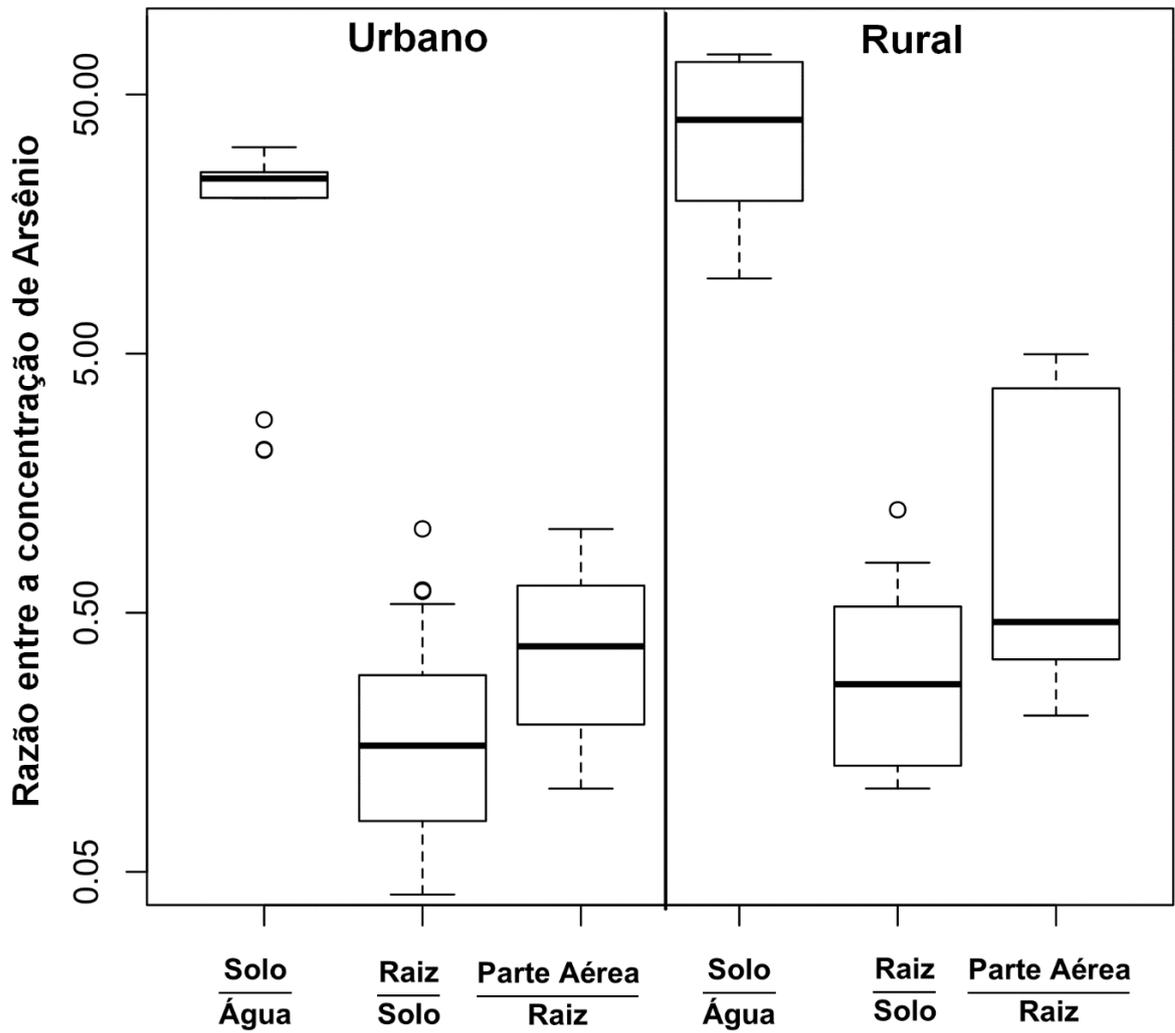


Figura 2 – Razões entre as concentrações de arsênio mensuradas em diferentes compartimentos ambientais para ambos os locais de estudo.

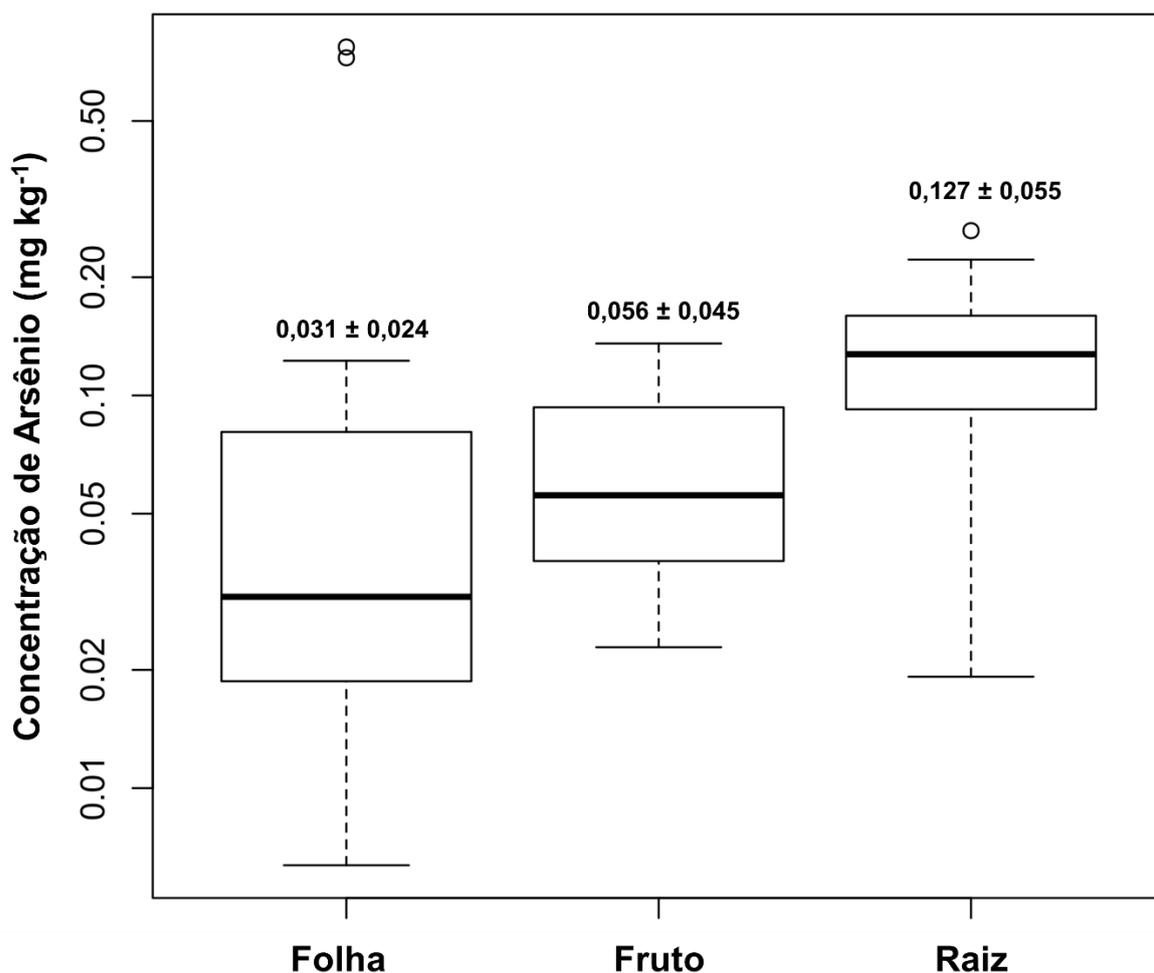


Figura 3 – Concentrações de arsênio nos tecidos vegetais (peso úmido). Os dados de diferentes áreas e diferentes vegetais foram agrupados. Os valores representados acima de cada boxplot indicam mediana \pm mad (mediana dos desvios absolutos). Letras minúsculas diferentes identificam diferença estatística de medianas ($p < 0,05$).

Os resultados obtidos apresentaram tendência similar na dispersão de As, desde o acúmulo do solo em relação a água até o acúmulo no interior dos vegetais. Os valores das razões da concentração de As no solo em relação à água nas duas áreas foram os únicos superiores a 1 ($23,7 \pm 5,1$ na área urbana e $40 \pm 34,3$ na área rural) (Material Suplementar 2), valores que sustentam a hipótese de que as partículas do solo são eficientes na retenção do As advindo da água de irrigação, em fatores na casa de uma ordem de grandeza maior.

