BR0544369

INIS-BR—3960

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

ANÁLISE DE RADIONUCLÍDEOS NATURAIS E CHUMBO EM PRODUTOS ALIMENTÍCIOS E DIETAS

LUCIANA BUENO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientadora:
Dra. Ieda Irma Lamas Cunha

São Paulo
1999

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Análise de Radionuclídeos Naturais e Chumbo em Produtos Alimentícios e Dietas

Luciana Bueno

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações.

Orientadora:

Dra. Ieda Irma Lamas Cunha

SÃO PAULO

1999

IPEN
LIVRO
Nº 21845
BIBLIOTECA

O homem acredita numa grande ilusão: que a vida seja algo separado dele, mas a realidade mostra que cada um é a própria vida se tornando gente.

Portanto quando você escolhe é a vida escolhendo em você.

A vida jamais erra.

Assim seja qual for a decisão que você venha a tomar, no fim perceberá que todos os caminhos estavam certos.

Luiz Antonio Gasparetto

COMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Aos meus pais
José e Marli e a
minha irmã Vivi.

Agradecimentos

À Dra. Ieda Irma Lamas Cunha pela orientação, incentivo, amizade e oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

À Dra. Marina B. A. Vasconcellos, chefe da Supervisão de Radioquímica.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão de bolsa de mestrado para a realização deste trabalho.

À Dra. Déborah Inês Teixeira Fávaro pelas sugestões dadas para o trabalho.

À Dra. Sílvia Maria Franciscato Cozzolino pelos ensinamentos sobre digestão de amostras.

Ao Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira pelas análises de chumbo em alimentos e dietas.

A todos os funcionários, professores e doutores do Ipen.

A Viviane Bueno pela elaboração das figuras.

Ao Patrício por todos os momentos de união, companheirismo e compreensão dedicados a minha vida.

Aos meus pais pelo que fazem por mim.

A todos que auxiliaram na realização deste trabalho.

Em especial

Ao Pedro Vitoriano de Oliveira e ao Gilberto Simione pela amizade, discussão e dedicação que tiveram para a realização deste trabalho.

Análise de Radionuclídeos Naturais e Chumbo em Produtos Alimentícios e Dietas

Luciana Bueno

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo determinar os teores do elemento chumbo e dos radionuclídeos chumbo-210 e polônio-210 em amostras de dietas e alimentos, uma vez que com exceção da exposição ambiental, a maior entrada desses elementos no organismo humano, ocorre via cadeia alimentar.

Para a determinação dos elementos em estudo, foram estabelecidos métodos radioquímicos de análise e, para verificar a precisão e exatidão dos métodos, estes foram aplicados em materiais de referência da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA).

O procedimento geral de análise para polônio-210 consistiu na dissolução das amostras com ácido nítrico e água oxigenada, usando um digestor de microondas, evaporação da solução quase à secura, adição de ácido clorídrico para efetuar a eliminação do meio nítrico, deposição do polônio-210 em disco de prata e análise do polônio-210 por espectrometria alfa.

Para a determinação dos teores de chumbo-210, este foi analisado via bismuto-210, com as seguintes etapas: dissolução dos alimentos com ácido nítrico e água oxigenada, usando um digestor de microondas, adição de carregadores de chumbo, bismuto, bário e estrôncio e ácido sulfúrico concentrado (10% v/v), decantação, filtração, conversão do precipitado a carbonato, adição de hidróxido de amônio, dissolução do precipitado de hidróxido de chumbo, adição de carregador de bismuto e ácido sulfúrico (10% v/v). Após a espera de equilíbrio radioativo, procedeu-se à contagem beta do precipitado, usando-se um detetor Geiger-Müller .

A análise do chumbo foi feita por absorção atômica. As amostras foram dissolvidas empregando-se um digestor de microondas sistema aberto e analisadas usando um espectrofotômetro da Perkin Elmer com forno de grafite, com correção de fundo para o efeito Zeeman.

Com a monitoração dos elementos contaminantes nos produtos alimentícios e nas dietas foi possível avaliar o nível de ingestão para esses

elementos e para os radionuclídeos também foram estimadas as doses de radiação à que o grupo de indivíduos em estudo estiveram expostos pelo consumo de alimentos e dietas.

Para as análises de polônio-210 em alimentos, os que apresentaram os maiores teores foram os organismos marinhos (peixes e frutos do mar), de 0,20±0,03 a 4,5±0,4 Bq/kg, seguidos do chá (0,42±0,03 a 1,3±0,2 Bq/kg), verduras (0,07±0,01 a 0,29±0,03 Bq/kg), arroz e massas (0,20±0,02 a 0,27±0,04 Bq/Kg), leguminosas (0,04±0,01 a 0,14±0,03 Bq/kg), carnes (0,022±0,004 a 0,09±0,01 Bq/kg), frutas (0,018±0,002 a 0,07±0,01 Bq/Kg), legumes (0,025±0,004 a 0,05±0,01 Bq/kg) e, finalmente, no último o leite (0,045±0,01 Bq/kg).

Os níveis de ingestão de polônio-210 decorrentes do consumo de alimentos, 40 a 103 mBq/dia e os obtidos para as dietas, 25 a 85 mBq/dieta, foram bastante concordantes. Em relação a dose efetiva, também ocorreu esta concordância. Os valores obtidos pela análise dos alimentos variou de 7,9 a 22,5 μSv/ano e para as dietas de 5,5 a 18,7 μSv/ano.

Os alimentos que apresentaram os teores mais elevados para o chumbo-210 foram os peixes e frutos do mar (1,3±0,2 a 1,8±0,3 Bq/kg), seguidos dos legumes (0,15±0,05 a 1,8±0,1 Bq/kg), chás (0,5±0,1 a 0,6±0,1 Bq/kg), verduras (0,15±0,05 a 0,20±0,06 Bq/kg), feijão (0,11±0,04 Bq/kg) e mamão (0,10±0,04 Bq/kg). Nos alimentos como carnes, lentilha, maçã, macarrão, leite, ervilha, arroz, tomate e batata os níveis foram abaixo do limite de detecção. Os níveis de ingestão de chumbo-210 variaram de 11,0±3,5 a 35,9±8,5 Bq/ano. A dose de radiação resultante da ingestão destes alimentos variou de 1,5±0,5 a 5,0±1,2 μSv/ano. Os alimentos que mais contribuíram para a dose foram os organismos marinhos, hortaliças tuberosas e frutas.

A dose efetiva resultante da ingestão de dietas devido ao chumbo-210 variou de 1,3 a 4,3 μSv/ano (valor médio de 2,8 μSv/ano), correspondendo a um quarto da dose resultante da ingestão de polônio-210. A dose proveniente da ingestão dos dois radionuclídeos naturais (chumbo-210 e polônio-210) nas dietas variou de 6,8 a 23,0 μSv/ano, valores concordantes com os dados de literatura. Os valores obtidos estão abaixo do valor médio anual estimado pelo Comitê Científico das Nações Unidas (UNSCEAR, 1993), que é de 60 μSv e bem inferior a dose de 0,02 Sv, limite estabelecido pela ICRP, 1980.

Os níveis de chumbo encontrados para a maioria dos alimentos estão dentro dos limites estabelecidos pela CONAT e FAO/WHO, porém para alguns alimentos como o feijão, batata, arroz, mamão e a maçã os teores foram acima dos valores recomendados pelos Órgãos da Saúde Pública. Os níveis de ingestão encontrados para chumbo nas dietas variaram de 29,1 a 574,7 μg/d, sendo que para algumas das dietas analisadas estes valores estão acima dos valores permitidos.

COMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Analysis of Natural Radionuclides and Lead in Foods and Diets

Luciana Bueno

ABSTRACT

The main purpose of the present study was to determine the lead-210, polonium-210 and lead concentrations in foods and diets. Consumption of food is generally the main route by which radionuclides can enter the human organism.

Precision and accuracy of the methods developed were verified by the analysis of reference materials from the International Atomic Energy Agency (IAEA).

The method for polonium-210 analysis consisted of sample dissolution by using a microwave digestor (open system) employing concentrated nitric acid and hydrogen peroxide, evaporation almost dryness, addition of hydrochloric acid, polonium deposition onto silver disc for six hours and counting by alpha spectrometry.

To lead-210 analysis, after sample dissolution as mentioned to polonium, lead. bismuth, barium and strontium carries were added. Lead was precipitated with concentrated sulphuric acid, decanted, filtrated, converted to carbonate, dissolved, precipitated as sulphate. After waiting of time to reach radioactive equilibrium, the bismuth-210 beta counting was carried out by employing a low background Geiger-Müller detector.

Lead was analysed by atomic absorption technique. After sample dissolution in a microwave digestor (using concentrated nitric acid and hydrogen peroxide) and dilution to 50 ml, 20 µl of the sample was injected in a pyrolytic graphite furnace – atomic absorption spectrophotometer equipped with Zeeman background correction.

The assessment of the contaminants in foods and diets allowed to estimated the intake of these elements and for the radionuclides were also evaluated the radiation doses that the individuals selected were exposed by the food consumption.

For polonium-210, the highest concentrations were observed in marine organisms (fish and organisms), (0.20±0.03 to 4.5±0.4 Bq/kg), followed by tea (0.42±0.03 to 1.3±0.2 Bq/kg), vegetables (0.07±0.01 to 0.29±0.03 Bq/kg), rice and macarroni (0.20±0,02 to 0.27±0,04 Bq/Kg), leguminose (0.04±0.01 to 0.14±0.03 Bq/kg), meat (0.022±0.004 to 0.09±0.01 Bq/kg), fruits (0.018±0.002 to 0.07±0.01 Bq/Kg), legumes (0.025±0.004 to 0.05±0.01 Bq/kg) and milk (0.045±0.01 Bq/kg). The effective dose varied from 7.9 to 22.5 μSv, the highest rates were due to cereals, fish, milk and fruits. For diets, the levels of intake for polonium-210 ranged 25 from 85 mBq/d and the effective dose from 5.5 to 18.7 μSv/year. These results are according to foods analysis.

For lead-210 in brazilian foods, highest concentrations were observed in fish and seafoods (1.3±0.2 to 1.8±0.3 Bq/kg), followed by legumes (0.15±0.05 to 1.8±0.1 Bq/kg), tea (0.5±0.1 to 0.6±0.1 Bq/kg), vegetables (0.15±0.05 to 0.20±0.06 Bq/kg), bean (0.11±0.04 Bq/kg) and papaya (0.10±0.04 Bq/kg). Meat, pulse, apple, macarroni, milk, lentil, rice, tomato and potato present lead-210 levels lower than the detection limit. The lead-210 intake ranged from 11.0±3.5 to 35.9±8.5 Bq/year. The effective dose for intake foods varied from 1.5±0.5 to 5.0±1.2 μSv/year. The highest concentrations were observed in marine organisms, leafy vegetables and fruits.

The effective dose for lead-210 by diets intake ranged from 1.3 to 4.3 μSv/year, corresponding to 25% of the resulting from polonium-210 intake. The dose due to the both natural radionuclides varied from 6.8 to 23.0 μSv/year. These values are in good agreement with the literature data. The value estimated by the United Nations Scientific Committee on Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR, 1993) that is 60 μSv and lower than the dose of 0.02 Sv, limit established by ICRP, 1980.

The lead levels found in the majority of the Brazilian foods are in good agreement with the values published by CONAT and FAO/WHO. However, some foods such as bean, potato, papaya, apple and rice present levels above of the recommended values by the Public Health Council. For diets, the total lead intakes varied between 29.1 and 574.7 μg Pb/day and to some of the diets analysed, lead levels exceded the provisional tolerable weekly intake recommended by the WHO.

