

Riscos cancerígenos e não cancerígenos para a saúde humana pela exposição a solos e produtos hortícolas numa área industrial Portuguesa

Cancer and non-cancer health risks from exposure to soils and horticultural products in a Portuguese industrial area

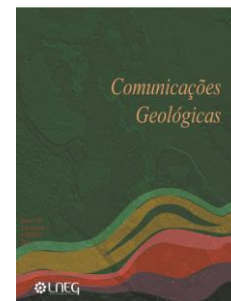
O. Neves^{1*}, M. Inácio², M. Cabral Pinto², A. Almeida³, E. Pinto³,
E. Ferreira da Silva², V. Pereira²

Recebido em 28/10/2019 / Aceite em 12/12/2019

Publicado online em julho de 2020

© 2020 LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia IP

Artigo original
Original article



Resumo: Elementos potencialmente perigosos (EPP) como o As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn foram analisados em solos, produtos hortícolas (couve, tomate e batata) e no cabelo humano de adultos (> 55 anos) e de crianças (4 a 8 anos). O objetivo foi avaliar riscos para a saúde humana por diferentes vias de exposição aos EPP e verificar relações entre dados ambientais e de biomonitorização (EPP no cabelo). A avaliação do risco de exposição por inalação, contacto dérmico e ingestão do solo recolhido em hortas particulares na envolvente do Complexo Químico de Estarreja, indicou risco não cancerígeno e cancerígeno para a saúde dos residentes, pelo As e Hg, em alguns dos locais amostrados. Entre as hortícolas, só o consumo de couve em 4 a 8% dos locais de amostragem revelou risco cancerígeno, para os dois grupos etários e por exposição ao As. Níveis mais elevados de As e Hg detectados no cabelo de crianças e adultos poderão traduzir exposição ambiental a estes elementos.

Palavras-chave: EPP, solo, produtos hortícolas, cabelo, risco.

Abstract: Potentially Hazardous Elements (PHEs) as As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn from different environmental compartments (soil, horticultural products) and human hair (children 4-8 years old; elderly adults > 55 years old) were analysed. This study aims to evaluate the risks to human health from different exposures pathways, and check for relations between environmental and biomonitoring data (PHEs human hair concentration). The risk evaluation from inhalation, dermic contact and ingestion of the soils collected in private kitchen gardens in the surroundings of Estarreja Chemical Complex (CQE) showed carcinogenic and non-carcinogenic health inhabitants risks, due to As and Hg. Exposure through consumption of tomatoes and potatoes does not present a health hazard. However, As exposure through the consumption of cabbages, indicated, although 4 to 8% of the sampling locations risk for both age groups. The higher As and Hg concentrations in both children and adult's hair may indicate environmental exposure to these elements.

Keywords: PHE, soil, crop, hair biomonitoring, health risk.

¹CERENA, DECCivil, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Portugal.

²Geobiotec, Dept° de Geociências, Universidade de Aveiro, Portugal.

³LAQV/REQUIMTE, Dept° de Química, Laboratório de Química Aplicada, Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, Portugal.

*Autor correspondente/Corresponding author:
orquidia.neves@tecnico.ulisboa.pt

1. Introdução

Alguns metais e metaloides, com origem natural ou antrópica, são reconhecidos como elementos potencialmente perigosos (EPP) para a saúde humana e o ambiente em geral (Gupta *et al.*, 2018). Estes elementos em determinadas condições podem entrar facilmente na cadeia alimentar, como por exemplo pelo enriquecimento em produtos agrícolas, consequência de elevadas concentrações disponíveis em solos. Este facto levou a reforçar as regulamentações internacionais e a vigilância da qualidade dos alimentos. Numerosos estudos epidemiológicos estabeleceram evidências que doenças cancerígenas podem ser atribuídas a exposições ambientais e muitos destes estudos usam o cabelo humano como biomarcador para detetar longos períodos de exposição (ex. Sthiannopkao *et al.* 2010; Wu *et al.*, 2016).

A área de estudo foi selecionada pela sua proximidade ao importante Complexo Químico, localizado a cerca de 2 km a norte da cidade de Estarreja (Fig. 1A, B) e que está em laboração desde a II Guerra Mundial. O concelho de Estarreja, com uma área de 108,2 km² e uma densidade populacional de 240,5 habitantes/km² (PRODATA, 2019) possui um antigo parque industrial, em franco crescimento com instalação de novas e variadas unidades fabris, contudo a sua população, principalmente a mais idosa, não deixou as suas atividades mais tradicionais: agricultura e a pastorícia.