Em relação aos vegetais, os maiores valores encontrados foram nas raízes, em seguida nos frutos e nas folhas (Figura 3). Houve diferença estatística entre a concentração de As nas raízes em relação à folha ($p = 0,04$), enquanto

que não houve diferença entre o fruto e a folha ($p=0,76$) e raiz e o fruto ($p=0,35$). Estudos recentes já mostraram que vegetais de raiz ou tubérculos acumulam maiores teores de As em comparação aos outros grupos (Khan *et al.*, 2010; Joseph *et al.*, 2015; Sadee *et al.*, 2016). A razão da concentração de As na raiz em relação ao solo foi 0,15 e 0,26 na área urbana e rural, respectivamente. A razão da concentração de As na parte aérea em relação a raiz foi 0,46 e 0,37 na área urbana e rural, respectivamente. Ou seja, a raiz exerce um papel mais eficiente como barreira geoquímica para que o As presente no solo não atinja o tecido foliar, onde estão os pigmentos fotossintéticos, preservando assim seu metabolismo (Zhao *et al.*, 2009). A competição pelos sítios de ligação entre o arsenato (AsO_4^{3-}) e o fosfato (PO_4^{3-}) é a principal forma de entrada do As para o interior da raiz, visto que são íons que se assemelham fortemente em ambientes oxidados (O'Day, 2006).

Uma vez transposta a barreira das raízes, a distribuição interna do As no interior da planta ainda não se encontra totalmente elucidada na literatura (Zhao, 2010), mas os resultados encontrados vão ao encontro da bibliografia atual. Sadee *et al.* (2016) analisaram a transferência de As no interior de uma leguminosa (*Vicia faba*) e os resultados mostraram que há uma tendência na diminuição da concentração e toxicidade do As à medida que atinge as folhas e frutos. A concentração de As total variou de $2,07 \text{ mg kg}^{-1}$ (94% inorgânico) nas raízes para $0,489 \text{ mg kg}^{-1}$ nas folhas (78% inorgânico) e $0,133 \text{ mg kg}^{-1}$ (28% inorgânico) nos frutos. Zhao *et al.* (2012) encontraram que a maior parte do As translocado da raiz para a parte aérea se encontra no caule, em detrimento das folhas e grãos.

Três estudos realizados por Melo *et al.* (2009, 2015, 2018) em 9 espécies diferentes mostraram que as folhas mais velhas são as que acumulam maiores quantidades de As em detrimento das mais jovens. As folhas dos vegetais frutíferos apresentam uma menor rotatividade em relação aos demais pelo fato da colheita ser realizada e as folhas serem mantidas intactas. Esse fato pode acabar propiciando o aumento na concentração de As nas folhas destes vegetais. No estudo atual, a folha da berinjela foi analisada e, dentre todas as folhas da horta em que se encontrava, foi a que apresentou uma maior concentração de As (Tabela 1).

Um estudo realizado por Das *et al.* (2004) avaliou a transferência de As em 3 distritos de Bangladesh com conhecida contaminação de As em águas subterrâneas. O valor médio de As na água subterrânea foi de $0,52 \pm 0,21 \text{ mg L}^{-1}$, valor uma ordem de grandeza superior ao do presente estudo. Entretanto, a razão de acumulação no solo foi similar, com a média de concentração 25 vezes superior ao valor encontrado na água dos poços. Já a razão de acumulação das raízes dos vegetais em relação ao solo foi baixa em comparação ao estudo atual, visto que o arroz, conhecido pela sua alta capacidade de translocar As para a parte aérea da planta (EFSA, 2009), apresentou uma razão de acumulação próximo a 3%. Para se ter a possibilidade de comparação, estes valores foram estimados com as médias de umidade do presente estudo, visto que os autores apresentaram os valores de concentração de As em peso seco.

Um solo irrigado com água de um lago com concentração média de As de $0,097 \pm 0,028 \text{ mg L}^{-1}$ no Paquistão apresentou média de concentração 189 vezes superior ao valor encontrado na água de irrigação. No entanto, os vegetais apresentaram uma acumulação máxima por volta de 5% em relação ao solo, valor inferior ao encontrado no presente estudo (Arain *et al.*, 2009).

No Brasil, Armelin *et al.* (2000) realizaram um estudo controlado e monitoraram o transporte de As nas raízes e nas folhas de plantas forrageiras cultivadas em solos contaminados por este elemento no Estado de São Paulo e os resultados mostraram que apenas uma pequena parte (0-16%) do As presente nas raízes foi translocado para as folhas. Os valores altos de mobilidade do As no ambiente do presente estudo (Fig. 2) podem ser explicados pelo fato dos solos arenosos da região estudada favorecerem a disponibilidade do As lixiviado para a biota, visto que nestes solos há uma presença menor de (hidro)óxidos de Fe e Al, quando comparado com solos argilosos (Zhao *et al.*, 2009).

Esses resultados corroboram o fato de que a concentração total de As no solo geralmente não é um preditor confiável da assimilação deste elemento pelos vegetais, visto que a biodisponibilidade depende de fatores como a hidrogeologia e geoquímica do solo (Uddh-Soderberg *et al.*, 2015). Além disso, um estudo realizado por Uddh-Soderberg *et al.* (2015) atenta para o fato de que a comparação dos fatores de bioacumulação entre diferentes tipos vegetais e

entre diferentes regiões é difícil. Contudo, razões maiores de acumulação de As nos vegetais em relação a outros estudos destaca a importância de investigações mais profundas quanto ao risco exposto à população local.

Em relação aos itens alimentares de origem animal, os limites máximos da legislação brasileira para carne de frango são: 0,5 mg kg⁻¹ (músculo e ovos) e 1 mg kg⁻¹ (vísceras e pescados) (ANVISA, 2013). Todas as vísceras analisadas no presente estudo apresentaram valores de mediana superiores ao permitido pela legislação brasileira, indicando uma contaminação destes alimentos. Não foram detectadas concentrações de As nos músculos dos frangos (Fig. 4). Outros estudos detectaram a presença de As no músculo, como os conduzidos por Islam *et al.* (2013) e Ahmed (2016) em Bangladesh e por Ciminelli *et al.* (2017) no Brasil. Nos demais tecidos, todos os valores encontrados foram superiores aos estudos publicados por Islam *et al.* (2013), Mbilu e Lyimo (2015), Bortey-Sam *et al.* (2015), Ahmed *et al.* (2016), Ciminelli *et al.* (2017), Hu *et al.* (2017) e Ogbomida *et al.* (2018) em Bangladesh, Tanzânia, Gana, Bangladesh, Brasil, China e Nigéria, respectivamente.