SUMÁRIO

Página

I - Introdução..... 01

I.1- Características dos Radionuclídeos Chumbo-210 e Polônio-210.... 04

I.2- Níveis de Polônio-210 e Chumbo-210 em Alimentos e Dietas.....08

I.3 - Ingestão de Chumbo-210 e Polônio-210 pelo Consumo de Alimentos.....12

I.4- Distribuição do Chumbo-210 e Polônio-210 no Organismo.....15

I.5 Doses de Radiação.....16

I.6- Efeitos Tóxicos do Chumbo..... 17

I.7-Importância do Estudo das Dietas.....20

I.8- Objetivos Gerais.....22

II - Considerações Gerais.....24

II.1 - Decomposição de Amostras.....24

II.1.1- Digestão de Amostras.....25

II.1.2- Resíduos.....28

II.1.3-Teoria de Aquecimento por Microondas.....29

II.1.3.1-Mecanismos de Absorção de Energia de Microonda por Fluidos.....30

II.1.3.2- Vantagens obtidas na Preparação de Amostras Quando se utiliza Aquecimento por Microondas.....31

II.2 - Digestão de Amostras de Alimentos por Microondas.....31

II.3- Métodos de Análise para Radionuclídeos Naturais.....33

II .3.1- Métodos de Análise de Chumbo-210.....33

II.3.1.1- Análise Instrumental de Chumbo-210.....33

II.3.1.2- Análise de Chumbo-210 via Bismuto-210.....33

II.3.2- Análise do Polônio-210.....35

III - Parte Experimental..... 37

III.1- Reagentes.....37

III.2- Equipamentos e Materiais de Laboratório.....37

III.3- Preparo das Soluções.....38

III.3.1 - Traçador Radioativo de Polônio – 208.....38

II.3.2 - Traçador Radioativo de Chumbo –210.....38

III.3.3 - Carregadores de Chumbo, Bário, Bismuto e Estrôncio..38

III.3.4 –Padronização do Carregador de Chumbo.....39

III.4 - Preparação das Amostras de Alimento.....39

III.5 - Preparo das Amostras de Dieta.....40

III.5.1- Análise da Composição Centesimal das Dietas.....41

III.6 - Procedimento de Digestão das Amostras de Alimento..... 41

III.7 - Dissolução das Dietas.....42

III.8 - Métodos de Análise.....44

III.8.1 - Análise de Polônio-210.....44

III.8.1.1- Determinação da Eficiência de Contagem para o Detetor Alfa.....46

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

III.8.1.2- Determinação de Rendimento de Recuperação de Polônio-210.....46

III.8.1.3 - Cálculo da Atividade do Polônio-210.....47

III.8.2 - Análise de Chumbo-210.....47

III.8.2.1 – Determinação da Eficiência de Contagem do Detetor Geiger- Müller.....50

III.8.2.2 – Determinação da Atividade do Chumbo-210.....50

III.8.3 – Análise de Chumbo.....51

III.9 - Certificação dos Métodos de Análise.....52

IV – Resultados e Discussões.....53

IV.1 - Análise de Polônio-210.....53

IV.1.1 – Análise de Polônio-210 em Alimentos.....54

IV.1.2 – Níveis de ingestão e Doses de Radiação decorrentes da Ingestão de Polônio-210.....58

IV.1.3 – Análise de Polônio-210 em Dietas.....60

IV.2 - Análise de Chumbo-210.....61

IV.2.1 – Análise de Chumbo-210 em Alimentos.....62

IV.2.2 – Níveis de Ingestão e Doses de Radiação decorrentes da Ingestão de Chumbo-210.....65

IV.2.3 – Análise de Chumbo-210 em Dietas.....66

IV.3 – Análise de Chumbo.....67

IV.3.1 – Análise de Chumbo em Dietas.....71

IV.3.2 – Níveis de Ingestão de Chumbo pelo Consumo de Dieta. 71

V – Conclusão.....73

VI – Referências Bibliográficas.....76

Apêndice 1 – Tabela da Composição Centesimal dos Alimentos.....84

Apêndice 2 – Tabela de Consumo Alimentar.....85

OMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

SUMÁRIO DAS TABELAS

Tabela I.1 – Consumo de alimentos e teores de polônio-210 em alimentos da cidade de Bombay.....10

Tabela I.2 - Níveis de Ingestão de Chumbo-210 pelo Consumo de Alimentos.....14

Tabela I.3 - Níveis de Ingestão de Chumbo-210 e Polônio-210.....15

Tabela I.4 - Limites Máximos de Tolerância para o Chumbo em Alimentos.....19

Tabela I.5 – Limites Máximos de Tolerância para o Chumbo em Alimentos.....20

Tabela III.1 – Esquema de Dissolução de Alimentos e Dietas no Digestor de Microondas.....43

Tabela IV.1 – Atividade do polônio-210 em Alimentos.....56

Tabela IV.2 – Níveis de Ingestão e Doses Efetivas resultantes da Ingestão de Polônio-210 presente nos Alimentos.....59

Tabela IV.3 - Teores de Polônio-210 em Dietas.....60

Tabela IV.4 - Níveis de Ingestão do Polônio-210 e Doses Efetivas decorrentes do Consumo de Dietas.....61

Tabela IV.5 – Análise de Chumbo-210 em Alimentos.....63

Tabela IV.6 – Níveis de Ingestão e Doses Efetivas pela Ingestão de Chumbo-210 presente nos Alimentos.....66

Tabela IV.7 - Níveis de Ingestão do Chumbo-210 e Doses Efetivas decorrentes do Consumo de Dietas.....67

Tabela IV.8 - Teor de Chumbo em Alimentos.....69

Tabela IV.9 - Níveis de Ingestão de Chumbo pelo Consumo de Dieta...71

SUMÁRIO DAS FIGURAS

Figura I.1 – Esquema do Decaimento Radioativo da Série do ^{238}U.....02

Figura I.2 – Principais vias de contaminação de ^{210}Pb e ^{210}Po no homem 07

Figura III.1 – Etapas Radioquímicas para Determinação de Polônio-210.....45

Figura III.2 – Etapas Radioquímicas para Determinação de Chumbo-210 via Bismuto-210.....49

Figura IV.1 – Diagrama dos Teores de Polônio-210 em Alimentos.....57

Figura IV.2 – Diagrama dos Teores de Chumbo-210 em Alimentos.....64

Figura IV.3 – Diagrama dos teores de Chumbo em Alimentos.....70

CAPÍTULO I

Introdução

O elemento urânio foi descoberto em 1789 por M. H. Klaproth, que obteve trióxido de urânio (UO_3), a partir de uma pechblenda de Erzgebirge, na Saxônia. A partir da radioatividade do urânio foi possível grandes descobertas, sabe-se hoje, que os elementos químicos, ou melhor, seus nuclídeos, dividem-se em 2 grupos: estáveis e não estáveis. Estes últimos, são os que apresentam a propriedade da desintegração radioativa, chamados elementos radioativos ou radionuclídeos. A passagem de uma forma não estável a uma estável, com liberação de partículas elementares e desprendimento de calor, constitui a desintegração radioativa. Esta pode-se dar em uma única etapa (caso do rubídio-87 a estrôncio-87, números esses de massa atômica) ou em uma série de transformações parciais, constituindo uma série de desintegração radioativa, até chegar ao produto final estável (Figura I.1).

O urânio natural é constituído de 3 isótopos: urânio-238, urânio-235 e urânio-234, em proporções de 99,27%, 0,72% e 0,006%, respectivamente. Os dois primeiros são precursores de duas séries radioativas, do urânio natural e do actínio, enquanto o último isótopo é um dos integrantes da série do urânio natural.

O urânio-238 e o urânio-235 ao se desintegrarem, produzem uma série de radioelementos, os quais por sua vez se desintegram até chegar ao produto final estável, chumbo-206 e chumbo-207, respectivamente.

A transformação não se efetua sobre todos os átomos contemporaneamente, porém, em um dado tempo, há uma fração de átomos ainda não transformada. O átomo radioativo se transforma em um outro, de peso atômico igual ou inferior. Este átomo radioativo pode emitir partículas alfa, beta e raios gama cuja energia se converte em calor. A emissão de partículas alfa consiste na expulsão violenta da parte do núcleo radioativo de um íon de hélio (peso atômico 4), que traz consigo duas cargas elétricas positivas. O átomo primitivo fica, assim, necessariamente modificado e o novo que se formou tem o peso inferior de 4 unidades em relação ao outro. Por exemplo, o átomo de rádio, de peso atômico 226 origina, por repulsão de uma partícula alfa, um átomo de radônio, de peso atômico 222.

O decaimento β se apresenta de duas maneiras o β^+ e o β^-. No decaimento β^-, um nêutron é transformado em um próton no núcleo enquanto que, no decaimento β^+ ou na captura eletrônica, um próton se transforma em um nêutron. Portanto, no decaimento β, o número de nucleons não muda mas a carga nuclear aumenta ou decresce de uma unidade. O decaimento β^- pode ocorrer espontaneamente porque na transformação do nêutron mais pesado no próton

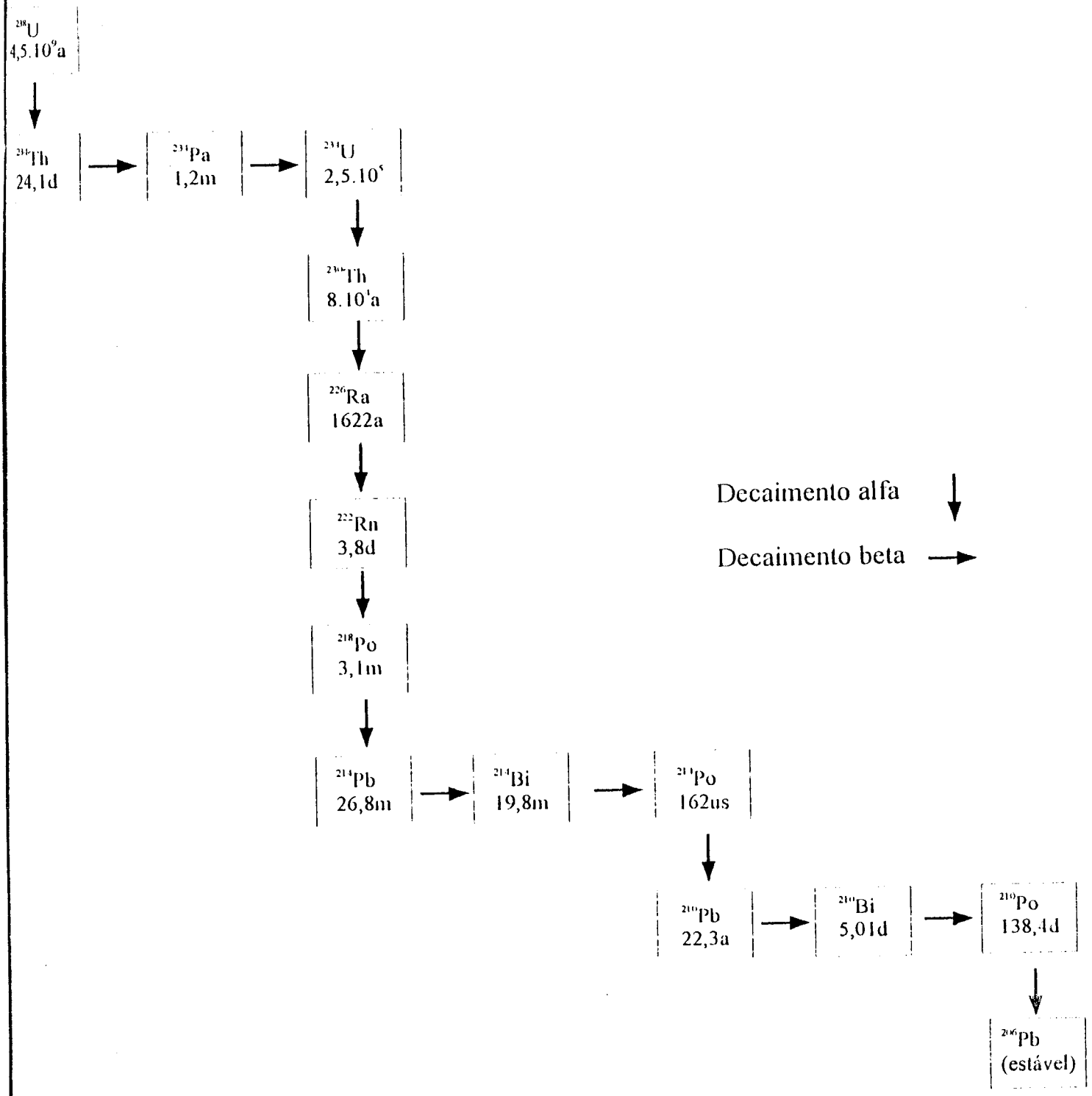


Figura I.1 -- Esquema do Decaimento Radioativo da Série do ^{238}U

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

mais leve, a diferença de massa pode aparecer como energia. A fonte mais leve de β^- é o nêutron livre.

Com os decaimentos α e β, o nuclídeo filho é freqüentemente formado em um estado excitado. A transformação de um estado excitado para o estado fundamental ocorre geralmente com emissão de raios γ. Como os estados inicial e final têm níveis de energia discretos, a "desexcitação" dos nuclídeos envolve a emissão de raios γ mono-energéticos, nos quais a energia e freqüência de radiação estão relacionados através da relação $E = h\nu$. As energias γ encontradas até o momento estão entre 5 keV a 7 MeV, sendo as menores energias na mesma região dos raios X.

No decaimento γ, não há variação no número de massa nem do número atômico: a emissão de raios γ apenas causa uma perda da energia de ligação.