Nas implicações ambientais, os principais problemas estão relacionados com processos de fabrico utilizados no passado (ex. produção de ácido sulfúrico a partir da ustulação de pirites ou produção de cloro e soda cáustica por eletrólise usando células com cátodo de mercúrio). Durante décadas, os resíduos sólidos permaneceram em parques, diretamente sobre os terrenos, e alguns efluentes líquidos circularam muito tempo, sem tratamento adequado, por valas de drenagem que atravessam terrenos agrícolas e/ou de pastorícia. No perímetro do CQE, Atkins (1997) Costa e Jesus-Rydin (2001) referiram a existência, na zona fabril, de 150 000 toneladas de resíduos de pirite, que incluem cinzas, poeira e lodo de tratamento de efluentes gasosos contendo contaminantes (As, Cu, Pb, Zn, etc.), 60 000 toneladas de resíduos contendo Hg e 300 000 toneladas de hidróxido de cálcio (Ca (OH)₂).

As referências à contaminação, diretamente relacionada com o Complexo Químico de Estarreja (CQE) são várias. As mais antigas, que datam da década de 80 e 90, referiam fundamentalmente concentrações elevadas de Hg em variados meios amostrais (Hall *et al.*, 1985, 1987; Lucas *et al.*, 1986; Pio *et al.*, 1986; Barradas, 1992; Inácio, 1993; Pereira e Duarte, 1994; Leitão *et al.*, 1994, Tavares, 1995; Inácio *et al.*, 1998). A situação atual é bastante diferente pois desde o início deste século várias obras de reabilitação têm sido implementadas e foi desativado o uso de células com cátodo de Hg. Contudo importa avaliar o passivo ambiental e as possíveis consequências para a população local (ex. Inácio *et al.*, 2014; Cabral Pinto *et al.*, 2018; Cabral Pinto *et al.*, 2019) que, historicamente, sempre fez uso da água subterrânea e solos nas suas atividades do dia-a-dia.

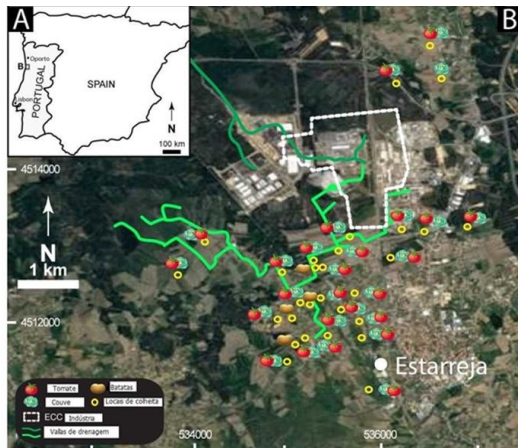


Figura 1. A) Localização geográfica da área em estudo; B) locais de amostragem dos solos e produtos hortícolas.

Figure 1. A) Geographic localization of the study area; B) soil and horticultural crops sampling sites.

A descrição da zona em estudo, nomeadamente, a geomorfologia, geologia e pedologia estão amplamente descritos na literatura (ex. Inácio, 1993). Areias eólicas, aluviões recentes e terraços fluviais constituem o principal bedrock. Os Podzóis, os solos mais representados na área, e que ocorrem principalmente na parte W, são solos arenosos, permeáveis, com baixo teor em matéria orgânica e de nutrientes, baixo valor de pH e de capacidade de troca catiónica (WRB, 2015). Os Cambissolos são o segundo tipo de solo mais representado na área, essencialmente na zona NE.

O objetivo do presente estudo foi integrar dados relativos a EPP de diferentes compartimentos ambientais (solo, produtos hortícolas) para estimar o risco cancerígeno e não cancerígeno para a saúde humana da comunidade local. Pretendeu-se ainda averiguar uma eventual relação entre dados ambientais e os dados de biomonitorização em cabelo humano.