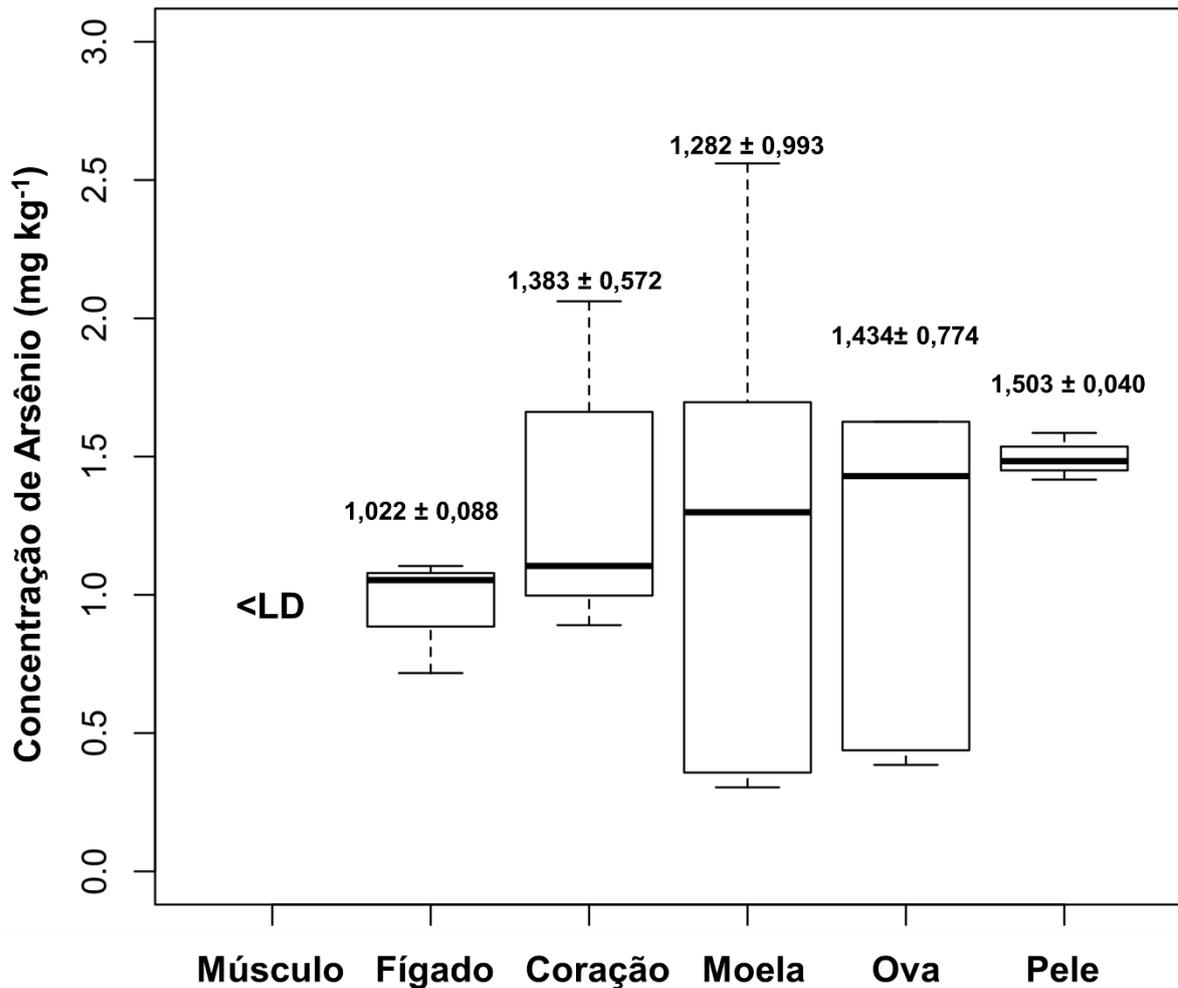


Figura 4 - Concentração de arsênio em peso úmido nos tecidos do frango. Os valores representados acima de cada boxplot indicam mediana \pm mad (mediana dos desvios absolutos). LD = 0,009 mg kg⁻¹.

Caldas *et al.* (2016) realizaram um estudo em Campos dos Goytacazes, município vizinho ao deste estudo e também detectaram maiores concentrações de As nas vísceras em comparação ao músculo dos frangos. Além disto, o fígado de frango, embora não muito consumido, pode causar neoplasias em pessoas que, eventualmente, o consumam como via principal de ingestão de proteínas animais. Ogbomida *et al.* (2018) notaram uma correlação positiva ($p \leq 0.001$) entre a concentração de As no solo e nos fígados do frango, enquanto que essa correlação para o músculo não foi observada.

Os efeitos da contaminação crônica por As ainda não são totalmente claros nos frangos (Ghosh, 2012), mas os resultados obtidos vão ao encontro da literatura, visto que é conhecido que os órgãos apresentam normalmente uma

quantidade maior de contaminante em relação aos músculos, sobretudo a pele e o fígado (Ghosh, 2012; Islam *et al.*, 2013; Caldas *et al.*, 2016; Hu *et al.*, 2017). As maiores concentrações de As na pele dos frangos podem ser explicadas pelo mesmo mecanismo causador de arsenicose nos humanos. A associação direta com problemas na pele se dá porque a ação desse elemento está associada à sua alta afinidade por grupamentos tiol. As proteínas que formam a pele (queratina, principalmente) são ricas em grupamentos tiol (WHO, 2002; EFSA, 2009a; Silva *et al.*, 2014). Ao se ligar a proteínas e enzimas, o As pode causar perda de função e, como consequência, alteração nos processos metabólicos.

Pizarro (2015) demonstrou que a água de dessedentação é um fator determinante para a bioacumulação de As por frangos. Também foi visto que o coração destes animais tem a capacidade de concentrar o As na sua forma mais tóxica, sugerindo que este tecido animal pode vir a ser considerado indicador da exposição humana ao As. As altas concentrações detectadas no presente estudo atentam quanto à segurança alimentar da população local. O sistema de criação extensivo utilizado por criadouros locais ao redor do mundo possibilita uma maior exposição à contaminação por As devido ao hábito de ciscar dos frangos. Esse hábito traz pequenas partículas de solo e água contaminadas junto ao alimento (Bortey-Sam *et al.*, 2015).

Nachman *et al.* (2013) compararam as espécies de As em amostras de frango cruas e amostras depois do processo de cozimento e observaram que o processo de cozinhar o frango altera a especiação do As, aumentando a proporção de As inorgânico. Além disso, a perda de umidade causada pelo aquecimento tende a aumentar a concentração de As no alimento, o que faz com que nossos dados estejam subestimados com relação à forma de consumo final desses produtos animais.

De acordo com os moradores do entorno da horta rural, a alimentação dos galináceos se dá primariamente pelos alimentos produzidos na própria área, seguida de suplementação adicional quando necessário. Muitas vezes, os vegetais que apresentam algum tipo de lesão visível ou má formação é descartado pra consumo e oferecido aos animais. Isto pode representar mais um risco, visto que estas lesões ou má formações podem ser provenientes de uma contaminação. Além da água de irrigação é preciso avaliar os teores de As

nesses suplementos alimentares, visto que a alta concentração de As nos tecidos pode também ter sido proveniente destas fontes. Caldas *et al.* (2016) verificaram concentrações de As em 3 de 4 marcas de ração ($0,79 \pm 0,49$; $1,03 \pm 0,56$ e $0,35 \pm 0,37$ mg kg⁻¹) e em 3 de 4 marcas de suplemento mineral ($0,79 \pm 0,49$; $1,03 \pm 0,56$ e $0,35 \pm 0,37$ mg kg⁻¹) para frango comercializadas em municípios vizinhos ao do presente estudo, o que reforça essa possibilidade.

Ao contrário da ingestão de água contaminada por As, quando este se encontra completamente biodisponível para a absorção do organismo humano (WHO, 2001), a biodisponibilidade do As nos alimentos varia de acordo com o tipo do alimento, modo de preparo, toxicidade do As presente e influência de outros itens associados a dieta (Oberoi *et al.*, 2014). Segundo modelo de absorção em porcos e modelos *in vitro*, sabe-se que o As ingerido através dos alimentos é majoritariamente absorvido (em torno de 90%) pelo trato gastrointestinal (Laparra *et al.*, 2005; Juhasz *et al.*, 2006).

4. Conclusão

Não houve diferença entre o padrão de mobilidade do As no ambiente entre as duas localidades. Tal fato pode ser explicado por se tratarem de um mesmo aquífero e os solos influenciados pertencerem a mesma classe. Pôde ser observado uma alta mobilidade do As entre os compartimentos ambientais de ambas as áreas de coleta, indicando que a água de irrigação nestas áreas atua como fonte pontual deste elemento para o ambiente. Essa alta mobilidade encontrada em relação a outros estudos torna o monitoramento do As ali presente de fundamental importância para a saúde pública, servindo até mesmo de modelo para outras regiões no mundo com características semelhantes.

Apesar das concentrações no solo e nos vegetais estarem abaixo do limite permitido pela legislação, o consumo destes vegetais pode trazer prejuízos a saúde e até mesmo aumentar o risco de desenvolvimento de câncer a depender da frequência de consumo e do tempo de exposição dos moradores. O consumo de raízes ou de vegetais tuberosos devem ter uma atenção maior, visto as suas maiores probabilidades de armazenar o As presente no ambiente e este estar majoritariamente na forma inorgânica. Devido aos seus altos níveis de As, o

consumo dos órgãos dos frangos criados nestas áreas deve ser evitado até que se amplie a amostragem e sejam realizados estudos mais focados na dieta. Os resultados deste estudo serão expostos à comunidade de forma que a população possa decidir quais medidas podem ser aplicadas, de modo a proteger a sua segurança alimentar.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) da Universidade Estadual do Norte do Rio de Janeiro, UENF, pelo apoio logístico e infraestrutura analítica. Cristina M. M. Souza recebeu suporte financeiro da Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) (Processo E-26/010.001984/2014 – Edital Prioridade Rio). O presente trabalho contou com apoio da Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), responsáveis pelo fomento da bolsa do autor principal, assim como apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES).

6. Referências Bibliográficas

Ahmed, M. K., Shaheen, N., Islam, M. S., Habibullah-Al-Mamun, M., Islam, S., Islam, M. M., ... & Bhattacharjee, L. (2016). A comprehensive assessment of arsenic in commonly consumed foodstuffs to evaluate the potential health risk in Bangladesh. *Science of the Total Environment*, 544, 125-133.

Amaral, C. D., Nóbrega, J. A., & Nogueira, A. R. (2013). Sample preparation for arsenic speciation in terrestrial plants—a review. *Talanta*, 115, 291-299.

ANA. Agência Nacional de águas. 2017. Atlas Brasil. Abastecimento urbano de água. Disponível em: <<http://atlas.ana.gov.br/Atlas/forms/analise/Geral.aspx?est=7>>. Acesso em: 19 de outubro de 2017.

ANVISA. Agência Nacional De Vigilância Sanitária. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. Resolução RDC n. 42, de 29 de agosto de 2013.