Todos os elementos com número atômico maior do que Z=83 (bismuto) são radioativos. Deles, só os três nuclídeos tório-232, urânio-238 e urânio-235 têm uma meia-vida suficientemente longa para existir ainda hoje, sendo de origem primordial (tiveram origem na mesma época em que se formou a crosta da Terra). Eles são os membros iniciais das três séries radioativas naturais: da série do tório (série 4n iniciada com o tório-232), da série do urânio (série 4n + 2 iniciada com o urânio-238) e da série do actinídeo (série 4n + 3 iniciada com o urânio-235).

Apesar de pouco se saber a respeito de um átomo instável individual, é possível estudar, num sentido estatístico, uma coleção de muitos átomos instáveis. Cada átomo instável tem sua própria probabilidade de decair e, portanto, é significativo dizer que para uma grande número de átomos, em média, uma dada fração de átomos decairá num certo tempo. O intervalo de tempo geralmente usado é o tempo requerido para metade dos átomos instáveis decair. Este intervalo de tempo é conhecido como a meia-vida ($t_{1/2}$). Uma espécie radioativa sempre decai com a mesma razão e, portanto, tem um único valor para a meia-vida. Além do mais, a razão de decaimento não é afetada por alterações químicas ou físicas na amostra. Desde que a atividade da amostra é proporcional ao número de átomos instáveis presentes, a meia-vida é também o tempo em que a atividade da amostra decrescerá para a metade de seu valor inicial.

Quando se trata de substâncias radioativas existe o fator de decaimento para outras substâncias também radioativas. Como essas estão geneticamente relacionadas, a primeira é denominada de núcleo-pai, e as outras de núcleos-filhos. O processo se estende por várias gerações, constituindo o que se denomina uma família radioativa.

I.1-Características dos Radionuclídeos Chumbo-210 e Polônio-210.

Os radionuclídeos da série do urânio e tório são elementos com alta radiotoxidez e se encontram disseminados no ambiente em quantidades traço. Chumbo-210 e polônio-210 pertencem à família do urânio-238 e juntos contribuem com uma das maiores doses de radiação natural no corpo humano. A Figura I.1 mostra o decaimento radioativo do chumbo-210, gerando os filhos bismuto-210 e polônio-210, emissores beta ($t_{1/2}$=5,01dias) e alfa ($t_{1/2}$=138,38dias), respectivamente. (UNSCEAR, 1993).

A principal fonte de chumbo-210 e polônio-210 no ambiente é o gás radônio-222, que se difunde da crosta terrestre para a atmosfera. O rápido decaimento deste radionuclídeo gera chumbo-210, que é absorvido pelos aerossóis e retorna ao ambiente terrestre e aquático por deposição superficial ou pela ação da chuva e neve. A atividade humana, como mineração de urânio, utilização de fertilizantes com fosfato, liberação de fumaça de veículos automotores, também contribui como fonte de chumbo-210 e polônio-210 no ambiente. A Figura I.2 apresenta as principais vias de contaminação de chumbo-210 e polônio-210 pelo homem.

A emissão do gás radônio-222 da superfície dos continentes para a atmosfera gera produtos filhos quimicamente reativos, que rapidamente se associam a particulados atmosféricos e retornam à superfície da Terra por "fallout". Como resultado da circulação atmosférica, ocorre nos oceanos e continentes, a distribuição dos radionuclídeos. Pode-se estimar o tempo de residência dos aerossóis na atmosfera pela medida da razão do radônio-222 e seus produtos filhos, como chumbo-210, bismuto-210, polônio-210 (ANAND e RANGARAJAN, 1990).

O rádio-226 ($t_{1/2}$=1622 anos) presente na crosta terrestre decai para o gás nobre radônio-222 ($t_{1/2}$=3,8 dias), que pode mover-se do seu local de geração na rocha ou no solo e se difundir para a atmosfera, numa taxa média de 42 átomos da superfície da Terra (EAKINS e MORRISON, 1978). O radônio-222, após sucessivos decaimentos de elementos de meias-vidas curtas, decai para o chumbo-210.

O chumbo-210 tem meia-vida de 22,3 anos e decai por emissão de partículas beta (E=17 keV) e raios gama (E=47 keV) para bismuto-210 ($t_{1/2}$=5,01 dias, E=1,16 MeV), que origina o polônio-210.

O polônio-210 tem meia-vida de 138,38 dias e decai por emissão de partículas alfa (E=5,31 Mev) para o chumbo-206, que é estável.

As mais importantes fontes de radiação terrestre são as duas séries de elementos radioativos naturais provenientes do decaimento do urânio-238 e tório-232. O urânio-238 é o isótopo responsável pela maior parte da massa de urânio, pela toxicidade química e pela metade da radioatividade. Essa radiação terrestre

pode ser encontrada em todos os compartimentos do ecossistema em vários níveis, dependendo da concentração dos radionuclídeos em materiais naturais tais como: rochas, água e alimentos, e é a maior fonte da radiação natural, contribuindo com mais de 84% da dose média anual.

A maior parte da radiação recebida pelo ser humano provém das fontes naturais, quer por exposição externa ou interna. A exposição externa é devida à radiação extraterrestre e aos radionuclídeos naturais existentes no ambiente enquanto que, a exposição interna aos radionuclídeos presentes no corpo humano, em decorrência de atividade biológica ou incorporados via inalação ou ingestão de alimentos e água.

A maior parte da irradiação interna é devida às fontes terrestres, provocada pelo radônio–222 (e seus descendentes), pela ingestão de potássio-40 (homeostaticamente controlada pelo corpo), e pelo tipo de dieta em decorrência da ingestão do polônio-210 e do chumbo-210.

LIMA e FRANCA (1988) realizaram um estudo no qual admite-se que os vários radionuclídeos da série natural do urânio estejam em equilíbrio secular caso a rocha hospedeira permaneça como um sistema fechado. O desgaste químico da rocha fosfática pode romper este equilíbrio. Devido à sua similaridade química com o cálcio, parte do rádio é dissolvido da rocha e passa para a cadeia de transporte biológico, começando pela água, plantas e animais até o homem.

RIHS e col. (1997) mostraram que o chumbo é insolúvel em água e facilmente absorvido por partículas sólidas. O chumbo-210 presente em águas é devido ao decaimento do rádio-226. As medidas de chumbo-210 em águas de geotermas naturais na França confirmam essa afirmação. Foi observado que o chumbo está depositado nas partículas sólidas de hidróxidos de ferro. Isso significa que o chumbo migra de sistemas líquidos para sistemas sólidos do ecossistema nos quais se acumula até penetrar na cadeia alimentar.

As principais vias de exposição ao homem de radionuclídeos presentes no ecossistema são:

(1) A radiação gama originária dos filhos do gás radônio presente no solo, rochas e partículas em suspensão no ar atmosférico;

(2) A retenção desses radionuclídeos pelas plantas que são ingeridas pelo homem ou por animais que posteriormente transferem esses radionuclídeos ao homem pela ingestão através da carne, leite e derivados;

(3) Dissolução de radionuclídeos nas águas de rios, mares e oceanos contaminando a fauna e flora marinha e também águas usadas para beber, cozinhar e para irrigação;

(4) Emanação de rádio-226 para a atmosfera e inalação de vários outros radionuclídeos decorrentes do decaimento do próprio elemento;

(5) Resuspensão de partículas sólidas de radionuclídeos que são inalados e transferidos ao ecossistema como um todo até entrar na cadeia alimentar e atingir o homem.

OMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

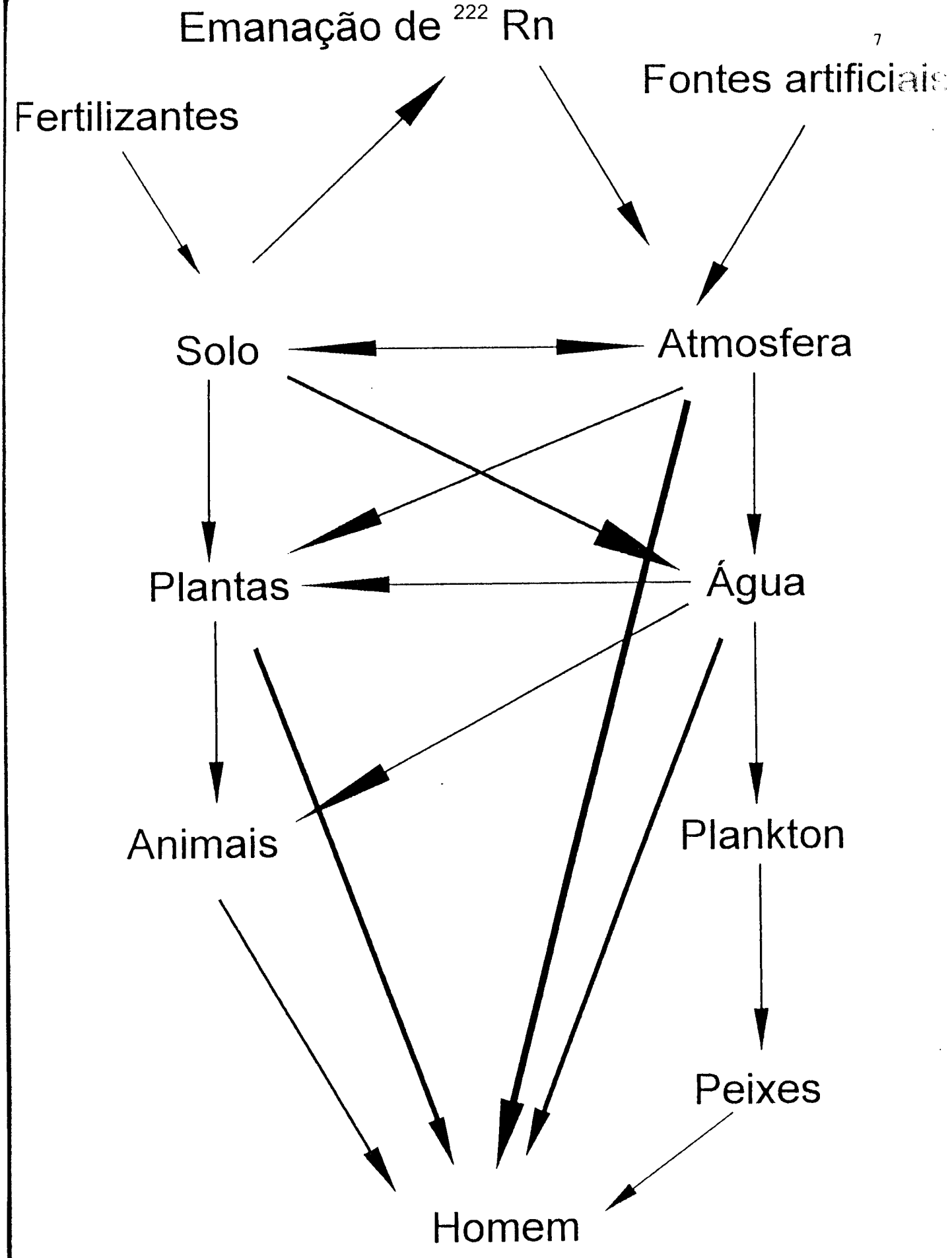


Figura I.2 - Principais vias de contaminação de ^{210}Pb e ^{210}Pb no homem

I.2- Níveis de Polônio-210 e Chumbo-210 em Alimentos e Dietas

Esses radionuclídeos são transferidos do meio ambiente para o ser humano por meio de inalação, ingestão de alimentos ou água. O consumo de alimentos é uma das principais vias de entrada destes radionuclídeos para o corpo humano. Do total de chumbo-210 ingerido por dia, 87,5% deve-se ao consumo de alimentos, 12,9% à inalação de ar e 2,9% à ingestão de água. O Comitê Científico das Nações Unidas, também relata que os alimentos constituem o maior risco para o homem no que se refere à exposição interna à radiação. Em geral, as concentrações de chumbo-210 e polônio-210 são relativamente baixas em derivados de leite, médias em vegetais e cereais e muito altas na maioria dos organismos marinhos. Os cereais, vegetais e carnes apresentam para chumbo-210 um teor que variou de 74 a 185 mBq/kg e a taxa de variação polônio-210/chumbo-210 foi estimada em 0,5 a 1,0. UNSCEAR (1977)

CHEN e GAO (1993) avaliaram a dieta chinesa para 24 contaminantes químicos e 72 nutrientes. As dietas representaram o padrão da comida chinesa de doze províncias. Realizou-se uma pesquisa das refeições servidas, durante três dias, em trinta casas da classe média, sendo duas da zona rural e uma urbana (uma vez que dois terços da população chinesa residem na zona rural). Preparou-se então, para quatro diferentes regiões, uma lista dos diversos produtos que compunham a dieta, onde constava o tipo de alimento consumido (por exemplo, cereais, legumes, carne, ovos, frutas, produtos aquáticos, entre outros) e a quantidade ingerida (g/dia). Esses alimentos foram comprados em supermercados e casas rurais de cada província, cozidos e preparados de acordo com os hábitos locais. As amostras foram estocadas em potes plásticos e refrigeradas.