2. Materiais e métodos

2.1. Amostragem e análise de solos e produtos hortícolas

Para o estudo foram usados um total de 26 amostras compósitas de solos agrícolas, recolhidos até à profundidade de 15 cm, em hortas particulares na zona envolvente ao CQE (Fig. 1). Nesses locais, foram colhidos os produtos hortícolas disponíveis, num total de 26 couves (*Brassica oleracea* L.), 25 tomates (*Lycopersicon esculentum* Mill) e 4 batatas (*Solanum tuberosum*, L.). Os solos foram secos a 40 °C e peneirados a < 2 mm (para

avaliação da sua qualidade) e a < 0,063 mm (para avaliação de risco para a saúde humana). Os produtos agrícolas foram lavados com cuidado com água da torneira e destilada, secos a 40 °C e finamente moídos. O peso fresco e seco foi registado para os cálculos necessários. As amostras de solo e produtos hortícolas foram submetidas, respetivamente, a decomposição ácida com água-régia e HNO₃, e sujeitas a análise química multielementar por ICP/ES-MS em laboratório certificado (ACME Laboratory, Vancouver, Canada). A qualidade analítica foi avaliada recorrendo a duplicados analíticos e a padrões internacionais (DS8 e OREAS45CA para os solos e V14 e V16 para os produtos hortícolas), tendo sido considerada satisfatória para os EPP em estudo (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn).

2.2. Amostragem e análise de cabelo humano

O programa de biomonitorização foi realizado em 127 residentes (88 com idade > 55 anos e 39 entre os 4-8 anos) que viveram permanentemente em Estarreja ou na sua envolvente. Os participantes mais velhos foram recrutados através de IPSS-Instituições Particulares de Solidariedade Social de diferentes localidades do município de Estarreja. Os participantes ou os seus pais (no caso de crianças) foram claramente informados sobre os objetivos do estudo e os que concordaram em participar deram o seu consentimento por escrito. Foi obtida a aprovação da Comissão Nacional de Protecção de Dados (Ref. N° 11726/2017). Amostras de cabelo (100 a 300 mg) foram recolhidas perto do couro cabeludo. Apenas amostras de indivíduos que não usavam tintas capilares e residiam permanentemente na área de estudo foram consideradas para análise. As amostras de cabelo foram devidamente lavadas com água destilada para remover completamente a contaminação exógena e secas a 95 °C por 40 horas até peso constante (Bass *et al.*, 2001). O material seco (~0,1 mg) foi mineralizado através de uma digestão ácida em forno de microondas com 1 mL de HNO₃ (> 65% m/m) e 0,5 ml de H₂O₂ (30% v/v). As concentrações de EPP foram determinadas através do ICP-OES/MS. Para o controle de qualidade analítica, utilizou-se o material de referência certificado para cabelo humano (ERM-DB001). A análise de amostras de cabelo de crianças também foi realizada por ICP-MS no Actlabs, um laboratório credenciado, após a lavagem do cabelo e digestão de acordo com um protocolo interno.

A análise estatística dos resultados obtidos nos solos, hortícolas e cabelos foi realizada com o programa STATISTICA 13.0.5.17.

2.3. Avaliação do risco para a saúde humana

Os riscos não cancerígenos e cancerígenos foram estimados de acordo com a metodologia proposta pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA 2001, 2011). A avaliação do risco para a saúde humana foi calculada assumindo que ambos os grupos etários: crianças (4-8 anos) e adultos (> 55 anos) estão diretamente expostos aos EPP através do solo (fracção < 0,063 mm) e pelo consumo de produtos agrícolas (couve, tomate e batata). As equações e factores utilizados para determinar a exposição aos EPP por ingestão, contato dérmico e inalação são as fornecidas pela USEPA (2001, 2011) e teve-se, igualmente, em consideração hábitos locais:

$$ED_{\text{ingestão}} = \frac{C \times TI \times FE \times DE \times Fc}{PC \times Tm} \quad (1)$$

$$ED_{\text{dérmico}} = \frac{C \times AS \times FA \times ABS \times FE \times DE \times Fc}{PC \times Tm} \quad (2)$$

$$ED_{\text{inalação}} = \frac{C \times T_{\text{Ina}} \times TE \times FE \times DE}{FEP \times PC \times T_m} \quad (3)$$

em que:

- ED - Exposição diária crónica (mg kg⁻¹/dia);
 C - Concentração de EPP no solo (fracção < 0,063 mm), tomate, batata e couve (mg kg⁻¹, peso fresco);
 TI - Taxa de ingestão de solo (200 mg/dia para crianças e 100 mg/dia para adultos), tomate fresco (50 g/dia para crianças e 100 g/dia para adultos), batata sem pele (50 g/dia para crianças e 100 g/dia para adultos), couve fresca (20 g/dia para crianças e 50 g/dia para adultos);
 FE - Frequência de exposição (312 dias/ano);
 DE - Duração da exposição (6 anos para crianças e 35 anos para adultos);
 PC - Peso Corporal (15 kg para crianças, 70 kg para adultos);
 T_m - Tempo médio (365 dias x 6 e 365 x 35, para crianças e adultos, respetivamente, para risco não cancerígeno e 365 dias x 70 para risco cancerígeno, em adultos e crianças);
 Fc - Fator conversão (10⁻⁶ ou 10⁻³);
 AS - Área de superfície da pele disponível para contato (2373 cm² para crianças e 6032 cm² para adultos);
 FA - Fator de aderência do solo à pele (0,2 mg.cm⁻² para crianças e 0,07 mg.cm⁻² para adultos);
 ABS - Fator de Absorção (0,001);
 Tina - Taxa de inalação (1,2 m³.h⁻¹ para crianças e 1,56 m³.h⁻¹ para adultos);
 TE - Tempo de exposição (8 e 4 horas/dia para adultos e crianças, respetivamente);
 FEP - Fator de emissão de partículas: 1,36 × 10⁹ m³ kg⁻¹.

O risco não cancerígeno para a saúde humana causado pela exposição aos EPP é expresso como um quociente de risco (equação 4):

$$QR = \frac{ED}{RfD} \quad (4)$$

em que o RfD é a dose de referência abaixo da qual não se deve verificar nenhum efeito adverso não cancerígeno para a saúde, para uma vida inteira de exposição. Os RfD para a respectiva via de exposição foram os indicados em IRIS (2019). O IR é o índice de risco crónico que resulta da soma dos quocientes de risco para várias vias de exposição para cada EPP (equação 5):

$$IR = \sum (QR_{\text{ingestão}} + QR_{\text{inalação}} + QR_{\text{dérmico}}) \quad (5)$$

Para valores de IR > 1, existe a hipótese de existir risco não cancerígeno; caso contrário, os indivíduos estão expostos a concentrações que não representam risco para a saúde.

O risco cancerígeno (RC) para a exposição ao As, Cd, Cr, Ni e Pb foi calculado de acordo com a equação (6) proposta pela USEPA (2011) e usando os fatores de inclinação (SF- Slope Factors) indicados por USDE (2013), para os elementos classificados como cancerígenos ou possivelmente cancerígenos pela IARC (2017):

$$QR = \sum (ED \times SF) \quad (6)$$

De acordo com a USEPA (2011), consideram-se valores não aceitáveis de risco cancerígeno para o ser humano, quando os valores de RC são superiores a 1x10⁻⁴, ou seja, até ao limite de probabilidade de pelo menos um indivíduo em 10 000 contrair cancro.

3. Resultados e Discussão

3.1. Avaliação do risco por exposição a solos e produtos hortícolas

Na tabela 1 apresentam-se os teores dos EPP nas 2 frações estudadas (F1- fracção < 0,063 mm e F2- fracção < 2 mm). Na fracção F2, verifica-se que mais de 50% das amostras apresentam concentrações em As, Cd, Cu, Hg, Pb e Zn superiores ao Valor de Referência para solos Portugueses (VR) (Inácio *et al.*, 2008) ou aos valores de referência dos solos mais representativos na área em estudo (Tab. 1). Nesta fracção uma elevada percentagem de amostras de solos apresentam, também, teores acima do valor de intervenção para uso agrícola, estabelecido no Canadá (CSQG): As 50%; Cu 15%; Hg 12%; Pb8%.

Tabela 1. Média aritmética, mediana e máximo das concentrações (mg kg⁻¹) em EPP nos solos agrícolas de Estarreja e alguns dados comparativos. (F1 = fracção < 0,063 mm; F2 = fracção < 2 mm; VRCambissolos e VRPodzóis - Valores de Referência para Cambissolos e Podzóis (Inácio Ferreira, 2004) VR-Valores de Referência para Solos Portugueses (Inácio *et al.*, 2008); CSQG - Valores de Intervenção para solos agrícolas no Canadá (CCME, 2011).