Arain, M. B., Kazi, T. G., Baig, J. A., Jamali, M. K., Afridi, H. I., Shah, A. Q., Jalbani, N., Sarfraz, R. A. (2009). Determination of arsenic levels in lake water, sediment, and foodstuff from selected area of Sindh, Pakistan: estimation of daily dietary intake. *Food and Chemical Toxicology*, 47(1), 242-248.liu

Armelin, M. J. A., Piasentin, R. M., & Primavesi, O. (2000). Monitoração do arsênio em sistemas intensivos de produção de bovino pela análise por ativação com neutrons. In Embrapa Pecuária Sudeste-Resumo em anais de congresso (ALICE). In: ENCONTRO NACIONAL DE APLICACOES NUCLEARES-ENAN, 5., 2000, Rio de Janeiro. Resumos. Rio de Janeiro: Associacoes Brasileira de Energia Nuclear (ABEN), 2000. p. 86.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. department of health and human services. Priority List of Hazardous Substances, 2013. Disponível em:<http://www.atsdr.cdc.gov/spl/resources/2013_atsdr_substance_priority_list.html#modalIdString_myTable2013>. Acesso em: 01 de set. 2017.

Bortey-Sam, N., Nakayama, S. M., Ikenaka, Y., Akoto, O., Baidoo, E., Yohannes, Y. B., Mizukawa, H., Ishizuka, M. (2015). Human health risks from metals and metalloid via consumption of food animals near gold mines in Tarkwa, Ghana: Estimation of the daily intakes and target hazard quotients (THQs). *Ecotoxicology and environmental safety*, 111, 160-167.

Bosnak, C. P., Davidowski, L. (2004). Continuous flow hydride generation using the optima ICP. PerkinElmer Field Application Report, ICP-Optical Emission.

Brasil (2011). Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. *Diário Oficial da União*.

Bundschuh, J., Bhattacharya, P., Chandrashekharam, D. (2005). Natural Arsenic in Groundwater: Occurrences, Remediation and Management: *Proceedings of the Pre-Congress Workshop "Natural Arsenic in Groundwater", 32nd International Geological Congress, Florence, Italy, 18-19 August 2004*. Taylor & Francis Group.

Caldas, D., Pestana, I. A., Almeida, M. G., Henry, F. C., Salomão, M. S. M. B., de Souza, C. M. M. (2016). Risk of ingesting As, Cd, and Pb in animal products in north Rio de Janeiro state, Brazil. *Chemosphere*, 164, 508-515.

Campos, M. L., Guimarães Guilherme, L. R., Siqueira Lopes, R., Silveira Antunes, A., Granate de Sá e Melo Marques, J. J., & Curi, N. (2007). Teor e capacidade máxima de adsorção de arsênio em Latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 31(6).

Cantoni, Mariana. (2010). *Arsênio em solos do Estado de São Paulo: método analítico, concentração de base e sorção*. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Agricultura Tropical e Subtropical, Instituto Agrônomo, Campinas.

Caporale, A. G., Pigna, M., Sommella, A., Dynes, J. J., Cozzolino, V., & Violante, A. (2013). Influence of compost on the mobility of arsenic in soil and its uptake by bean plants (*Phaseolus vulgaris* L.) irrigated with arsenite-contaminated water. *Journal of environmental management*, 128, 837-843.

Chung, J. Y., Yu, S. D., Hong, Y. S. (2014). Environmental source of arsenic exposure. *Journal of Preventive Medicine and Public Health*, 47(5), 253.

Ciminelli, V. S., Gasparon, M., Ng, J. C., Silva, G. C., & Caldeira, C. L. (2017). Dietary arsenic exposure in Brazil: The contribution of rice and beans. *Chemosphere*, 168, 996-1003.

CONAMA (2008). Conselho Nacional do Meio Ambiente Nº 396/2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Publicação DOU nº 66, 66-68.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente . Resolução Nº 420, de 28 de dezembro de 2009 [internet]. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, DF: Diário Oficial [da] União Nº 249, Dezembro 2009, p 81-84. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 13 de janeiro de 2019.

Cox, M. S. 1995. *Arsenic Characterization in Soil and Arsenic Effects on Canola Growth*. LSU Historical Dissertations and Theses. 6003.

CPRM. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Serviço Geológica do Brasil. Projeto Rio de Janeiro. Mapa de favorabilidade hidrogeológica do Estado do Rio de Janeiro (2001). Brasília: DICART. *Mapa geológico do Estado do Rio de Janeiro*.

Das, H. K., Mitra, A. K., Sengupta, P. K., Hossain, A., Islam, F., Rabbani, G. H. (2004). Arsenic concentrations in rice, vegetables, and fish in Bangladesh: a preliminary study. *Environment international*, 30(3), 383-387.

Datta, B. K., Bhar M. K., Patra, P. H., Majumdar, D., Dey, R. R., Sarkar, S., Mandal, T. K., Chakraborty A. K. (2012). Effect of environmental exposure of arsenic on cattle and poultry in Nadia district, West Bengal, India. *Toxicology international*, India ,19(1),59-62.

de Sousa, P. J. P. G.. 2013. *Remoção de Arsênio por Compostos de Ferro e por Ferro Nanoparticulado*. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas e Geo-ambiente, Universidade do Porto, Porto, 2013.

Degryse, F., Smolders, E. (2006). Mobility of Cd and Zn in polluted and unpolluted Spodosols. *European Journal of Soil Science*, 57(2), 122-133.

dos Santos, E. J., Herrmann, A. B., Frescura, V. L. A., & Curtius, A. J. (2005). Simultaneous determination of As, Hg, Sb, Se and Sn in sediments by slurry sampling axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry using on-line chemical vapor generation with internal standardization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20(6), 538-543.

EFSA. European Food Safety Authority. (2009). Scientific opinion on arsenic in food. *EFSA Journal*, 7(10), 1351-1550.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (2016). Mapas de solos no Estado do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://geoinfo.cnps.embrapa.br/maps/461#more>>. Acesso em: 19 de dezembro de 2018.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2011). The state of the world's land and water resources for food and agriculture (SOLAW) – Managing systems at risk. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome and Earthscan, London.

Finnegan, P., Chen, W. (2012). Arsenic toxicity: the effects on plant metabolism. *Frontiers in physiology*, 3, 182.

Frankenberger Jr, W. T. (Ed.). (2001). *Environmental chemistry of arsenic*. CRC Press.

Ghosh, A., Awal, M. A., Majumder, S., Sikder, M. H., Rao, D. R. (2012). Arsenic residues in broiler meat and excreta at arsenic prone areas of Bangladesh. *Bangladesh Journal of Pharmacology*, 7(3), 178-185.

Hu, Y., Zhang, W., Cheng, H., & Tao, S. (2017). Public health risk of arsenic species in chicken tissues from live poultry markets of Guangdong province, China. *Environmental Science & Technology*, 51(6), 3508-3517.

IARC (International Agency for Research on Cancer), 2012. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. IARC Monographs, Vol. 100 (C). International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2018). IBGE Cidades. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/sao-joao-da-barra>>. Acesso em 26 de julho de 2018.

Islam, M. N., Das, B. K., & Huque, M. E. (2018). Risk Assessment for Bangladeshis due to Arsenic Exposure from Consumption of Vegetables Grown with Natural Arsenic Contaminated Groundwater. *Indian Journal of Science and Technology*, 11(6).

Islam, M. S., Ahmed, M. K., Habibullah-Al-Mamun, M., Islam, K. N., Ibrahim, M., & Masunaga, S. (2014). Arsenic and lead in foods: a potential threat to human health in Bangladesh. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 31(12), 1982-1992.

Islam, M. S., Awal, M. A., Mostofa, M., Begum, F., Myenuddin, M. (2013). Detection of arsenic in chickens and ducks. *International Journal of Scientific Research and Management*, 1, 56-62.

Joseph, T., Dubey, B., & McBean, E. A. (2015). A critical review of arsenic exposures for Bangladeshi adults. *Science of the Total Environment*, 527, 540-551.

Juhasz AL, Smith E, Weber J, Rees M, Rofe A, Kuchel T, Sansom L, Naidu R. (2006). In vivo assessment of arsenic bioavailability in rice and its significance for human health risk assessment. *Environmental Health Perspectives*;114(1):1826–31

Karimi, N., & Alavi, M. (2016). Arsenic contamination and accumulation in soil, groundwater and wild plant species from Qorveh County, Iran. *Biharean Biologist*, 10(2), 69-73.

Khan, S. I., Ahmed, A. M., Yunus, M., Rahman, M., Hore, S. K., Vahter, M., & Wahed, M. A. (2010). Arsenic and cadmium in food-chain in Bangladesh—an exploratory study. *Journal of health, population, and nutrition*, 28(6), 578.

Křibek, B., Majer, V., Knésl, I., Nyambe, I., Mihaljevič, M., Ettler, V., & Sracek, O. (2014). Concentrations of arsenic, copper, cobalt, lead and zinc in cassava (*Manihot esculenta* Crantz) growing on uncontaminated and contaminated soils of the Zambian Copperbelt. *Journal of African Earth Sciences*, 99, 713-723.