A dieta chinesa é composta de 81,5% de vegetais (verduras, legumes, cereais) e 8% de alimentos de origem animal (carne, ovos, peixes e leite). Foi observado que a ingestão de metais pesados é maior que para os países desenvolvidos, porém menor que o valor global estimado. A ingestão diária para o chumbo em crianças chegou a 96% do valor aceitável, sendo proveniente de cereais e vegetais. Em relação à ingestão de radionuclídeos naturais, chumbo-210, polônio-210, rádio-228 e rádio-226 contribuíram com 98,5% da dose total equivalente, enquanto os radionuclídeos antropogênicos, césio-137 e estrôncio-90 com 1,5%. A principal fonte desses radionuclídeos foram cereais, vegetais e alimentos aquáticos.

A importância da determinação de polônio-210 e chumbo-210 em dietas e alimentos está diretamente relacionada com os hábitos alimentares de uma determinada região.

KRANDEKAR (1977) determinou polônio-210 em sete categorias de alimentos constituídas de 4 variedades de cereais, 4 variedades de raízes, 15 variedades de folhas e outros vegetais, leite e seus derivados, carne, peixes e frutas. Estes itens constituem cerca de 90% da dieta total de Bombay, que foi baseada nos dados do Atlas de dieta da Índia de 1964. Entre os alimentos mais

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

consumidos diariamente na cidade destacam-se cereais como arroz, milho e o trigo e em segundo lugar o leite e seus derivados. A Tabela I.1 apresenta os teores de polônio-210 em alimentos da cidade de Bombay.

Tabela I.1– Consumo de alimentos e teores de polônio-210 em alimentos da cidade de Bombay

Alimentos		Consumo de alimentos(g/pessoa)	Atividade de Polônio-210 em Bq/kg
1) Cereais	Arroz	208	0,12 ± 0,02
	Trigo	87	0,02 ± 0,0003
	Milho	150	0,044 ± 0,006
2) Leguminosas		55	
	Grão vermelho		0,063 ± 0,010
	Grão engal		0,04 ± 0,002
	Grão verde		0,02 ± 0,0003
	Grão preto		0,05 ± 0,006
3)Vegetais		17	
	Espinafre		0,32 ± 0,12
	Vegetais crus		0,08 ± 0,02
	Brócolis		0,4 ± 0,1
4) Outros vegetais		88	
	Feijão		0,05 ± 0,006
	Cenouras		0,05 ± 0,006
	Tomates		0,035 ± 0,018
	Couve-flor		0,022 ± 0,001
	Batata		0,016 ± 0,002
	Abóbora		0,025 ± 0,003
5)Leite e derivados	Leite	113	0,015 ± 0,001
6) Frutas		18	
	Banana		0,034 ± 0,002
	Maçã		0,142 ± 0,004
7) Carnes		14	
	Carne de carneiro		0,435 ± 0,013
	Peixes		0,157 ± 0,03
8) Água potável			0,0018 ± 0,00001/l

A maior concentração de polônio-210 nos alimentos analisados foi encontrada na carne com 0,43 Bq/kg. Uma diferença significativa foi observada nas espécies vegetais como espinafre com 0,32 Bq/kg e tomate com 0,035 Bq/kg. A maior concentração de polônio-210 foi observada em brócolis com 0,4 Bq/kg. Entre os cereais, o arroz comparado com o trigo e duas variedades de milho, apresentou maior concentração de polônio-210, que foi de 0,12 Bq/kg. A concentração de polônio-210 em leite foi baixa com 0,015 Bq/kg.

O espinafre apresentou uma alta concentração de polônio-210 mas, no resultado final, sua contribuição para a ingestão de polônio é baixa, porque seu consumo é baixo. Já a contribuição de polônio-210, pela ingestão de cereais e raízes, é alta, porque o consumo desses alimentos é considerável na dieta populacional. Com relação as frutas, carne vermelha e peixes, o consumo desses alimentos em Bombay é baixo, portanto, também é baixo o nível de ingestão do polônio-210, devido à esses alimentos.

COOPER e col. (1995) estudaram uma área no oeste da Austrália, na qual está localizada a maior produção agrícola de vegetais do país. Grande parte dessa produção é feita em regiões onde o solo apresenta uma pequena capacidade de retenção de água, fósforo e outros nutrientes. A lixiviação desses nutrientes vem causando sérios problemas de poluição ambiental no curso das águas de diques, rios e estuários da região. Nessa região, foi realizado um estudo para a verificação do teor de radionuclídeos naturais em vegetais que são ingeridos pela população.

Foram analisadas amostras de alface, batata, couve-flor e repolho. As amostras coletadas "in natura" foram secas a 100°C e posteriormente a 350°C. Foram analisados os radionuclídeos naturais, como o urânio-238, rádio-226, rádio-228, tório-228 e chumbo-210. Os radionuclídeos foram determinados por espectrometria gama instrumental. Os teores de chumbo-210 obtidos nas amostras de verduras variaram de 1,4 ± 0,6 Bq/kg a 2,4 ± 0,7 Bq/kg para o alface, para a couve-flor foi menor que 2 Bq/kg e nas amostras de batata variaram de 0,4 ± 0,6 Bq/kg a 1 Bq/kg.

No mesmo trabalho, foram estimadas as doses efetivas anuais decorrentes da ingestão de chumbo-210 presente nas amostras de verduras. Para as amostras de alface, a dose estimada foi de 40 μSv, para a batata de 57 μSv, a couve-flor de 20 μSv e para o repolho de 11 μSv.

YAMAMOTO e col. (1994) determinaram os teores de polônio-210 e chumbo-210 em organismos marinhos consumidos pela população japonesa. A proteína de origem animal que constitui essa dieta é oriunda de peixes e frutos do mar. Os resultados obtidos mostraram que os teores de polônio-210 em peixes variaram de 0,6 a 26,3 Bq/kg (valor médio de 6,92 ± 0,28 Bq/Kg) e para chumbo-210 de 0,03 a 0,54 Bq/kg (valor médio de 0,28 ± 0,03 Bq/Kg). Para moluscos, equinodermos e cordados o teor de polônio-210 variou de 0,5 a 220 Bq/kg e para

COMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

chumbo-210 esses valores ficaram em torno de 0,21 Bq/kg. Os teores de polônio-210 para as amostras de sardinha variaram de 6,8 ± 0,7 a 22,2 ± 0,9 Bq/kg e para chumbo-210 de 0,15 ± 0,01 a 0,54 ± 0,06 Bq/kg. Para o linguado variou de 5,8 ± 0,4 a 14,4 ± 0,7 Bq/kg para o polônio-210 e de 0,06 ± 0,01 a 0,16 ± 0,01 Bq/kg para o chumbo-210. Para as amostras de atum variaram de 24,4 ± 1,6 a 26,3 ± 2,1 Bq/kg para o polônio-210 e 0,18 ± 0,05 a 0,28 ± 0.03 Bq/kg para o chumbo-210. Os valores obtidos de ingestão diária desses radionuclídeos foi estimado em 0,02 a 0,042 Bq/d por pessoa para o chumbo-210 e de 0,48 a 0,69 Bq/d por pessoa para o polônio-210.

Segundo PARFENOV (1974), o acúmulo de polônio-210 em peixes é considerado um fator agravante para o homem, pois é através do plancton e do fitoplancton marinho que o polônio-210 alcança a cadeia alimentar. A concentração de polônio-210 em peixes é da ordem de 15 mBq/kg a 3,7 Bq/kg de acordo com vários autores. A concentração de polônio-210 nos músculos de peixes é da ordem de 0,74 Bq/kg.

I.3 -Ingestão de Chumbo-210 e Polônio-210 pelo Consumo de Alimentos

A ingestão total de radionuclídeos depende da concentração dos radionuclídeos nos alimentos e das quantidades destes que são consumidas. Por exemplo, a concentração de chumbo-210 em frutos do mar é alta, mas o consumo deste alimento é baixo e, portanto, a ingestão do radionuclídeo é baixa. A concentração do radionuclídeo é baixa no leite, porém o consumo é alto e portanto, a ingestão de chumbo-210 é alta. Em outros alimentos, como batatas e produtos de padaria, tem-se um alto teor de chumbo-210 associado a um alto consumo dos produtos alimentícios.

A Comissão Nacional de Proteção Radiológica (NCRP,1977) apresenta como dados típicos de ingestão diária de chumbo-210 em alimentos valores entre 0,052 Bq/d a 1,5 Bq/d. Os valores encontrados para alguns países são: Estados Unidos 52 mBq/d, Alemanha 0,17 Bq/d, ex-USSR 0,23 Bq/d. Em 1994, essa mesma comissão mostrou a contribuição de rádio-226 e chumbo-210 em várias categorias de produtos alimentícios, em um estudo realizado nos Estados Unidos. A quantidade consumida de alimentos foi em torno de 1,8 Kg/d. Para os cereais e grãos, a ingestão diária de chumbo-210 estimada foi de 16 mBq/d; para carnes, peixes e ovos 6 mBq/d; para leite e derivados de 7 mBq/d; para vegetais, leguminosas e frutas de 12 mBq/d e para vegetais de raízes de 6 mBq/d. Os níveis para polônio-210 são um pouco maiores, a razão Po/Pb em alimentos é de aproximadamente 1,3.

SHUKLA e col. (1994) analisaram os radionuclídeos artificiais (césio-137, estrôncio-90) e os naturais (chumbo-210, rádio-226, tório-228) em amostras de dieta coletadas em Bombay, Índia, de 1965 a 1990. As dietas foram coletadas

trimestralmente, em cantinas e cafeterias do centro da cidade, num total de vinte dietas, consistindo de 100 a 150g de arroz, 150 a 200g de farináceos, 100 a 125g de legumes, 100 a 150g de vegetais, 75 a 100g de iogurte e 25g de alimentos variáveis. As dietas foram convertidas a cinzas (350°C), moídas e transferidas para potes plásticos. A análise dos radionuclídeos artificiais, rádio e tório foi realizada por espectrometria gama, e a análise do chumbo-210 via polônio-210.

A concentração média dos radionuclídeos artificiais variou entre 0,005 a 0,442 Bq/dieta; os níveis de rádio-226 e tório-228 foram desprezíveis e os valores de chumbo-210 variaram de 0,03 a 0,13Bq/dieta.

No relatório NCRP (1994) são apresentados os dados obtidos por FISENNE e col. (1987) que estudaram os principais radionuclídeos tóxicos e danosos para o homem, em produtos alimentícios pertencentes à categoria de lacticínios nas principais cidades dos Estados Unidos. Nas cidades de Nova York e Los Angeles, a taxa de ingestão de chumbo-210 foi de 0,05 Bq/dia, em Chicago, Nova Orleans e Boston 0,06 Bq/dia e de 0,06 a 0,07 Bq/dia para polônio-210. Para as cidades de Los Angeles, Palmer (Alaska) e Honolulu (Hawaii) a taxa de ingestão para polônio-210 foi de 0,05 Bq/dia e em Chicago de 0,06 a 0,07 Bq/dia.

PARFENOV (1974) ressalta a grande variação de polônio-210 nos produtos alimentícios. Na ex-União Soviética a ingestão diária variou de 0,14 a 0,17 Bq/d; na Argentina foi de 0,05 Bq/d; na Alemanha 0,17 Bq/d e nos Estados Unidos 0,066 Bq/d. Nas dietas Européias, a ingestão diária variou de 0,037 a 0,37 Bq/d. Segundo autores europeus, 40% da ingestão de polônio-210 foi atribuída ao consumo de produtos de origem vegetal e cerca de 60% por produtos de origem animal, incluindo cerca de 40% relacionados ao consumo de peixes e frutos do mar. Numa dieta normal, considerando as variações dos produtos alimentícios consumidos por uma população, a ingestão diária média de polônio-210 nas dietas foi estimada em 0,15 Bq/d. O leite apresentou um teor baixo desse radionuclídeo. A água potável foi responsável por teores de ingestão que variou de 0,037 Bq/d a 0,37 Bq/d.