		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
F1	Mínimo	13	0,1	14	31	0,1	9,6	31	84
	Média	120	0,7	25	122	4,4	16	115	302
	Mediana	32	0,5	23	83	0,5	14	77	235
	Máximo	1077	2,6	50	417	42	44	388	1295
F2	Mínimo	3	<0,1	3	3	0,03	3	6	16
	Média	43	0,2	8	33	1,50	5	33	84
	Mediana	11	0,2	8	23	0,15	5	23	67
	Máximo	532	0,6	17	103	13,7	8	109	199
	VRCambissolos	17*	nd	16	12	nd	8	20	55
	VRPodzóis	5*	nd	3	2	nd	2	6	4
	VR Nacional	11*	0,1*	21*	16*	0,05*	16*	21*	55*
	CSQG	12	1,4	64	63	6,6	45	70	250

* Valores na fracção < 0,180 mm; nd - não disponível.

No que se refere à avaliação dos produtos hortícolas analisados e no âmbito deste trabalho, foram adotados os limites máximos de Cd e Pb em fresco (0,1 e 0,3 mg kg⁻¹, respetivamente), propostos pela Comissão da Europeia (Regulamento nº1881/2006) e os propostos pelo Ministério da Saúde da República Popular da China (GB 2762-2005), que estabelece os teores máximos de contaminantes nos alimentos para As, Cr e Hg (0,5, 0,5 e 0,01 mg kg⁻¹, respetivamente). Considerando estes valores de referência, verificou-se que apenas 4% das amostras de folhas da couve apresentavam concentrações de As, Cd e Hg acima dos limites para o consumo humano (Tab. 2). Esses resultados sugerem que não se espera que o consumo de tomate e a batata representem riscos para a saúde. Para aqueles elementos, o valor da média ou da mediana apresentou a seguinte tendência: concentrações (peso fresco) couve > tomate > batata.

Em termos de riscos para a saúde humana devido à exposição direta ao solo, os resultados obtidos sugerem que o Cd, Cr, Cu, Ni e Zn não representam risco não cancerígeno para as crianças e adultos. No que respeita ao As, para ambos os grupos, e ao Hg e Pb para as crianças, os resultados indicam possibilidade de risco potencial não cancerígeno (Tab. 3). O valor do IR para estes elementos foi controlado principalmente pela ingestão de partículas de solo. Comparativamente aos adultos o IR foi maior nas crianças, onde a percentagem de casos com IR superior a 1

foi de 85% para o As, 12% para o Hg e 8% para o Pb. De acordo com estes resultados recomenda-se que as crianças passem menos tempo em contato com estes solos e evitem a ingestão de partículas através do hábito de levar a mão à boca assim

Os valores de risco para a exposição a EPP classificados como cancerígenos a possivelmente cancerígenos para o ser humano (IARC, 2017) indicaram que, para o As no solo (Tab. 3),

Tabela 2. Estatística descritiva dos teores em EPP (peso fresco, mg kg⁻¹) nos produtos hortícolas estudados.

Table 2. Descriptive statistics for PHEs content (mg kg⁻¹ fresh weight) in studied horticultural crops.

Tomate (n=25)	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Mínimo	0,003	0,005	< LD	0,422	< LD	0,003	0,001	0,875
Média	0,010	0,015	0,0001	0,621	0,0002	0,019	0,006	1,931
Mediana	0,008	0,011	0,0001	0,575	0,0001	0,012	0,004	1,753
Máximo	0,032	0,053	0,0002	1,909	0,0015	0,064	0,031	5,070
LM	0,5	0,1	0,5	nd	0,01	nd	0,1	nd
amostras > LM (%)	0	0	0	nd	0	nd	0	nd
Batata (n=4)								
Mínimo	0,017	0,003	0,281	0,996	0,0002	0,016	0,002	2,661
Média	0,022	0,005	0,309	1,273	0,0002	0,017	0,007	3,149
Mediana	0,018	0,005	0,314	1,136	0,0002	0,017	0,002	3,325
Máximo	0,031	0,007	0,331	1,688	0,0004	0,018	0,018	3,461
LM	0,5	0,05	0,5	nd	0,01	nd	0,1	nd
amostras > LM (%)	0	0	0	nd	0	nd	0	nd
Couve (n=26)								
Mínimo	< 0,01	9,73	0,19	0,31	0,001	0,02	0,01	1,8
Média	0,05	36,4	0,26	0,58	0,005	0,09	0,02	12
Mediana	0,02	21,7	0,25	0,58	0,005	0,06	0,02	7
Máximo	0,50	175	0,39	1,12	0,012	0,28	0,06	93
LM	0,5	0,1	0,5	nd	0,01	nd	0,3	
amostras > LM (%)	4	4	0	nd	4	nd	0	nd

< LD. - inferior ao limite de detecção; LM - limite máximo proposto pela Comissão Europeia (Regulamento nº1881/2006) e pelo Ministério da Saúde da República Popular da China (GB 2762-2005); nd - não disponível

o risco é superior ao valor de aceitável de 1×10^{-4} (USEPA, 2011) em 19% e 15% dos locais de amostragem para crianças e adultos, respetivamente como lavar as mãos com frequência.