Kroese, D. P., Brereton, T., Taimre, T., & Botev, Z. I. (2014). Why the Monte Carlo method is so important today. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 6(6), 386-392.

Laparra, J. M., Vélez, D., Barberá, R., Farré, R., & Montoro, R. (2005). Bioavailability of inorganic arsenic in cooked rice: practical aspects for human health risk assessments. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(22), 8829-8833.

Li, L., Hang, Z., Yang, W. T., Gu, J. F., & Liao, B. H. (2017). Arsenic in vegetables poses a health risk in the vicinity of a mining area in the southern Hunan Province, China. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 23(6), 1315-1329.

Loutfy, N., Fuerhacker, M., Tundo, P., Racanelli, S., El Dien, A. G., Ahmed, M. T. (2006). Dietary intake of dioxins and dioxin-like PCBs, due to the consumption of dairy products, fish/seafood and meat from Ismailia city, Egypt. *Science of the total environment*, 370(1), 1-8.

Manzatto, C. V., Freitas Junior, E. D., & Peres, J. R. R. (2002). Uso agrícola dos solos brasileiros. Rio de Janeiro: *Embrapa Solos*. 184 pp.

Masson, P., Prunet, T., & Orignac, D. (2006). Arsenic determination in plant samples by hydride generation and axial view inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Microchimica Acta*, 154(3-4), 229-234.

Mbilu, Z. J., Lyimo, M. E. (2015). Heavy metals contamination in soils and selected edible parts of free-range local chicken. *International journal of environmental science and technology*, 12(4), 1409-1414.

Melo, R. F., Dias, L. E., Assis, I. R. (2015). Potencial de Espécies de Leguminosas para Recuperação de Solo Contaminado por Arsênio (Legumes Species Potential for Contaminated Soil Recovery for Arsenic). *Revista Brasileira de Geografia Física*, 8(3), 938-949.

Melo, R. F., Dias, L. E., Assis, I. R., Anjos, N. (2018). Efeito de doses de fósforo na mobilidade do arsênio e no desenvolvimento de duas essências florestais. *Revista Brasileira de Geografia Física*, 11(2).

Melo, R. F., R., Dias, L. E., Vargas de Mello, J. W., Alves de Oliveira, J. (2009). Potencial de quatro espécies herbáceas forrageiras para fitorremediação de solo contaminado por arsênio. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33(2).

Meneguelli-Souza, A.C. (2018) Geoquímica de arsênio na bacia inferior do rio Paraíba do Sul. Tese. 164p.

- Misenheimer, J., Nelson, C., Huertas, E., Medina-Vera, M., Prevatte, A., & Bradham, K. (2018). Total and Bioaccessible Soil Arsenic and Lead Levels and Plant Uptake in Three Urban Community Gardens in Puerto Rico. *Geosciences*, 8(2), 43.
- Nachman, K. E., Baron, P. A., Raber, G., Francesconi, K. A., Navas-Acien, A., & Love, D. C. (2013). Roxarsone, inorganic arsenic, and other arsenic species in chicken: a US-based market basket sample. *Environmental health perspectives*, 121(7), 818.
- Nriagu, J. O., Bhattacharya, P., Mukherjee, A. B., Bundschuh, J., Zevenhoven, R., & Loepfert, R. H. (2007). Arsenic in soil and groundwater: an overview. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, 9, 3-60.
- Oberoi, S., Barchowsky, A., & Wu, F. (2014). The global burden of disease for skin, lung and bladder cancer caused by arsenic in food. *Cancer epidemiology and prevention biomarkers*.
- O'Day, P. A. (2006). Chemistry and mineralogy of arsenic. *Elements*, 2(2), 77-83.
- Ogbomida, E. T., Nakayama, S. M., Bortey-Sam, N., Oroszlany, B., Tongo, I., Enuneku, A. A., Ozekeke, O., Ainerua, M. O., Fasipe, I. P., Ezemonye, L. I., Mizukawa, H., Ikenaka, Y., Ishizuka, M. (2018). Accumulation patterns and risk assessment of metals and metalloid in muscle and offal of free-range chickens, cattle and goat in Benin City, Nigeria. *Ecotoxicology and environmental safety*, 151, 98-108.
- Paez-Osuna, P., Frías-Espericueta, M. G., Osuna-López, J. I. (1995). Trace metal concentrations in relation to season and gonadal maturation in the oyster *Crassostrea iridescens*. *Marine Environmental Research*. Nova Iorque, 40(1), 19-31.
- Pizarro, I., Roman, D., Gomez, M. M., & Palacios, M. A. (2015). Arsenic status and speciation in chicken heart tissues. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 60(4), 2664-2670.
- R Core Team (2018). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.
- Sadee, B. A., Foulkes, M. E., & Hill, S. J. (2016). A study of arsenic speciation in soil, irrigation water and plant tissue: A case study of the broad bean plant, *Vicia faba*. *Food chemistry*, 210, 362-370.
- Schaefer M.V., Guo, X., Gan, Y., Benner, S.G., Griffin, A.M., Gorski, C.A., Wang, Y., Fendorf, S., 2017. Redox controls on arsenic enrichment and release from aquifer sediments in central Yangtze River Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 204: 104-119
- Silva, J. M. B., Barrio, R. J. Moreira, J. C. (2014). Arsênico - saúde: uma relação que exige vigilância. *Revista Visa em debate sociedade, ciência e tecnologia. Vigilância Sanitária em Debate*. 2014; 2(1): 57-63. Disponível em: Acesso em: 20 fev. 2017.

Uddh-Söderberg, T. E., Gunnarsson, S. J., Hogmalm, K. J., Lindegård, M. B. G., & Augustsson, A. L. (2015). An assessment of health risks associated with arsenic exposure via consumption of homegrown vegetables near contaminated glassworks sites. *Science of the Total Environment*, 536, 189-197.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. 2007. Sample digestion methods: Microwave assisted digestion of aqueous samples and extracts (Method 3015A), 2008. EPA Test Methods On-line (SW-846). <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3015a.pdf>>.

Venables, W. N. & Ripley, B. D. (2002). *Modern Applied Statistics with S*. Fourth Edition. Springer, New York. ISBN 0-387-95457

WHO (2001). *Arsenic and Arsenic Compounds (Environmental Health Criteria 224)*, 2nd ed. Geneva: World Health Organization, International Programme on Chemical Safety.

WHO. World Health Organization. (2003). *Arsenicosis case-detection, management and surveillance: report of a regional consultation, New Delhi, India, 5-9 November 2002*. In *Arsenicosis case-detection, management and surveillance: report of a regional consultation, New Delhi, India, 5-9 November 2002*.

WHO. World Health Organization. (2017). *Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating first addendum*. 4. ed. Geneva: 541pp.

Zhao, F. J., Ago, Y., Mitani, N., Li, R. Y., Su, Y. H., Yamaji, N., ... & Ma, J. F. (2010). The role of the rice aquaporin Lsi1 in arsenite efflux from roots. *New Phytologist*, 186(2), 392-399.

Zhao, F. J., Ma, J. F., Meharg, A. A., & McGrath, S. P. (2009). Arsenic uptake and metabolism in plants. *New Phytologist*, 181(4), 777-794.

7. Material Suplementar

Material Suplementar 1 – Concentração de Arsênio (mg kg^{-1}) nas diferentes áreas e estações de coleta.

Área	Estação	Matriz	Vegetal	Tecido	As (mg kg^{-1})
Horta Urbana	ago/17	Vegetal	Acelga	Raiz	<LD
			Acelga	Folha	<LD
			Alface Crespa	Folha	$0,024 \pm 0,008$
			Alface	Folha	$0,022 \pm 0,004$
			Berinjela	Fruto	$0,114 \pm 0,031$
			Beterraba	Raiz	0,019
			Beterraba	Folha	<LD
			Cenoura	Folha	$0,023 \pm 0,004$
			Couve	Folha	$0,030 \pm 0,014$
		Solo		$1,274 \pm 0,125$	
	mai/18	Vegetal	Aipim	Folha	<LD
			Alface	Raiz	$0,108 \pm 0,026$
			Alface	Folha	$0,047 \pm 0,047$
			Berinjela	Raiz	$0,175 \pm 0,077$
			Berinjela	Folha	$0,096 \pm 0,022$
			Berinjela	Fruto	<LD
			Cebolinha	Raiz	$0,084 \pm 0,020$
			Cebolinha	Folha	0,015
			Couve	Raiz	<LD
			Couve	Folha	<LD
			Agua		$0,054 \pm 0,007$
	Solo		$0,765 \pm 0,904$		
Horta Rural	ago/17	Vegetal	Abobrinha	Fruto	<LD
			Aipim	Raiz	$0,194 \pm 0,060$
			Aipim	Folha	$0,523 \pm 0,389$
			Alface	Folha	<LD
			Jiló	Fruto	$0,055 \pm 0,001$
			Pimentão	Fruto	$0,071 \pm 0,033$
			Quiabo	Fruto	$0,025 \pm 0,003$
		Solo		$1,367 \pm 0,141$	
	mai/18	Vegetal	Aipim	Raiz	<LD
			Aipim	Folha	$0,061 \pm 0,012$
			Agua		$0,021 \pm 0,004$
			Solo		$0,373 \pm 0,147$

Material Suplementar 2 – Razões entre as concentrações de arsênio nos diferentes compartimentos ambientais e espécies.