Um estudo realizado por MORSE e WELFORD (l971), citado no relatório NCRP (l977), na cidade de Nova York, indicou a ingestão anual de chumbo-210 em 19 categorias de alimentos, sendo que o valor estimado para a ingestão anual foi de 16,3 Bq/a (ou 44 mBq/d). Os valores estão apresentados na Tabela I.2.

Tabela I.2- Níveis de Ingestão de Chumbo-210 pelo Consumo de Alimentos

Categoria de alimentos	Quantidade de alimento ingerida (Kg/a)	Ingestão de Chumbo-210 (Bq/a)
Produtos de padaria	44	2,88
Grãos	11	0,88
Ovos	15	0,14
Vegetais	48	1,93
Vegetais de raízes	10	0,07
Laticínios	200	2,15
Carne de porco	20	0,33
Peixes	8	0,12
Farinha de trigo	34	1,63
Macarrão	3	0,10
Arroz	3	0,09
Carnes	79	1,44
Organismos marinhos	1	0,13
Grãos secos	3	0,08
Frutas frescas	59	0,88
Batatas	38	2,11
Conserva de frutas	22	0,82
Sucos de frutas	28	0,24
Conserva de vegetais	22	0,36
Ingestão anual (Bq/a)		16,34
Ingestão diária (Bq/d)		0,044

Os teores de chumbo-210 e polônio-210 nos alimentos variam conforme a região e a taxa de ingestão depende da concentração dos radionuclídeos presentes nos produtos alimentícios como também da quantidade do produto ingerido. Isto pode ser verificado na Tabela I.3, que apresenta valores comparativos de ingestão de chumbo-210 e polônio-210 em diferentes países (UNSCEAR 1977).

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Tabela I.3- Níveis de Ingestão de Chumbo-210 e Polônio-210

Local	Ingestão diária (Bq/d)	
Ingestão normal	Chumbo-210	Polônio-210
Argentina	-	0,05
Alemanha	0,17	0,17
ex-União Soviética (Rostov)	0,23	0,16
Reino Unido	0,12	0,12
Estados Unidos	0,05	0,06
Alta ingestão	Chumbo-210	Polônio-210
Japão (organismos marinhos)	0,63	-
Canadá (carne de rena)	-	3,70
Finlândia (Inari)	0,32	2,55
Suécia (Lake Rogen)	0,13 a 0,33	2,66 a 6,66
ex-União Soviética	-	1,11 a 2,6
Região de Murmansk	1,63	2,93
Yamalo-Nenetskii	-	12,74
Estados Unidos (Alasca)	-	2,22

Os índices mais elevados de ingestão para os radionuclídeos foram encontrados em locais com grande consumo de alimentos que apresentam alto teor de chumbo-210 e polônio-210, como é o caso do Japão, em que a população consome grandes quantidades de peixes e frutos do mar. Outro exemplo é verificado nas regiões árticas e sub-árticas do hemisfério norte que consomem carne de rena (de 0,2 a 0,5 Kg ingeridos diariamente pela população). Estes animais se alimentam de cerca de 3 a 4 kg diários de liquens, que acumulam os radionuclídeos. Para a população local , que se alimenta de carnes de rena, o teor médio de ingestão diária de polônio-210 estimado é de 3,70 Bq/d.

I.4- Distribuição do Chumbo-210 e Polônio-210 no Organismo

Diferentes efeitos biológicos ocorrem devido à ingestão de chumbo e polônio. O chumbo-210 é absorvido rapidamente quando é ingerido nas refeições e se distribui pelo corpo todo afetando-o de maneira homogênea antes de se acumular nos ossos. Aproximadamente 70% do chumbo ingerido encontra-se no esqueleto. A meia vida biológica é de 3300 dias.

O polônio-210, ao contrário dos outros radionuclídeos naturais emissores alfa, acumula-se preferencialmente em tecidos moles (fígado, baço e rins) e

quando presente nos ossos é decorrente do decaimento do chumbo-210. Quando o polônio alcança o plasma, 10% vai para o trato intestinal e a seguir fezes, 5% para a urina e 85 % se distribui da seguinte forma: 30 % fígado, 10% rins, 10% ossos e 45% em tecidos. A meia vida biológica é de 50 dias. As emissões de partículas alfa do polônio-210 resultam principalmente em efeitos alveolares onde é depositado.

O bismuto-210, proveniente do decaimento radioativo de chumbo-210, atinge a circulação e é rapidamente excretado pela urina e só uma pequena fração é retida por um período de semanas. O bismuto ao atingir o plasma se distribui da seguinte forma: 35% urina, 7% trato intestinal, 35% rins, 5% fígado e 18% para outros tecidos.

Em decorrência da variação da quantidade de radionuclídeos naturais no ambiente e nas dietas, os teores de radioatividade introduzidos no corpo humano podem variar de lugar, condições climáticas e também de mudanças na dieta devido aos hábitos alimentares de cada região.

I.5 Doses de Radiação.

Uma das quantidades básicas usadas para quantificar a interação da radiação com a matéria é a dose absorvida (energia recebida pela matéria dividida pela sua massa, unidade gray-Gy). Como a dose absorvida depende do tipo de radiação absorvida (raios x, partículas alfa, beta ou raios gama), é útil combinar as doses absorvidas e expressar a dose equivalente (unidade sievert, Sv). Os vários órgãos e tecidos do corpo diferem em sua resposta à radiação e para levar isto em consideração define-se a dose efetiva (unidade Sv). (UNSCEAR,1993).

Esses valores é que permitem avaliar se um indivíduo exposto à radiação corre riscos de câncer ou de ocasionar problemas às gerações futuras.

Um estudo aprofundado em relação as doses incorporadas pelo homem é muito complexo, pois requer um trabalho multicelular no organismo, incluindo os processos endrócrinos e imunológicos, visando a saúde e o bem estar do indivíduo.

Estudos sobre radioatividade natural em amostras ambientais vêm sendo realizados há 60 anos. Porém, nos últimos 20 anos, o chumbo-210 e o polônio-210 estão sendo considerados componentes importantes na dose de radiação natural na qual o homem está exposto. No Reino Unido, a dose anual interna para radionuclídeos de meia-vida longa é estimada em 300 μSv. Para esse valor de dose, o potássio-40 participa com 180 μSv (este é controlado homeostaticamente pelo organismo humano o que faz com que esse radionuclídeo não seja preocupante para o homem). Outra grande participação para esse valor de dose ,

cerca de 54 μSv, é devido a ingestão de chumbo-210 e polônio-210 pelo homem através de alimentos, principalmente organismos marinhos.

Dados do Comitê Científico das Nações Unidas no relatório UNSCEAR 1993 indicam que o valor médio para a dose anual resultante da ingestão de radionuclídeos naturais é de 60 μSv. Porém, em regiões onde os teores de radionuclídeos são elevados como na região Ártica, este valor se aproxima de 300 μSv.

De acordo com a Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP – 30, 1980), o limite anual de incorporação definido como a máxima atividade de radionuclídeo ingerido ou inalado que produziria uma dose efetiva, não poderia ultrapassar de 0,02 Sv, valor este estipulado a partir de 1990. A mesma Comissão definiu valores limites para a ingestão anual para radionuclídeos (ALI), como sendo de 2.10^4 Bq para o chumbo-210 e 1.10^5 Bq para o polônio-210. Estes limites visam minimizar os riscos de doenças produzidas pela radiação ionizante.

Para uma avaliação da dose de radiação proveniente da ingestão de alimentos, além dos teores dos radionuclídeos presentes nos alimentos também é necessário saber as quantidades consumidas de cada alimento na dieta alimentar de uma determinada população. Por exemplo, os organismos e frutos do mar são amplamente consumidos em países como o Japão, sendo assim responsáveis pela ingestão da altos teores de radionuclídeos na população japonesa. No Brasil, tem-se os mesmos alimentos com altas concentrações de polônio-210 e chumbo-210, porém somente uma pequena parte da população os consome.

I.6- Efeitos Tóxicos do Chumbo

O chumbo encontra-se distribuído no ambiente e também está presente em alimentos e bebidas como chumbo metálico, íons inorgânicos, sais e compostos organometálicos. A maioria dos sais são pouco solúveis em água. Os compostos de chumbo orgânicos são estáveis e ocorrem nos alimentos em quantidades menores que as espécies inorgânicas. (FAO/WHO, 1995).

Cerca de 72% do chumbo produzido é usado em produtos metálicos (tubulações, material de caça, pesca, projéteis e caracteres de imprensa); 16% na indústria química (sais, chumbo tetraetila para gasolina, inseticidas, etc.); 11% para a preparação de pigmentos (em tintas e plásticos), cobrindo o 1% restante todas as demais aplicações.

A ocorrência de chumbo em alimentos e bebidas deve-se principalmente ao uso tecnológico do chumbo (como exemplo, nas soldas das latas dos alimentos) e em particular ao uso dos compostos de alquil-chumbo como aditivos de petróleo.

O chumbo é volatilizado nos motores dos automóveis e expelido para a atmosfera, podendo alcançar níveis perigosos em áreas de tráfego intenso.

Como a maioria dos metais pesados, chumbo e seus compostos são venenosos. O chumbo tende a se acumular no organismo (sistema nervoso central) e seus efeitos colaterais para a saúde humana são de extremo perigo. O chumbo causa graves danos ao sistema nervoso e é altamente cancerígeno. Os sintomas causados pela ingestão ou inalação de chumbo estão relacionados à perda de apetite, anemia, dores de cabeça, irritação e insônia. O efeito mais pronunciado ocorre em crianças com a redução do desenvolvimento e a performance intelectual da criança.

A exposição ao chumbo geralmente ocorre por inalação do ar atmosférico ou por ingestão de alimentos e água que estejam contaminados com chumbo. Quando ingerido, os resíduos, que não são absorvidos pelo corpo, são eliminados com as fezes.

Segundo PIMENTA e VITAL (1994) a contaminação do meio ambiente, por metais pesados tóxicos, vem se agravando, principalmente, com a expansão de determinados setores industriais. A contaminação do meio ambiente e das populações humanas associadas pode ocorrer em todas as fases da industrialização desses metais, sob a forma de efluentes líquidos, sólidos e gasosos, bem como durante a utilização, reciclagem e desgaste de seus produtos finais. Contaminações graves de seres humanos por metais pesados estão também associadas ao exercício de determinadas profissões. Casos de intoxicação por chumbo, por exemplo, ocorrem freqüentemente entre trabalhadores da indústria extrativa do metal e fábricas de acumuladores elétricos. A mesma contaminação ocorre com menor freqüência entre trabalhadores das indústrias de acabamento de peças metálicas e em cortadores de estruturas de aço pintadas com tintas à base de chumbo, além de outras indústrias onde materiais particulados muito finos, permanecem suspensos no ar durante o horário de trabalho.

Adultos absorvem cerca de 5 a 30% de chumbo dependendo da estabilidade química do elemento ingerido e do tempo de ingestão. O chumbo, que permanece no organismo humano, possui efeito acumulativo e se deposita nos ossos (cerca de 95%), além de poder causar câncer no pulmão.

LOUEKARA (1998) ressalta que os teores de ingestão de metais pesados provenientes de alimentos contaminados vêm sendo estimados em muitos países, porque esses valores estão muito próximos aos valores de ingestão diária aceitável (ADI) estabelecidos pela WHO.

Vegetais e frutas contribuíram com 33 a 38% dos valores de ingestão obtidos para o chumbo na Finlândia e Alemanha. Embora o consumo desses alimentos seja similar nos dois países, na Alemanha o nível de ingestão foi de 70 μg/d e na Finlândia de 22 μg/d.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

A diferença nesses índices pode ser explicada pelos hábitos de consumo alimentar. Os finlandeses preferem leite, o qual contém dez vezes menos chumbo que a cerveja alemã, muito consumida pelos alemães.

Para alguns grupos de consumidores desses dois países, os valores de ingestão para chumbo aproximaram-se ou excederam o valor de ADI.

A Tabela I.4, apresenta os limites máximos de tolerância ao chumbo (Pb) em alimentos, que referem-se aos alimentos nas condições em que são consumidos, incluindo-se nessa situação o leite " in natura " e o leite industrializado. Esses dados estão presentes na portaria nº 16 DINA/MS de 13 de Março de 1990 (estudo realizado pela Comissão Nacional de Assessoramento em Toxicologia (CONAT), Ministério da Saúde).