A avaliação de risco para a saúde de ambos os grupos etários, devido ao consumo dos produtos hortícolas estudados confirmaram que as concentrações de EPP nas espécies vegetais tomate e batata não constituem risco para a saúde. No entanto, para a couve e em 4% dos locais de amostragem, os resultados indicaram que para o As, a ingestão da hortícola pode ser suscetível de representar risco não cancerígeno. Os valores de risco cancerígeno devido ao teor de As na couve, não se enquadraram nos valores considerados aceitáveis, para crianças e adultos (Tab. 3), em 4% e 8% dos locais amostrados, respetivamente. Para os restantes elementos estudados e para ambos os grupos etários, é improvável que a exposição por ingestão desta cultura represente risco não cancerígeno.

3.2. EPP em cabelo humano

Em geral, os teores médios em EPP obtidos nas amostras de cabelos em adultos enquadram-se na faixa de valores relatados para pessoas não expostas (Rodushkin e Axelsson (2000); Cabral Pinto *et al.*, 2019) exceto para o As e Hg. Algumas amostras de cabelo apresentaram níveis destes elementos superiores aos teores observados em população não exposta (As: 0,034-0,319 $\mu\text{g g}^{-1}$ e Hg: 0,053-0,927 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Rodushkin e Axelsson (2000)). Estes casos registaram-se em 28% das crianças e 19% dos adultos para As, e em 87% das crianças e 81% dos adultos no caso de Hg). Considerando que os teores em As e Hg em cabelo humano tem sido sugerido como um biomarcador eficaz de exposição ambiental (ex. Bencko, 1995), os níveis mais elevados observados nos residentes de Estarreja podem ser uma assinatura da exposição ambiental local, a estes elementos. Com exceção do As e Zn, os testes estatísticos não mostraram diferenças significativas nos níveis de EPP no cabelo entre as duas faixas etárias.

4. Conclusões

Os solos agrícolas estudados na zona envolvente ao CQE apresentam ainda elevadas concentrações de As, Cu, Hg e Pb em 50, 15, 12 e 8%, respetivamente, dos locais de amostragem.

A avaliação dos riscos para a saúde de crianças e adultos da área em estudo, através da exposição ao solo, principalmente por ingestão de partículas, mostrou que o As e Hg são os elementos que em vários dos locais de amostragem poderão representar risco cancerígeno como não cancerígeno.

Tabela 3. Variação (mínimo e máximo) do índice de risco (IR) para os diferentes EPP e risco cancerígeno (RC) por exposição ao solo agrícola e a consumo de couve.

Table 3. Range of the risk index (IR) for the different EPPs and carcinogenic risk (RC) by exposure to agricultural soil and cabbage consumption.

	IR (Solos)		RC (Solos)		IR (Couve)		RC (Couve)	
	Crianças	Adultos	Crianças	Adultos	Crianças	Adultos	Crianças	Adultos
As	0,51- 41	0,05 - 4,4	2×10^{-5} - 2×10^{-3}	1×10^{-5} - 1×10^{-3}	0,0 - 1,9	0 - 1,1	4×10^{-6} - 2×10^{-4}	9×10^{-6} - 5×10^{-4}
Cd	0,03 - 0,69	0,0 - 0,05	6×10^{-8} - 2×10^{-7}	3×10^{-8} - 1×10^{-7}	0,0 - 0,2	0 - 0,1		
Cr	0,08 - 0,30	0,0 1 - 0,03	7×10^{-11} - 2×10^{-9}	3×10^{-11} - 8×10^{-10}	0,0 - 0,2	0,0 - 0,1		
Cu	0,01 - 0,19	0,00 - 0,02			0,0 - 0,01	0,0 - 0,01		
Hg	0,01 - 2,5	0,00 - 0,24			0,0 - 0,05	0,0 - 0,03		
Ni	0,01- 0,04	0,00 - 0,00	3×10^{-10} - 1×10^{-9}	1×10^{-10} - 6×10^{-10}	0,0 - 0,03	0,0 - 0,02		
Pb	0,10 - 1,3	0,0 1 - 0,14			0,0 - 0,2	0,0 - 0,1		
Zn	0,01- 0,10	0,00 - 0,01			0,01 - 0,4	0,0 - 0,2		

A negrito: valor considerado de risco.