Área	Espécie	Razão Raiz/Solo	Razão Parte Aérea/Raiz	Razão Solo/Água
Horta Rural	Aipim	0,26 ± 0,21	0,46 ± 0,29	40,0 ± 34,3
Horta Urbana	Alface	0,14 ± 0,11	0,21 ± 0,09	23,7 ± 5,1
	Beterraba	0,22 ± 0,18	0,62 ± 0,22	
	Cebolinha	0,10 ± 0,08	0,16 ± 0,01	
	Geral	0,15 ± 0,13	0,37 ± 0,32	

2. Considerações Finais

Desastres recentes como o de Mariana (G1, 2015) e de Brumadinho (G1, 2019) no estado de Minas Gerais – Brasil – liberam rejeitos ricos em ferro que usualmente apresentam o As associado (WHO, 2001). No caso de Mariana, exames constataram intoxicação por As em moradores de cidade atingida pelos rejeitos (Vormittag, 2018). Casos desta magnitude ampliam a importância de se entender a dinâmica do As e outros metais pesados nos mais diversos ambientes, e este estudo busca acrescentar o entendimento destes mecanismos de modo a colaborar com possíveis políticas públicas de prevenção de contaminação. Além disto, trabalho pode subsidiar dados para os órgãos ambientais competentes de modo a sugerir adequações da legislação para valor máximo permitido em alimentos no Brasil.

Apesar dos resultados mostrarem que as concentrações de As nos solos estão mais de 20 vezes abaixo do permitido pela legislação brasileira para solos agrícolas (CONAMA, 2009), alguns vegetais apresentaram concentrações próximas ou até excederam os limites considerados seguros pela ANVISA (2013). Isto apenas reforça a dificuldade de predição da concentração de As a partir de uma fonte pontual no solo. As razões de concentração entre os compartimentos analisados sugerem que a região de estudo, embora apresente concentrações de As menores na água e no solo em comparação a outros estudos ao redor do mundo, disponibiliza o As presente com maior eficiência.

As altas concentrações encontradas nas vísceras do frango colocam os consumidores locais em risco, visto que excedem os limites determinados. Estudos com uma maior representatividade amostral, estudos que avaliem as taxas de ingestão de As da população como um todo e de seus grupos mais vulneráveis (como idosos e crianças) e estudos que avaliem a concentração de As no organismo (e.g. sangue e cabelo) destas pessoas são indicados para determinar em que grau de perigo os mesmos se encontram. Outros poços na região devem ser analisados, já que podem estar sob as mesmas condições e expondo um maior número de pessoas.

3. Referências Bibliográficas

Altaş, L., Işık, M., & Kavurmacı, M. (2011). Determination of arsenic levels in the water resources of Aksaray Province, Turkey. *Journal of environmental management*, 92(9), 2182-2192.

ANVISA. Agência Nacional De Vigilância Sanitária. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. Resolução RDC n. 42, de 29 de agosto de 2013.

Arain, M. B., Kazi, T. G., Baig, J. A., Jamali, M. K., Afridi, H. I., Shah, A. Q., Jalbani, N., Sarfraz, R. A. (2009). Determination of arsenic levels in lake water, sediment, and foodstuff from selected area of Sindh, Pakistan: estimation of daily dietary intake. *Food and Chemical Toxicology*, 47(1), 242-248.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2007). U.S. department of health and human services. Toxicological profile for Arsenic. Atlanta.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. department of health and human services. Priority List of Hazardous Substances, 2013. Disponível

em: <http://atsdr.cdc.gov/spl/resources/2013_atsdr_substance_priority_list>. Acesso em: 30 de dezembro de 2018.

Ayers, R. S., & Westcot, D. W. (1994). Water quality for agriculture (Vol. 29 Rev 1). Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations.

Azam, S. M. G. G., Sarker, T. C., & Naz, S. (2016). Factors affecting the soil arsenic bioavailability, accumulation in rice and risk to human health: A review. *Toxicology mechanisms and methods*, 26(8), 565-579.

Azevedo, L. S., Pestana, I. A., Meneguelli-Souza, A. C., Ramos, B., Pessanha, D. R., Caldas, D., Almeida, M. G., Souza, C. M. M.. (2018). Risk of exposure to total and inorganic arsenic by meat intake among different age groups from Brazil: a probabilistic assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(35), 35471-35478.

- Barreto, A. B. C., Monsores, A. L. M., Leal, A. S., Pimentel, J.(2000). Caracterização Hidrogeológica do Estado do Rio de Janeiro, Estudo Geoambiental do Estado do Rio de Janeiro. Brasília/CPRM, 2001. Mapa.
- Bauer, M., Blodau, C. (2006). Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Science of the Total Environment*, 354(2-3), 179-190.
- Benramdane, L., Accominotti, M., Fanton, L., Malicier, D., & Vallon, J. J. (1999). Arsenic speciation in human organs following fatal arsenic trioxide poisoning—a case report. *Clinical chemistry*, 45(2), 301-306.
- Bergqvist, C., Herbert, R., Persson, I., Greger, M. (2014). Plants influence on arsenic availability and speciation in the rhizosphere, roots and shoots of three different vegetables. *Environmental Pollution*, 184, 540-546.
- Borba, R. P., Figueiredo, B. R., Cavalcanti, J. A. (2004). Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). *Revista Escola de Minas, Ouro Preto*, 57(1), 45-51.
- Brammer, H., Ravenscroft, P. (2009). Arsenic in groundwater: a threat to sustainable agriculture in South and South-east Asia. *Environment International*, 35(3), 647-654.
- Brasil (2002). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 31, de 29 de janeiro de 2002. *Diário Oficial da União*.
- Brasil (2011). Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. *Diário Oficial da União*.
- Bundschuh, J., Bhattacharya, P., Chandrashekharam, D. (2005). Natural Arsenic in Groundwater: Occurrences, Remediation and Management: *Proceedings of the Pre-Congress Workshop " Natural Arsenic in Groundwater"*, 32nd International Geological Congress, Florence, Italy, 18-19 August 2004. Taylor & Francis Group.

Caetano, L. C. (2000) Água subterrânea no município de Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, Brasil: uma opção para o abastecimento. 179 f. Dissertação (Mestrado) - UNICAMP, Campinas, 2000.

Caldas, D., Pestana, I. A., Almeida, M. G., Henry, F. C., Salomão, M. S. M. B., de Souza, C. M. M. (2016). Risk of ingesting As, Cd, and Pb in animal products in north Rio de Janeiro state, Brazil. *Chemosphere*, 164, 508-515.

Campos, M. L., Guimarães Guilherme, L. R., Siqueira Lopes, R., Silveira Antunes, A., Granate de Sá e Melo Marques, J. J., & Curi, N. (2007). Teor e capacidade máxima de adsorção de arsênio em Latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 31(6).

Campos, M. L., Guimarães Guilherme, L. R., Silveira Antunes, A., & Sousa Carsten Borges, K. (2013). Teor de arsênio e adsorção competitiva arsênio/fosfato e arsênio/sulfato em solos de Minas Gerais, Brasil. *Ciência Rural*, 43(6).

CCA. Centro de Calidad Ambiental (1989). Acuerdo por el que se establecen los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCa-001/89. Diario Oficial de la Federación, v. 430, n. 9.

CCME (1999). Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian water quality guidelines for the protection of agricultural water uses: Arsenic. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.

Chatterjee, A., Das, D., Chakraborti, D. (1993). A study of ground water contamination by arsenic in the residential area of Behala, Calcutta due to industrial pollution. *Environmental Pollution*, 80(1), 57-65.

China (2013). National food safety standard-maximum levels of contaminants in food. People's Republic of china. GB 2762-2012.

Chung, J. Y., Yu, S. D., Hong, Y. S. (2014). Environmental source of arsenic exposure. *Journal of Preventive Medicine and Public Health*, 47(5), 253.

CONAMA (2008). Conselho Nacional do Meio Ambiente Nº 396/2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Publicação DOU nº 66, 66-68.

CONAMA. (2005). Conselho Nacional do Meio Ambiente Nº 357/2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicação DOU nº 053, 58-63.

CONAMA. (2009). Conselho Nacional do Meio Ambiente . Resolução Nº 420, de 28 de dezembro de 2009 [internet]. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, DF: Diário Oficial [da] União Nº 249, Dezembro 2009, p 81-84. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 13 de janeiro de 2019.