Tabela I.4 - Limites Máximos de Tolerância para o Chumbo em Alimentos

ALIMENTO	" in natura " (mg/kg)	Industrializado (mg/kg)
1. Origem Animal		
Carnes	0,50	1,00
Aves	0,20	1,00
Pescado	2,00	2,00
Leite	0,05	0,05
2. Origem Vegetal		
Bulbos	0,50	0,50
Raízes e Tubérculos	0,50	0,50
Cereais	0,50	0,50
Hortaliças	0,50	0,50
Leguminosas	0,50	0,50
Frutas (exceto sucos, néctares, cristalizados ou glaceados)	0,50	0,50
Oleoginosas	0,20	0,20
3. Outros	0,80	0,80

Os limites máximos de tolerância para o chumbo em alguns alimentos, de acordo com o Mercosul/GMC/RES nº 102/94 tendo em vista o Artigo 13 do Tratado de Assunção, o Artigo 10 da Decisão nº 4/91 do Conselho do Mercado Comum, e a Resolução nº 91/93 do Grupo Mercado Comum, e a Recomendação nº83/94 do SGT nº 3- " Normas Técnicas ", são fixados na Tabela I.5.

Tabela I.5 – Limites Máximos de Tolerância para o Chumbo em Alimentos

ALIMENTO	TEOR DE CHUMBO
Sucos e frutas cítricas	0,3 mg/kg
Leite fluído, pronto para consumo	0,005 mg/kg
Peixes e produtos da pesca	2,0 mg/kg
Alimentos para fins especiais, preparados especialmente para lactantes e crianças até três anos	0,2 mg/kg

I.7-Importância do Estudo das Dietas

A possibilidade de ocorrência de contaminação dos alimentos pela agricultura moderna (insumos, agrotóxicos e fertilizantes), processo industrial, incremento de motorização e urbanização das comunidades, podendo trazer efeitos deletérios para a saúde e o bem estar do ser humano, tem estimulado o incremento das pesquisas relativas à avaliação das concentrações dos elementos tóxicos no ambiente e das quantidades máximas permitidas para o consumo humano.

Deve-se monitorar o conteúdo dos elementos tóxicos nas dietas humanas, avaliar a ingestão desses alimentos e comparar com os valores preestabelecidos por organismos de saúde pública. A Organização Mundial de Saúde (WHO), através da Comissão do Codex Alimentarius (FAO/WHO, 1995) estabelece os valores de ingestão semanal tolerável provisória (PTWI), para os elementos tóxicos ou potencialmente tóxicos: a ingestão que, durante uma vida inteira, não apresenta risco apreciável em base a todos os fatos atualmente conhecidos (FAO/WHO, 1985). No Brasil, o Ministério da Saúde também estabeleceu os limites máximos de tolerância para o chumbo nos alimentos (CONAT, 1996). A Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP, 1980) apresenta os valores máximos permissíveis para a dose decorrente da ingestão de radionuclídeos. Essa mesma comissão também estabelece os valores limites de ingestão anual para os radionuclídeos naturais.

As dietas alimentares são consideradas como sendo o principal fator na ingestão de todos os elementos para o corpo humano. Devido a isto, em muitos países, estão sendo realizadas pesquisas de dietas locais visando um estudo mais abrangente dos teores dos elementos ingeridos pelo ser humano.

Um estudo amplo da situação nutricional precisa ser feito de maneira que reflita a relação entre a ingestão de alimentos, o consumo dos nutrientes alimentares, e a saúde total dos indivíduos pesquisados. Esses indicadores são representados por uma avaliação do estado clínico dos indivíduos a serem estudados, constantes de histórico médico, exames físicos, dados

OMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

antropométricos, resultados de raios X, resultados bioquímicos apresentados em amostras sangüíneas e urinárias colhidas em condições-padrão, exames dentários, anamnese alimentar para avaliar a ingesta de nutrientes, hábitos alimentares, forma de preparações e apresentação dos alimentos, dados sócio-ecomônicos com informação do valor de salários, disponibilidade dos alimentos, programas governamentais de distribuição de alimentos, condições de saúde e facilidades educacionais para usá-los, e as características étnicas e culturais dos indivíduos.

Para se determinar a situação nutricional de uma população é necessária a cooperação de um número adequado de indivíduos, uma amostra representativa da população como um todo, um período suficiente para investigações de conhecimento e equipamento apropriado para a coleta e análise de dados.

A avaliação do consumo alimentar é de fundamental importância, mas segundo Cozzolino (1997), existem muitas dúvidas quanto à precisão da coleta de dados sobre consumo alimentar. Dos vários métodos propostos todos apresentam algum tipo de erro e, em todo mundo, estudos estão sendo desenvolvidos visando pelo menos minimizá-los.

Segundo o Comitê do Codex Alimentarius da (FAO/WHO,1985) existem três métodos confiáveis para estimar a ingestão dos nutrientes, baseados na coleta e análise química dos alimentos. Os métodos de estudos são:

1) o método da dieta total, que considera uma cesta básica de alimentos para representar o consumo total de uma determinada população;

2) estudos seletivos de alimentos individuais;

3) estudos da porção em duplicata, onde a dieta é composta a partir da duplicata de todos os alimentos e bebidas consumidos durante o período de estudo.

A escolha dependerá dos objetivos e dos recursos disponíveis para se estimar a ingestão alimentar dos indivíduos selecionados para o estudo. Quando o grupo amostral escolhido para o preparo e estudo de uma dieta representativa constitui-se de poucas pessoas, como no caso das dietas analisadas neste trabalho, recomenda-se que seja feito o estudo da porção em duplicata, pois tem como vantagens as análises serem realizadas em réplicas dos alimentos que foram realmente consumidos, além de não apresentar a necessidade de interrogar os indivíduos com relação aos seus hábitos alimentares e também a não necessidade de grandes recursos financeiros com relação aos participantes, sendo assim possível a realização de um trabalho com dados mais próximos da realidade.

I.8- Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo determinar os teores do elemento chumbo e dos radionuclídeos chumbo-210 e polônio-210 em amostras de dietas e alimentos, uma vez que com exceção da exposição ambiental, a maior via de entrada desses elementos no organismo humano, ocorre via cadeia alimentar.

Para a determinação dos radionuclídeos naturais foram estabelecidos métodos radioquímicos de análise e para verificar a precisão e exatidão, esses métodos foram aplicados em materiais de referência da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA).

O procedimento geral de análise para polônio-210 consistiu na dissolução das amostras com ácido nítrico e água oxigenada, usando um digestor de microondas sistema aberto, filtração para separar o sobrenadante de eventual resíduo, evaporação da solução quase à secura, adição de ácido clorídrico para efetuar a troca do meio (esta etapa foi repetida várias vezes), eliminação de interferentes como o ferro, com o uso de ácido ascórbico, deposição do polônio-210 em disco de prata e análise do polônio-210 por espectrometria alfa.

Para a determinação dos teores de chumbo-210 em amostras de alimento foi utilizado o método do chumbo-210 via bismuto-210, com as seguintes etapas: dissolução com ácido nítrico e água oxigenada, usando um digestor de microondas sistema aberto, adição de carregadores de chumbo, bismuto, bário e estrôncio e ácido sulfúrico concentrado (10% v/v), decantação, filtração, conversão do precipitado à carbonato, adição de hidróxido de amônio, dissolução do precipitado de hidróxido de chumbo, adição de carregador de bismuto e ácido sulfúrico (10% v/v), filtração e contagem beta do precipitado, usando-se um detetor Geiger-Müller.

Para a determinação dos teores de chumbo em amostras de alimentos e dietas, procedeu-se primeiramente com a dissolução das amostras com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, empregando-se um digestor de microondas sistema aberto, diluídas a 50 ml e analisadas com a utilização de um Especfotômetro de Absorção Atômica com Atomização Eletrotermica, ET-AAS da Perkin Elmer, modelo SIMAA 6000, com correção de fundo por efeito Zeeman longitudinal, aquecimento transversal do forno de grafite.

Após a otimização dos métodos de análise estes foram aplicados em amostras de alimentos como, chás, leite, cereais, carnes, frutas, legumes, verduras, peixes, frutos do mar, adquiridos em supermercados de São Paulo e, em dietas de estudantes universitárias, preparadas pelo grupo de pesquisadores do Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, sob a Supervisão da Dra. Silvia Cozzolino.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

O levantamento dos teores dos radionuclídeos naturais e do chumbo em produtos alimentícios permitiu verificar quais grupos de alimentos apresentaram maior nível de contaminação para esses elementos.

Com a monitoração dos elementos tóxicos nas dietas foi possível avaliar o nível de ingestão diária para esses elementos como também a dose de radiação à que o grupo de indivíduos em estudo esteve exposto pelo consumo das dietas.

Os níveis de ingestão obtidos para o chumbo e para os radionuclídeos naturais foram comparados com os estabelecidos por órgãos de Saúde Pública CONAT (1996), Organização Mundial da Saúde (FAO/WHO, 1995) e Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP, 1980) e também com valores publicados na literatura. A dose de radiação ocasionada pela ingestão das dietas foi comparada com o valor máximo permitido pela Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP, I980).

Capítulo II

Considerações Gerais

II.1 - Decomposição de Amostras (KRUG (1996))

A determinação de metais e radionuclídeos em alimentos envolve uma etapa que é um alvo permanente de estudos, a destruição da matéria orgânica, que visa liberar o analito, tornando-o disponível para a determinação. Este processo deve ser conduzido sem perdas do analito por volatilização ou adsorção às paredes do recipiente que contém a amostra.

A primeira etapa de uma análise consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado visando sua preparação para os passos subsequentes da análise. A maneira de se decompor a amostra para a análise depende da sua natureza, do elemento a ser determinado e sua concentração, do método de análise e da precisão e exatidão desejadas. O tratamento da amostra pode envolver uma transformação substancial da espécie química de interesse, para uma forma apropriada para a aplicação do método de determinação escolhido.

Em geral, a maioria das amostras requer etapas de tratamento preliminares. Estas etapas são procedimentos aplicados às amostras a partir do estado em que são coletadas e, em alguns casos, antes de serem entregues ao laboratório analítico. A maioria destas operações envolve procedimentos predominantemente físicos, incluindo:

a) moagem de sólidos

Faz-se necessária porque amostras finamente moídas são mais homogêneas, podendo ser subdivididas mantendo a representatividade se cuidadosamente misturadas. A homogeneidade pode ser avaliada estatisticamente e é feita elemento por elemento numa determinada massa de amostra. A diminuição no tamanho das partículas aumenta a relação entre superfície e volume de amostra, facilitando a dissolução.

b) secagem

A operação de secagem até massa constante é comum para amostras sólidas que apresentam água em quantidade variável e em forma não determinada. Em muitos casos (solos, rochas, minérios, sedimentos) a secagem poderá ser feita a 105°C, desde que não ocorram riscos de perdas de elementos por volatilização e, excepcionalmente, degradação (decomposição) térmica da amostra. Materiais biológicos são, em geral, secos em estufa com circulação forçada de ar a 60°C. Alguns minerais, como vários aluminatos e silicatos, podem

necessitar de temperaturas maiores que 1000°C. A secagem pode ser feita em dessecador, ou por liofilização, processo no qual a amostra é inicialmente congelada e depois seca sob vácuo em temperaturas da ordem de 45°C.

c) separação de componentes de amostras sólidas

A maior parte deste texto é dedicada aos métodos de pré-tratamento que transformam amostras sólidas em soluções verdadeiras. Entretanto, existem situações em que não se deseja dissolver a amostra completamente, mas onde se tenta dissolver ou extrair somente um ou alguns componentes de interesse, deixando o resto da amostra (fração insolúvel) no estado sólido.

II.1.1 - Digestão de Amostras

- **Decomposição por via seca em sistemas abertos**

O procedimento de decomposição deve ser conduzido em um forno tipo mufla, ajustando-se a temperatura a um valor suficientemente alto para decompor a amostra em um tempo razoável, sem que ocorra perda do analito na forma de espécies inorgânicas voláteis. A temperatura conveniente encontra-se freqüentemente entre 450 e 550°C.

Por causa dos problemas de perdas por volatilização, a decomposição por via seca em cadinho é aplicável somente para elementos metálicos, visto que a maioria dos não metais são oxidados a produtos voláteis. Entre os elementos que são propensos às perdas por volatilização estão os halogênios, S, Se, P, As, Sb, Ge, Ti e Hg.

Às vezes um elemento é mais propenso à perda por volatilização se determinadas espécies estiverem presentes na matriz. O íon cloreto (do sal adicionado às amostras de alimentos, p.ex.) pode reagir com metais produzindo cloretos voláteis. O chumbo e o cádmio são facilmente perdidos desta maneira como $PbCl_2$ e $CdCl_2$ voláteis.