A estimativa da exposição através da ingestão de produtos hortícolas cultivadas nos solos amostrados, designadamente, tomate e batata não indicou risco para a saúde humana. No entanto, a exposição ao As através do consumo de couve indicou a possibilidade de risco cancerígeno e não cancerígeno para as duas faixas etárias avaliadas, ainda que num número reduzido de locais amostrados (4 a 8%). Estes resultados devem, no entanto, ser interpretados com prudência, pois as estimativas dos fatores de exposição e os dados de toxicidade são afetados por incertezas, e porque não foram avaliadas nos locais em estudo outras potenciais vias de exposição, como a ingestão de água subterrânea ou o consumo de outras culturas locais.

Os níveis mais elevados de As e Hg detetados nas amostras de cabelos de crianças e de adultos, comparativamente a dados reportados para população não exposta, poderão indicar a ocorrência de exposição ambiental a estes elementos.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro dos Projetos SFRH/BPD/71030/2010; e Projeto UID/GEO/04035/2019 (GeoBioTec Research Centre); Labex DRIIHM e OHMI-Estarreja, CERENA/IST, Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER). Agradecem também aos voluntários e às instituições privadas locais de solidariedade social pela colaboração (Santa Casa Misericórdia de Estarreja, Associação Humanitária de Salreu, Centro Paroquial Social São Tomé de Canelas, Centro Paroquial Social Avanca, Fundação Cónego Filipe Figueiredo Beduído e Centro Paroquial de Pardilhó).