Costa, A.N., Alves, M.G., Polivanov, H., Silva, G.C., Costa, M.C.O. (2011). Qualidade das águas subterrâneas da Bacia Sedimentar de Campos dos Goytacazes-RJ, Brasil. *Revista de Geología Aplicada a la Ingeniería y al Ambiente*. 26: 37 - 52

Cox, M. S. 1995. *Arsenic Characterization in Soil and Arsenic Effects on Canola Growth*. LSU Historical Dissertations and Theses. 6003.

CPRM. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Serviço Geológico do Brasil. (2000) Mapa de aptidão agrícola das terras do Estado do Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/arquivos/pdf/rj/aptidao/aptidao_mapas.pdf>. Acesso em: 6 de julho de 2018.

CPRM. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. (2001). Serviço Geológica do Brasil. Projeto Rio de Janeiro. Mapa de favorabilidade hidrogeológica do Estado do Rio de Janeiro (2001). Brasília: DICART. *Mapa geológico do Estado do Rio de Janeiro*.

Das, H. K., Mitra, A. K., Sengupta, P. K., Hossain, A., Islam, F., Rabbani, G. H. (2004). Arsenic concentrations in rice, vegetables, and fish in Bangladesh: a preliminary study. *Environment international*, 30(3), 383-387.

Datta, B. K., Bhar M. K., Patra, P. H., Majumdar, D., Dey, R. R., Sarkar, S., Mandal, T. K., Chakraborty A. K. (2012). Effect of environmental exposure of arsenic on cattle and poultry in Nadia district, West Bengal, India. *Toxicology international*, India ,19(1),59-62.

de Figueiredo, B. R., Borba, R. P., Angélica, R. S. (2007). Arsenic occurrence in Brazil and human exposure. *Environmental geochemistry and health*, 29(2), 109-118.

de Sousa, P. J. P. G.. 2013. *Remoção de Arsénio por Compostos de Ferro e por Ferro Nanoparticulado*. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas e Geo-ambiente, Universidade do Porto, Porto, 2013.

Dionísio, A. G. G., Gonzalez, M. H., Nóbrega, J. A. (2011). Determinação de arsênio em amostras da cadeia produtiva de frangos de corte por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. *Química Nova*, São Paulo, 34(1), 49-52.

Dixon, H. B. (1996). The biochemical action of arsenic acids especially as phosphate analogues. In *Advances in Inorganic Chemistry*. Academic Press, 44. 191-227.

EC. European Commission. (2002). Directive 2002/32/EC of the European Parliament and of the Council of 7 May 2002 on undesirable substances in animal feed. *Off. J. Eur. Comm*, 140, 10-21.

EC. European Commission. (2015). Commission Regulation (EU) 2015/1006 of 25 June 2015 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of inorganic arsenic in foodstuffs. *Off. J. Eur. Union*, 161(14), 1993-1995.

EFSA. European Food Safety Authority. (2009). Scientific opinion on arsenic in food. *EFSA Journal*, 7(10), 1351-1550.

EFSA. European Food Safety Authority. (2014). Dietary exposure to inorganic arsenic in the European population. *EFSA Journal*, 12(3), 3597.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2006). Arsenic contamination of irrigation water, soil and crops in Bangladesh: Risk implications for sustainable agriculture and food safety in Asia. *RAP Publication* (FAO).

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2015). Codex Alimentarius Commission. (2016). General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed (CODEX STAN 193-1995).

FDA. United States Food And Drug Administration. (2016) Total Diet Study Statistics on Element Results. Disponível em: < <https://www.fda.gov/downloads/Food/FoodSafety/FoodContaminantsAdulteration/TotalDietStudy/UCM243059.pdf>>. Acesso em: 17 de outubro de 2018.

Ferrari, A.L., Melo, E.F., Vaz, M.A.A., Dalcomo, M.T., Brenner, T.L., Silva, V.P., Nassar, W.M. (1981). Projeto Carta Geológica do Rio de Janeiro – Bloco Campos - Relatórios Técnicos, volume I 1981 – DRM – Geomitec, Geologia e Mineração Trabalhos Técnicos Ltda. 172p.

Fontes, S. C., Burla, R.(2014). Caracterização dos aspectos socioeconômicos e do processo produtivo agrícola dos produtores rurais da microbacia do Rio Doce, São João da Barra, RJ. *Vértices*. Campos dos Goytacazes, 17(1), 149-162.

Francis, C. W., White, G. H.(1987). Leaching of toxic metals from incineration ashes. *Journal (Water Pollution Control Federation.)*, 59(1), 979-986.

Frankenberger Jr, W. T. (Ed.). (2001). *Environmental chemistry of arsenic*. CRC Press.

Freire, C., Koifman, R. J., Fujimoto, D., de Oliveira Souza, V. C., Barbosa Jr, F., Koifman, S. (2015). Reference values of cadmium, arsenic and manganese in blood and factors associated with exposure levels among adult population of Rio Branco, Acre, Brazil. *Chemosphere*, 128, 70-78.

G1. 2015. Barragem se rompe, e enxurrada de lama destrói distrito de Mariana. Disponível em:< <http://g1.globo.com/minas-gerais/noticia/2015/11/barragem-de-rejeitos-se-rompe-em-distrito-de-mariana.html>>. Acesso em: 19 de fevereiro de 2019.

G1. 2019. Barragem da Vale se rompe em Brumadinho, MG. Disponível em:< <https://g1.globo.com/mg/minas-gerais/noticia/2019/01/25/bombeiros-e-defesa-civil-sao-mobilizados-para-chamada-de-rompimento-de-barragem-em-brumadinho-na-grande-bh.gh.html>>. Acesso em: 19 de fevereiro de 2019.

Ghosh, A., Awal, M. A., Majumder, S., Sikder, M. H., Rao, D. R. (2012). Arsenic residues in broiler meat and excreta at arsenic prone areas of Bangladesh. *Bangladesh Journal of Pharmacology*, 7(3), 178-185.

Gontijo, B., Bittencourt, F. (2005). Arsenic: A historical review. *Anais Brasileiros de Dermatologia*, 80(1), 91-95.

Gonzalez, M. J.; Aguilar, M. V.; Martinez, M. C. Mechanisms of absorption of As₂O₅ from rat small intestine: the effect of different parameters. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 11, n. 4, p. 239–47. 1997.

Hathaway, G. J., Proctor, N. H., Hughes, J. P., & Fischman, M. L. (1991). Arsenic and arsine. *Chemical hazards of the workplace. Third edition. New York: Van Nostrand Reinhold. p, 92-6.*

Herbel, M., Fendorf, S. (2006). Biogeochemical processes controlling the speciation and transport of arsenic within iron coated sands. *Chemical Geology*, 228(1-3), 16-32.

Hu, Y., Zhang, W., Cheng, H., & Tao, S. (2017). Public health risk of arsenic species in chicken tissues from live poultry markets of Guangdong province, China. *Environmental Science & Technology*, 51(6), 3508-3517.

Huq, S. I., Joardar, J. C., Parvin, S., Correll, R., Naidu, R. (2006). Arsenic contamination in food-chain: transfer of arsenic into food materials through groundwater irrigation. *Journal of health, population, and nutrition*, 24(3), 305.

IARC (International Agency for Research on Cancer), 2012. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. IARC Monographs, Vol. 100 (C). International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2018). Censo Agropecuário. 2017 resultados preliminares. Disponível em:

<<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/sao-joao-da-barra/pesquisa/24/76693>>.

Acesso em: 17 de dezembro de 2018.

Islam, M. S., Awal, M. A., Mostofa, M., Begum, F., Myenuddin, M. (2013). Detection of arsenic in chickens and ducks. *International Journal of Scientific Research and Management*, 1, 56-62.

Joseph, T., Dubey, B., & McBean, E. A. (2015). A critical review of arsenic exposures for Bangladeshi adults. *Science of the Total Environment*, 527, 540-551.

Kader, M., Lamb, D. T., Megharaj, M., & Naidu, R. (2016). Sorption parameters as a predictor of arsenic phytotoxicity in Australian soils. *Geoderma*, 265, 103-110.

Kazi, T. G., Shah, A. Q., Afridi, H. I., Shah, N. A., Arain, M. B. (2013). Hazardous impact of organic arsenical compounds in chicken feed on different tissues of broiler chicken and manure. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 87, 120-123.

Khan, S. I., Ahmed, A. M., Yunus, M., Rahman, M., Hore, S. K., Vahter, M., & Wahed, M. A. (2010). Arsenic and cadmium in food-chain in Bangladesh—an exploratory study. *Journal of health, population, and nutrition*, 28(6), 578.

Kitchin, K. T. (2001). Recent advances in arsenic carcinogenesis: modes of action, animal model systems, and methylated arsenic metabolites. *Toxicology and applied pharmacology*, 172(3), 249-261.