Outra fonte de erro é que a amostra pode reagir com o material do cadinho. A extensão desta perda depende da temperatura, do material do cadinho e da composição da amostra. Se o cadinho for de porcelana ou sílica, o elemento pode reagir e ficar aderido nas paredes do cadinho, sendo perdido neste tipo de pré-tratamento. Silicatos, fosfatos e óxidos combinam-se facilmente com o esmalte dos cadinhos de porcelana, e por esta razão é preferível trabalhar com cadinhos de quartzo ou de platina. Entretanto, apesar destes problemas potenciais, a decomposição por via seca é usada em muitas análises devido a sua simplicidade. Em muitos procedimentos, nenhum reagente é utilizado, exceto o oxigênio do ar, minimizando os riscos de contaminação.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

- **Decomposição por via seca assistida com aditivos**

Em muitos casos, os procedimentos de decomposição são mais eficientes quando alguns aditivos são misturados à amostra antes de ser decomposta. Decomposições por via seca quando assistidas por outros reagentes servem para vários propósitos:

a) acelerar a oxidação;

b) prevenir a volatilização de certos componentes das cinzas;

c) prevenir reações entre os componentes da cinza e o material do cadinho;

Os aditivos mais comuns são oxidantes, tais como ácido nítrico ou um nitrato, este último sendo adicionado como solução concentrada em água (ou em metanol ou etanol quando nitrato de magnésio for adicionado para assistir a oxidação de substâncias gordurosas). A amostra é, então, seca antes de ser transferida ao forno para decomposição. Além de assistir a oxidação, a adição de nitrato ajuda a desprender as cinzas durante o processo de combustão.

O ácido nítrico também pode ser adicionado no início do procedimento de decomposição, mas é mais habitual fazer a combustão da amostra que já foi decomposta parcialmente com ácido, tornando a pirólise da matéria orgânica mais rápida. O ácido nítrico não deve ser empregado quando traços de estanho forem determinados em materiais biológicos, pois o ácido estânico resultante tende a reagir com os cadinhos de sílica.

A perda por volatilização também pode ser evitada, em alguns casos, pela adição de ácido sulfúrico; os cloretos relativamente voláteis, tais como, $PbCl_2$, $CdCl_2$ e NaCl são convertidos em sulfatos não voláteis, e alguns complexos organometálicos voláteis são destruídos, como os compostos de vanádio-porfirina.

As perdas de ânions, por outro lado, tais como os de cloreto, arsênio, fósforo e boro, podem ser evitadas pela adição de várias bases, geralmente óxidos e hidróxidos de metais alcalinos ou alcalinos-terrosos, carbonatos de alcalinos, nitrato de alcalinos-terrosos e acetato de magnésio.

- **Decomposição por via úmida**

Todos os métodos de decomposição de amostras orgânicas e biológicas vistos até agora envolveram, de uma forma ou de outra, oxidação em atmosfera contendo ar ou oxigênio puro. Entretanto, como já foi visto na solubilização de sólidos inorgânicos, muitas amostras podem ser dissolvidas com excesso de um ácido mineral oxidante concentrado. Para se oxidar compostos orgânicos e organelas biológicas pode-se proceder exatamente da mesma maneira.

Em geral, a decomposição de matérias orgânicas ou biológicas por via úmida implica em aquecimento da amostra na presença de um ácido mineral oxidante concentrado, de misturas de ácidos oxidantes, ou mistura de um ácido oxidante com peróxido de hidrogênio. Torna-se possível oxidar completamente a maioria das amostras, deixando os elementos a serem determinados na solução ácida em formas inorgânicas simples e apropriadas para análise, se os ácidos forem suficientemente oxidantes, e se o aquecimento for feito à temperaturas elevadas durante um período de tempo adequado.

Os ácidos com propriedades oxidantes usados na decomposição por via úmida de amostras orgânicas ou biológicas são o nítrico, o sulfúrico e o perclórico. Estes ácidos podem ser usados individualmente (exceto o perclórico) ou combinados uns com os outros. São também comuns as combinações de ácido nitríco ou ácido sulfúrico com peróxido de hidrogênio.

A decomposição por via úmida é particularmente útil para a determinação de baixas concentrações de metais em vários tipos de amostra, porque muitos elementos de interesse são convertidos em cátions inorgânicos simples não voláteis, que permanecem no meio ácido. Esta técnica também pode ser usada para a determinação de nitrogênio, fósforo e enxofre, entre os não metais. Entretanto, alguns elementos podem ser perdidos completa ou parcialmente por volatilização. Incluem-se, neste caso, os halogênios, além de antimônio, arsênio, boro, mercúrio e selênio, dependendo do procedimento utilizado.

Em sistemas abertos, as seguintes observações devem ser lembradas para a decomposição de materiais orgânicos e biológicos, quanto à escolha do ácido ou mistura ácida:

a) É muito difícil oxidar amostras completamente utilizando somente ácido nítrico (este ácido tem o menor ponto de ebulição e é o mais moderado dos três ácidos oxidantes). Se por um lado, o baixo ponto de ebulição do azeótropo (120° C) facilita a remoção do ácido nítrico após a oxidação, por outro a baixa temperatura limita a sua eficiência oxidativa. Altas temperaturas são necessárias para possibilitar maior eficiência nas quebras das ligações carbono-carbono das moléculas orgânicas.

b) Ácido perclórico apresenta alto poder de oxidação, mas quando utilizado isoladamente, torna-se muito perigoso devido ao risco iminente de explosão, pela formação de percloratos instáveis. Na prática, recomenda-se usar sempre o ácido perclórico em combinação com outro ácido (em geral utiliza-se após a adição de ácido nítrico).

c) Ácido sulfúrico seria o mais útil dos três ácidos para ser usado sozinho, face ao seu elevado ponto de ebulição, mas o processo de oxidação é bastante lento. Na maioria dos casos o ácido sulfúrico é utilizado em combinação com ácido nítrico, ácido perclórico ou peróxido de hidrogênio.

d) Para propósitos gerais, no entanto, é preferida uma mistura de ácidos, ou ácidos usados seqüencialmente. Dois exemplos importantes destes procedimentos são os seguintes:

- Ácido sulfúrico e ácido nítrico. Aquecer inicialmente a amostra com o ácido sulfúrico até o aparecimento de fumos do ácido. Então, adiciona-se o ácido nítrico, gota a gota e depois em maiores proporções para completar a oxidação.

- Ácido nítrico e ácido perclórico. Oxidar inicialmente o material somente com ácido nítrico (restará apenas o material mais difícil de se oxidar). Resfriar a mistura e adicionar cuidadosamente o ácido perclórico. Reaquecer para completar a oxidação. Dessa forma, o uso do ácido perclórico é relativamente seguro.

II.1.2 - Resíduos

As amostras contendo silicato (p. ex. mexilhões) somente podem ser dissolvidas com uma mistura de ácidos nítrico e fluorídrico. Os resíduos insolúveis que freqüentemente permanecem após o processo de decomposição (CaF_2, fluorosilicatos), podem ser solubilizados, se a mistura for levada à secura após o processo de decomposição sob pressão. Se necessário, pequenas quantidades de ácido nítrico podem ser adicionadas. Os fluoretos e fluorosilicatos insolúveis são então convertidos em nitratos solúveis.

Os resíduos da calcinação não possuem fluorocompostos e podem ser dissolvidos se for adicionado ácido nítrico diluído. Dependendo do problema analítico, em muitos casos os silicatos que permanecem em solução podem ser tolerados dispensando a adição de ácido fluorídrico, desde que os elementos a serem determinados não estejam ligados a estes silicatos. Isto é de particular importância para decomposições com ácido nítrico em frascos de quartzo, face à intolerância destes materiais ao ácido fluorídrico.

As matrizes orgânicas ou seus produtos, quando reagem com ácido nítrico sob alta pressão, são dissolvidas completamente na maioria dos casos. As substâncias que contém proteínas e gorduras, entretanto, produzem resíduos orgânicos, os quais não são atacados pelo ácido nítrico se a temperatura for apenas 180°C. Carboidratos puros (açúcar, celulose, etc.) são mineralizados pelo ácido nítrico a 180°C e, nestes casos, baixas concentrações de metais que permanecem nas cinzas podem ser determinadas sem problemas por voltametria de redissolução anódica ou por outras técnicas analíticas.

As soluções livres de carbono são obtidas quando gorduras que não contém ácidos graxos insaturados são incineradas. Se, entretanto, as gorduras a serem determinadas possuírem ácido linolêico ou ácido ésteres do ácido linolêico, o ácido 1,2-ciclopropanodicarboxilico é formado pela reação com ácido nítrico,

sendo estável neste ácido e permanecendo como resíduo. Apesar dessas substâncias não interferirem nos métodos eletroanalíticos, isso poderá ocorrer quando outra técnica analítica for empregada.

Normalmente, os resíduos orgânicos não afetam as técnicas de espectrometria atômica, mas afetam seriamente as técnicas voltamétricas. Entretanto, muitos compostos podem se constituir em uma fonte de radiação de fundo em forno de grafite, se não forem completamente decompostos durante a etapa de pirólise. Uma outra fonte de erro, que afeta todos os métodos espectrométricos que empregam nebulização de amostras, é a interferência causada por substâncias orgânicas com mudanças na viscosidade e na tensão superficial da solução a ser analisada. Diferenças apreciáveis na nebulização de soluções de referência e das amostras são fontes de erros sistemáticos.

A decomposição de substâncias contendo proteínas produz ácidos benzóicos nitrificados, que obtidos a partir da fenilalanina pela digestão com ácido nítrico, são eletroquimicamente ativos. Severas interferências foram observadas na determinação de Zn, Cd, Pb e Cu por voltametria de redissolução anódica. Como outros produtos da decomposição de aminoácidos, além dos ácidos nitrobenzóicos, permanecem nas cinzas, problemas devidos às interferências são igualmente esperados e em várias técnicas analíticas, à semelhança do que ocorre na decomposição de amostras contendo ácidos linolêico e lonolênico.

II.1.3 - Teoria de Aquecimento por Microondas (Jassie)

Microonda é uma forma de energia eletromagnética não ionizante, e que caminha à velocidade da luz; 300.000 Km/seg. A freqüência da radiação utilizada nos instrumentos de laboratório é de 2450 Mhz (mega hertz), que possui um comprimento de onda (λ) próximo à 12,2 cm.

No espectro eletromagnético, a energia de microonda situa-se abaixo da radiação visível e infravermelho e acima das ondas de rádio. Se um material absorver energia de microonda sua temperatura aumentará.

A velocidade de aquecimento depende do fator de perda dielétrico do material que está absorvendo a energia. Este fator indica a capacidade de um material a uma dada temperatura para absorver energia de microonda a uma dada freqüência. O termo fator de perda refere-se à quantidade de energia de microonda que é absorvida pelo material e é convertida em calor.

Quando a energia de microonda penetra no material, a energia é absorvida a uma velocidade que é dependente do fator de perda dielétrico. A distância de penetração é infinita aos matériais que são transparentes a energia de microonda, tais como vácuo; zero nos materiais que a refletem, tais como: metais e finita para os materiais que absorvem, tais como: água.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

II.1.3.1 - Mecanismos de Absorção de Energia de Microonda por Líquidos

- **Rotação – Dipolo**

Moléculas que possuem dipolos elétricos permanentes (água, ácidos, solventes polares) irão rotacionar em resposta ao campo elétrico da energia de microonda. Esta rotação causa colisões com as moléculas vizinhas, que provocará aumento na energia cinética e aumento da temperatura da solução.

O campo elétrico da energia de microonda muda de polaridade (oscila entre positivo e negativo) bilhões de vezes a cada segundo produzindo muitas colisões, provocando um rápido aumento da temperatura.

A rotação da molécula com dipolo-permanente é muito dependente da viscosidade. Com o aumento da temperatura, a viscosidade da solução usualmente diminui, aumentando a velocidade de absorção da energia de microonda.

- **Condutância por íons**

Líquidos tais como ácidos minerais possuem íons (cátions e ânions) dissolvidos que podem conduzir corrente. Os íons dissolvidos migrarão na presença do campo elétrico da energia de microonda. A migração dos íons solvatados também causam colisões com as moléculas vizinhas, aumentando a energia cinética e a temperatura da solução.

O campo elétrico da energia de microonda muda de polaridade (oscila entre positivo e negativo) bilhões de vezes a cada segundo forçando os íons a mudar em direção de migração muitas vezes por segundo.

- **Simultaneidade**

Líquidos podem ser aquecidos por ambos mecanismos, simultaneamente. O percentual de contribuição de cada mecanismo depende da concentração dos íons e suas respectivas condutividades.

Se a concentração de íons for baixa, o aquecimento da solução terá dominância pela conversão de energia devido à rotação das moléculas com dipolo-permanente. Devido ao comprimento de onda da ordem de 12,2 cm, a energia de microonda penetra na solução, cerca de cinco centímetros em todas as direções, provocando um aquecimento uniforme e não apenas na superfície como os métodos convencionais.