Referências

- Atkins, W. S., 1997. *Validation of ERASE proposed solution for the rehabilitation of contaminated soil and groundwater*. Final report, 190.
- Barradas, J. M., 1992. *Geoquímica de elementos maiores e vestigiais em amostras de solo, sedimentos de vala e águas subterrâneas. Contribuição para a Caracterização ambiental da zona envolvente ao Complexo de Estarreja*. Dissertação de doutoramento, Universidade de Aveiro, 203.
- Bass, D. A., Hickok, D., Quig, D., Urek, K., 2001. Trace element analysis in hair: factors determining accuracy, precision, and reliability. *Altern. Med. Rev.*, **6**(5): 472-481.
- Bencko, V., 1995. Use of human hair as a biomarker in the assessment of exposure to pollutants in occupational and environmental settings. *Toxicology*, **101**(1-2): 29-39.
- Cabral Pinto, M. M. S., Marinho-Reis, A. P., Almeida, A., Ordens, C. M., Silva, M. M., Freitas, S., Simões, M., Dinis, P.; Moreira, P., Condesso de Melo, T., 2018. Human predisposition to cognitive impairment and its relation with environmental exposure to potentially toxic elements. *Environ. Geochem. Health* **2018**, **40**: 1767–1784.
- Cabral Pinto, M., Marinho-Reis, A. P., Almeida, A., Pinto, E., Neves, O., Inácio, M., Diniz, Gerardo, B. Freitas, S., Simões, M. L., Dinis, P. Ferreira da Silva, E. Moreira, P. I., 2019. Links between Cognitive Status and Trace Element Levels in Hair for an Environmentally Exposed Population: A Case Study in the Surroundings of the Estarreja Industrial Area. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **16**(22): 4560.
- CCME, 2011. *Canadian Soil Quality Guidelines for the protection of environmental and human health*. Winnipeg, Canada Council of Ministers of the Environment (updated 1999, 2001, 2011).
- Costa, C., Jesus-Rydy, C., 2001. Site investigation on heavy metals contaminated ground in Estarreja-Portugal. *Eng. Geol.*, **60**: 39–47.
- Gupta, N., Yadav, K., Kumar, V., Kumar, S., Chadd, R., Kumar, A., 2018. Trace elements in soil-vegetables interface: translocation, bioaccumulation, toxicity and amelioration-a review. *Sci. Total Environ.*, **651**: 2927-2942.
- Hall, A., Duarte, A. C., Caldeira, M. T., Lucas, M. F., 1987. Sources and sinks of mercury in the coastal lagoon of Aveiro, Portugal. *Sci. Total Environ.*, **64**: 75-87.
- Hall, A., Lucas, M. F., Caldeira, M. T., Duarte, A. C., 1985. Presença de mercúrio nos sedimentos da Ria de Aveiro, Portugal. *Jornadas da Ria de Aveiro*. Câmara municipal de Aveiro (Ed.), **1**: 103-125.
- IARC, 2017. *International Agency for Research on Cancer. List of classifications*, 1-123: <https://monographs.iarc.fr/agents-classified-by-the-iarc/>. Last update: 25 March 2019.
- Inácio, M., Neves, O., Pereira, V., Ferreira da Silva, E., 2014. Levels of selected potential harmful elements (PHEs) in soils and vegetables used in diet of the population living in the surroundings of the Estarreja Chemical Complex (Portugal). *Appl. Geochem.*, **44**: 38-44.
- Inácio, M., Pereira, V., Pinto, M. S., 1998. Mercury Contamination in sandy soils surrounding an industrial emission source. *Geoderma*, **85**: 325-339.
- Inácio, M., Pereira, V., Pinto, M., 2008. The Soil Geochemical Atlas of Portugal: Overview and applications. *J. Geochem. Explor.*, **98**(1-2): 22-33.
- Inácio Ferreira, M. M., 1993. *Mercúrio em solos da área do Complexo Químico de Estarreja*. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 139.
- Inácio Ferreira, M. M., 2004. *Dados Geoquímicos de base de solos de Portugal Continental, utilizando amostragem de baixa densidade*. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, 551.
- IRIS - Integrated Risk Information System, 2019. <https://www.epa.gov/iris/reference-dose-rfd-description-and-use-health-risk-assessments>. Acedido em setembro 2019.
- Leitão, T., Inácio Ferreira, M., Lobo Ferreira J. P., 1994. *Metodologias para recuperação de águas e solos contaminados. Partes C, D, E e F*. LNEC e DGQA, Relatório Final, 190.
- Lucas, M. F., Caldeira, M. T., Hall, A., Duarte, A. C., Lima, A. C., 1986. Distribution of mercury in the sediments and fishes of the lagoon of Aveiro, Portugal. *Water Sci. Technol.*, **18**: 141-148.
- Pereira, M. E., Duarte, A. C., 1994. Variabilidade das concentrações de mercúrio no Esteiro de Estarreja. *4ª Conferência Nacional do Ambiente*, **3**: 239-243.
- Pio, C. A., Costa, M. J., Borrego, C. A., 1986. Atmospheric mercury in an industrial region. *Proc. of the Int. Conf. on Chem. in the Environ.*, Selper, London, 123-128.
- PRODATA, 2019. <https://www.pordata.pt/DB/Municipios/Ambiente+de+Consulta/Tabela>. Acedido em outubro 2019.
- Rodushkin, I., Axelsson, M. D., 2000. Application of double focusing sector field ICP-MS for multielemental characterization of human hair and nails. Part II. A study of the inhabitants of northern Sweden. *Sci. Total Environ.*, **262**(1-2): 21-36.
- Sthiannopkao, S., Kim, K. W., Cho, K. H., Wantala, K., Sotham, S., Sokuntheara, C., Kim, J. H., 2010. Arsenic levels in human hair, Kandal Province, Cambodia: the influences of groundwater arsenic, consumption period, age and gender. *Appl. Geochem.*, **25**(1): 81-90.
- Tavares, C. M. 1995. *Contaminação por Hg do solo e plantas dos campos marginais do Esteiro de Estarreja*. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 132.
- USDE - United States Department of Energy, 2013. *The Risk Assessment Information System (RAIS)*. U.S. Department of Energy's Oak Ridge Operations Office: Oak Ridge, TN, USA, 2013. <https://rais.ornl.gov/>. Acedido em setembro 2019.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency, 2001. *Risk assessment guidance for superfund. Volume III – part A, Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment (EPA 540-R-02-002)*, 385. https://www.epa.gov/sites/production/files/201509/documents/rags3ad_t_complete.pdf. Acedido em setembro 2019.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency, 2011. *Exposure Factors Handbook 2011 Edition (Final Report)*. EPA/600/R-09/052F, 2011. https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NCEA&direntryid=236252. Acedido em Setembro 2019.
- Wu, S., Powers, S., Zhu, W., Hannun, Y., 2016. Substantial contribution of extrinsic risk factors to cancer development. *Nature*, **529**(7584): 43.
- WRB, 2015. *World Reference Base for Soil Resources 2014, Update 2015*. International Soil Classification System for Naming Soils and Creating Legends for Soil Maps. World Soil Resources Reports No. 106, Rome.