Klaassen, C. D., Liu, J. (1997). Role of metallothionein in cadmium-induced hepatotoxicity and nephrotoxicity. *Drug metabolism reviews*, 29(1-2), 79-102.

Komárek, M., Chrastný, V., Štíhová, J. (2007). Metal/metalloid contamination and isotopic composition of lead in edible mushrooms and forest soils originating from a smelting area. *Environment international*, 33(5), 677-684.

Ley 24.051, de 8 de janeiro de 1992. (1992). Ambito de aplicación y disposiciones generales. Registro de Generadores y Operadores. Manifiesto. Generadores. Transportistas. Plantas de Tratamiento y disposición final. Responsabilidades.

Infracciones y sanciones. Régimen penal. Autoridad de Aplicación. Disposiciones Complementarias. Buenos Aires, Argentina.

Liebscher, K., Smith, H. (1968). Essential and nonessential trace elements: A method of determining whether an element is essential or nonessential in human tissue. *Archives of Environmental Health: An International Journal*, 17(6), 881-890.

Lindberg, A.L., Kumar, R., Goessler, W., Thirumaran, R., Gurzau, E., Koppova, K., Rudnai, P., Leonardi, G., Fletcher, T., Vahter, M., 2007. Metabolism of low dose inorganic arsenic in a Central European population—influence of gender and genetic polymorphism. *Environmental Health Perspective*, 115: 1081–1086.

Loutfy, N., Fuerhacker, M., Tundo, P., Raccanelli, S., El Dien, A. G., Ahmed, M. T. (2006). Dietary intake of dioxins and dioxin-like PCBs, due to the consumption of dairy products, fish/seafood and meat from Ismailia city, Egypt. *Science of the total environment*, 370(1), 1-8.

Mabuchi, K., Lilienfeld, A. M., & Snell, L. M. (1980). Cancer and occupational exposure to arsenic: a study of pesticide workers. *Preventive medicine*, 9(1), 51-77.

Martins, A. M., Capucci, E., Caetano, L. C., Cardoso, G., Barreto, A. B., Monsorens, A. L. M., Leal, A. S., Viana, P. (2006). Hidrogeologia do Estado do Rio de Janeiro. *Águas Subterrâneas*.

Matschullat, J., Deschamps, E. (2007). Arsênio antropogênico e natural: um estudo em regiões do Quadrilátero Ferrífero. *Fundação Estadual do Meio Ambiente*, Belo Horizonte.

MINAM. Ministerio del Ambiente (2015). Decreto Supremo Nº 015-2015. Modifican los estándares nacionales de calidad ambiental para agua y establecen disposiciones complementarias pra su aplicación.

Mirlean Mirlean, N., Baisch, P., & Diniz, D. (2014). Arsenic in groundwater of the Paraíba do Sul delta, Brazil: an atmospheric source?. *Science of the Total Environment*, 482, 148-156.

MMTA. Minor Metal Trade Association. Arsenic. Disponível em: <<https://mmta.co.uk/metals/as/>>. Acesso em: 30 de janeiro de 2019.

Molin, M., Ulven, S. M., Meltzer, H. M., & Alexander, J. (2015). Arsenic in the human food chain, biotransformation and toxicology—review focusing on seafood arsenic. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 31, 249-259.

Moore, J. N., Ficklin, W. H., Johns, C. (1988). Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments. *Environmental Science Technology*, 22(1), 432–437.

Nachman, K. E., Baron, P. A., Raber, G., Francesconi, K. A., Navas-Acien, A., & Love, D. C. (2013). Roxarsone, inorganic arsenic, and other arsenic species in chicken: a US-based market basket sample. *Environmental health perspectives*, 121(7), 818.

Nascimento, F. M. F. (2012). Aquíferos do Estado do Rio de Janeiro. *XVII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVIII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços*.

Nriagu, J. O., Bhattacharya, P., Mukherjee, A. B., Bundschuh, J., Zevenhoven, R., & Loeppert, R. H. (2007). Arsenic in soil and groundwater: an overview. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, 9, 3-60.

O'Day, P. A. (2006). Chemistry and mineralogy of arsenic. *Elements*, 2(2), 77-83.

OECD. The Organisation for Economic Co-operation and Development. (2016). Meat consumption (indicator). Disponível em: <<https://data.oecd.org/agrooutput/meat-consumption.htm-en>>. Acessado em 15 de outubro de 2017.

Rahman, M. M., Dong, Z., & Naidu, R. (2015). Concentrations of arsenic and other elements in groundwater of Bangladesh and West Bengal, India: potential cancer risk. *Chemosphere*, 139, 54-64.

Ratnaike, R. N. (2003). Acute and chronic arsenic toxicity. *Postgraduate medical journal*, 79(933), 391-396.

Sakuma, A. M. (2004). Avaliação da exposição humana ao arsênio no Alto Vale do Ribeira, Brasil. 169 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Médicas, Campinas.

Scarpelli, W. (2010). Arsênio. Alerta de perigo. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/media/gestao_territorial/geologia_medica/slides_palestrall.pdf>. Acesso em: 1 de fevereiro de 2019.

Schaefer M.V., Guo, X., Gan, Y., Benner, S.G., Griffin, A.M., Gorski, C.A., Wang, Y., Fendorf, S., 2017. Redox controls on arsenic enrichment and release from aquifer sediments in central Yangtze River Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 204: 104-119

Silva, J. M. B., Barrio, R. J. Moreira, J. C. (2014). Arsênico - saúde: uma relação que exige vigilância. *Revista Visa em debate sociedade, ciência e tecnologia. Vigilância Sanitária em Debate*. 2014; 2(1): 57-63. Disponível em: Acesso em: 20 fev. 2017.

Silva, Talita Azevedo da. (2012) *Aquíferos do Estado do Rio de Janeiro: Levantamento e organização dos dados, análises hidrodinâmicas e hidrogeoquímicas*. 2012. 231 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

Smedley P. L., Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural Waters. *Appl Geochem* 17:517-568.

The Commission of the European Communities (CEC). (2001). Commission Directive 2001/22/EC. Relatório. Bruxelas, 2001. Relatório. Digital.

Takahashi, Y., Minamikawa, R., Hattori, K. H., Kurishima, K., Kihou, N., & Yuita, K. (2004). Arsenic behavior in paddy fields during the cycle of flooded and non-flooded periods. *Environmental Science & Technology*, 38(4), 1038-1044.

TULAS.Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria del Ecuador. (2003). Libro VI:Anexo I. Quito, Ecuador.

Uddh-Söderberg, T. E., Gunnarsson, S. J., Hogmalm, K. J., Lindegård, M. B. G., & Augustsson, A. L. (2015). An assessment of health risks associated with

arsenic exposure via consumption of homegrown vegetables near contaminated glassworks sites. *Science of the Total Environment*, 536, 189-197.

UNESP. Universidade Estadual Paulista. Arsênio. Disponível em: <http://www2.fc.unesp.br/lvq/LVQ_tabela/033_arsenio.html>. Acesso em: 30 de janeiro de 2019.

Vahter, M.(1999). Variation in human metabolism of arsenic. *Arsenic Exposure and Health Effects* (Abernathy C.O., Calderon R.L., Chappell W.R., eds). London: Elsevier Science Ltd, 267-279.

Vormitag, E. (2018). Resultados de Exames Toxicológicos – Município de Barra Longa – MG. Instituto Saúde e Sustentabilidade. Disponível em: <https://www.saudeesustentabilidade.org.br/wp-content/uploads/2018/04/relatorio_examess_toxicologicos_1304_2.pdf>. Acesso em: 19 de janeiro de 2019.

Waychunas, G. A., Rea, B. A., Fuller, C. C., & Davis, J. A. (1993). Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(10), 2251-2269.

WHO. World Health Organization. (2001). *Arsenic and Arsenic Compounds* (Environmental Health Criteria 224), 2nd ed. Geneva: World Health Organization, International Programme on Chemical Safety.

WHO. World Health Organization. (1983). Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Food Additives Series 570 Arsenic, Geneva, 1983. Relatório. Digital.

WHO. World Health Organization. (2003). Arsenicosis case-detection, management and surveillance: report of a regional consultation, New Delhi, India, 5-9 November 2002. In *Arsenicosis case-detection, management and surveillance: report of a regional consultation, New Delhi, India, 5-9 November 2002*.

WHO. World Health Organization. (2017). World Health Organization. (2017). Arsénico. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/es/>>. Acesso em: 19 de agosto de 2017.

Yamaguchi, N., Nakamura, T., Dong, D., Takahashi, Y., Amachi, S., Makino, T., 2011. Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution. *Chemosphere*. 83(7), 925-932.

Yu, R. C., Hsu, K. H., Chen, C. J., & Froines, J. R. (2000). Arsenic methylation capacity and skin cancer. *Cancer Epidemiology and Prevention Biomarkers*, 9(11), 1259-1262.