Por exemplo:

1000 gramas de água a 20°C vai a 43°C após 30 segundos, quando submetido à energia de microonda de 650 watts (9000 cal/min.).

II.1.3.2 - Vantagens obtidas na Preparação de Amostras quando se utiliza Aquecimento por Microondas

- Diminuição do tempo de análise para alguns minutos;
- Automação;
- Controle e monitoração de pressão e/ou temperatura de digestão;
- Possibilidade de utilização de tubos de digestão fechados de baixa, média e alta pressão;

II.2 – Digestão de Amostras de Alimentos por Microondas

Nos últimos anos, com a intensificação do mercado mundial na produção de alimentos, cresceu também o número de amostras e elementos a serem estudados, o que procurou então, fazer com que se estabelecesse um maior número de métodos de análise e novas tecnológias para a preparação das amostras a serem analisadas, como o uso cada vez mais freqüente da utilização da digestão por microondas e sobretudo do sistema aberto para análises de alimentos.

Os sistemas de digestão por microondas são comercializados visando o emprego de amostras que seriam tratadas pelo método da via úmida. São aparelhos com desing arrojados, com frascos que são facilmente acoplados em um sistema de automação para se efetuar a digestão. Esse sistema foi utilizado principalmente para a análise de elementos traços e ultra-traços, uma vez que a digestão via úmida visava a quebra da matéria orgânica contida nas amostras de alimentos.

Os maiores objetivos da utilização da digestão por microondas foram o de oferecer as análises segurança, precisão e exatidão.

Quando se realiza uma decomposição de matéria orgânica pelo sistema de microondas em meio ácido os gases liberados são removidos da cavidade do digestor e são tratados sendo devolvidos ao meio ambiente para evitar que se contamine o ar do laboratório, buscando segurança para quem trabalha com o equipamento e também para o próprio aparelho que não deve ter contato com elementos contaminantes.

O painel foi construído de maneira que não sofra corrosão ácida no sistema de microondas. O ácido ao ser adicionado se localiza na parte superior externa ao aparelho possibilitando boa visibilidade ao operador, automação e controle do volume a ser adicionado no frasco contendo a amostra, ocorrendo uma fácil integração entre o operador e o aparelho para que seja obtido o sucesso desejado na preparação das amostras.

Dependendo das determinações dos elementos de interesse nas análises, do comportamento químico das amostras e da utilização dos reagentes necessários para a quebra da matéria orgânica, pode-se optar por frascos de quartzo, teflon ou de vidro, buscando sempre atender as necessidades das analises levando-se em conta as possibilidades de misturas de reagentes como por exemplo, para a utilização de ácido nítrico, peróxido de hidrogênio e ácido fluorídrico para a determinação de alumínio e silício em algumas amostras.

A segurança, rapidez e exatidão obtidos pela digestão com microondas usando ácido nítrico e peróxido de hidrogênio em amostras de alimentos foi comprovado através de estudos feitos em materiais de referencia da NBS SRMs, sendo usados materiais agrícolas como botânicos, tecidos de plantas e produtos alimentícios e os métodos de análise empregados foram do Espectofotômetro de Absorção Atômica com Atomização Eletrotermica, ET-AAS da Perkin Elmer, modelo SIMAA 6000.

FISCHER (1986) ressalta a dissolução de amostras geológicas pelo método da digestão por microondas em substituição a análise por diluição isotópica, com a finalidade de determinação de elementos traços nessas matrizes. Os estudos mostraram um bom desenvolvimento de dissolução das amostras na aplicação da digestão por microondas, boa eficiência, utilizando um equipamento de sistema fechado e pressurizado, reagentes orgânicos, frascos de teflon e tratamento de gases liberados durante a digestão das amostras e controle de perdas de voláteis. A precisão do método por digestão com microondas foi melhor a dos métodos convencionais para o chumbo, por exemplo, a precisão foi menor que 0,7%. O autor considerou esse método possível de ser aplicado para qualquer matriz que se tratava previamente com o método da diluição isotópica e ainda ressalta que após o tratamento das amostras com dissolução por microondas estas poderiam ser analisadas em qualquer técnica analítica de determinação de elementos de interesse.

SURES e col. (1995) determinaram os teores de chumbo e cádmio em músculos de peixes. As amostras foram homogeneizadas e cerca de 200 mg de amostra foi dissolvida pelo método da dissolução por microondas. As amostras foram colocados em frascos de teflon e adicionados 1,8 ml de ácido nítrico. O equipamento foi um digestor por microondas sistema fechado modelo MDS-2000, 650-50 W da Cem Corporation. A pressão e as temperaturas foram previamente programados e essas determinações foram posteriormente efetuados pelo método do Espectofotômetro de Absorção Atômica. Essas análises foram comparadas com materiais de referência e os valores obtidos foram os mesmos dos valores

certificados. Comparando as análises desses metais antes e depois da aplicação do método da dissolução por microondas foram observados menores perdas por volatilização desses elementos. A vantagem desse método foi de ser satisfatório e permitiu sua utilização em programas de monitoração.

MING e BING (1998) estudaram os métodos de dissolução em amostras de referência de materiais botânicos, tecidos vegetais e produtos alimentícios, através das determinações dos elementos das terras raras e paralelamente foram efetuadas as análises do branco, com o intuito de comparar os métodos propostos para a quebra da matéria orgânica. Foram realizadas digestões pelos método da via seca, por microondas e digestão ácida em frascos abertos. Os elementos foram determinados pelo método do ICP-MS. Os três métodos de dissolução de amostras foram empregados para serem efetuadas as análises e do ponto de vista estatístico não apresentaram diferenças com relação a exatidão das análises. As determinações dos elementos traços na aplicação do método e no preparo das amostras foram satisfatórios para materiais biológicos e produtos alimentícios.

II.3 - Métodos de Análise para Radionuclídeos Naturais

II .3.1 - Métodos de Análise de Chumbo-210

II.3.1.1 - Análise Instrumental de Chumbo-210

A determinação direta do chumbo-210 por meio de suas radiações é muito difícil, porque a emissão de partículas beta e raios gama ocorre com valores de energia muito baixos, de 17 e 47 kev, respectivamente.

Portanto, este método requer um detetor sensível a raios gama de baixa energia e que apresente baixa radiação de fundo e alta eficiência de contagem. Além disso, a análise necessita de um estudo detalhado para corrigir a atenuação da radiação por auto-absorção, o que deve ser feito para cada matriz estudada.

II.3.1.2- Análise de Chumbo-210 via Bismuto-210

O chumbo-210 é freqüentemente determinado pelo seu produto de decaimento o bismuto-210, que emite radiação beta com 1,16 MeV de energia e apresenta uma meia-vida de 5,01 dias (AMARAL e col., 1988; NEVISSI, 1990; HATAYE e col., 1991; MOREIRA, 1993; MOMOSHIMA e col., 1994).

O método consiste na lixiviação do chumbo da amostra, purificação e precipitação do chumbo como sulfato ou cromato, espera do crescimento do

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

bismuto no precipitado (cerca de 15 dias) e contagem das partículas beta do bismuto-210.

Deve-se considerar que os detetores beta apresentam um espectro de energia contínuo, sendo necessário a eliminação de outros radionuclídeos emissores beta ou gama, para que não interfiram nos resultados. Outro problema da análise é que determinados elementos presentes na matriz, como o cálcio, magnésio, bário, rádio, urânio, etc., podem precipitar na forma de sulfato, interferindo no rendimento gravimétrico do método e ocasionando problemas de auto-absorção das partículas beta.

O método de análise utilizado por AMARAL e col. (1988) para a determinação da concentração de chumbo-210 em amostras de forragem, solo e leite envolve sucessivas etapas de secagem, calcinação e oxidação. Cinzas dessas amostras foram dissolvidas em ácido nítrico. O chumbo foi precipitado como sulfato e determinado através do bismuto-210, que cresceu no precipitado de sulfato de chumbo. A contagem foi realizada em detetor Geiger Müller de baixa radiação de fundo. A atividade obtida para cada amostra variou de 9,4 a 83 Bq/Kg em forragem (precisão de 8 %), 60 a 253 Bq/Kg em solo (precisão de 16 %) e 5 a 60 Bq/l em leite (precisão de 19 %).

MOREIRA (1993) determinou a concentração de chumbo-210 em amostras de água mineral através da contagem do bismuto-210 no precipitado de cromato de chumbo. As amostras de água (5L) foram concentradas por aquecimento para 1 L. Foram adicionados carregadores de chumbo, bário e hidróxido de amônio para neutralizar o meio a valores de pH entre 4,5 e 5,0. Ácido cítrico foi adicionado para evitar a precipitação dos hidróxidos de ferro e chumbo. A coprecipitação do rádio, chumbo e bário foi efetuada em meio sulfúrico. O precipitado foi dissolvido com ácido nítrico e o chumbo complexado com adição de sulfato de amônio. Para finalizar, foi obtido o precipitado de cromato de chumbo no qual se determinou então os teores de chumbo-210 nas amostras estudadas. Os teores de chumbo-210 obtidos nas amostras estudadas variaram de 4,9 mBq/l a 1240 mBq/l.

A determinação de chumbo via bismuto-210 tem a vantagem de ser rápida e a partícula beta facilmente detectada. A desvantagem é que a radiação de fundo para o detetor beta é maior que para o detetor alfa, tornando o limite de detecção mais alto (HOLTZMAN, 1987), do que quando se determina o chumbo via seu outro filho o polônio-210.

AL-MASRI e col. (1997) determinaram os teores de chumbo-210 em amostras de água pela importância do conhecimento dos teores deste radionuclídeo em amostras ambientais. O método usado foi o da separação radioquímica e a determinação do chumbo-210 foi feita através do equilíbrio radioativo com o bismuto-210 em um cintilador líquido de baixa radiação de fundo, para a contagem das partículas beta. Foram analisadas amostras de rios e lagos da Síria e os resultados obtidos variaram de 269,40 a 470 mBq/l.

NETO (1996) realizou a determinação dos teores de chumbo-210 e polônio-210 em águas minerais radioativas provenientes de fontes minerais consumidas pela população e visitantes da Estância de Águas da Prata. Foi avaliado também o risco decorrente da ingestão desses radionuclídeos, por meio da determinação da dose equivalente e da dose equivalente nos órgãos considerados mais críticos. As concentrações obtidas variaram de 6 a 1378 mBq/l para chumbo-210 e de 3 a 494 mBq/l para o polônio-210. As doses estimadas para ingestão dessas águas foram de 0,28 mSv/a para o chumbo-210 e de 0,20 mSv/a para o polônio-210, valores estes de dose equivalente efetiva. A dose equivalente para os órgãos mais críticos, considerando-se a ingestão desses radionuclídeos foi de 0,91 mSv/a e 0,22 mSv/a para o chumbo-210 e polônio-210, respectivamente.

II.3.2- Análise do Polônio-210

Um dos métodos mais utilizados para a monitoração do polônio-210 em alimentos é através da sua deposição espontânea na prata.

O método geral de análise baseia-se na lixiviação com ácido nítrico, eliminação do meio nítrico para clorídrico, deposição em discos de prata e contagem das partículas alfa do polônio.

O método utilizado por YAMAMOTO e col. (1994), para a determinação de polônio-210 em organismos marinhos consistiu na lixiviação de cerca de 1 a 20 g de amostras com ácido nitríco, peróxido de hidrogênio e ácido perclórico na presença de traçador de polônio-209. Em seguida, foi efetuada a eliminação do meio nítrico para clorídrico e retomada a solução em meio ácido com adição de 300 mg de ácido ascórbico e feita a deposição durante 6 horas entre 70 e 90°C. Depois da primeira deposição, a solução foi evaporada quase à secura e adicionou-se à amostra ácido nítrico e peróxido de hidrogênio. O resíduo da solução foi dissolvido com 50 ml de ácido clorídrico 10M e a solução resultante passada em uma resina de troca iônica DOWE-1X8 para a remoção completa do polônio. A coluna foi lavada com 50 ml de ácido clorídrico 10M e nestas condições o chumbo não fica retido na coluna somente o polônio é fortemente adsorvido. O traçador de polônio-209 foi novamente adicionado na solução e esperou-se de 3 a 6 meses para ser atingido o equilíbrio radioativo para se proceder a outra deposição de polônio em disco de prata para ser obtido o teor de chumbo-210 nas amostras.

Os autores SMITH e HAMILTON (1988) aprimoraram o método da deposição espontânea do polônio em disco de prata. As condições experimentais otimizadas mostraram que as condições propícias para a deposição ocorrem quando estas são realizadas no intervalo de pH 1,5 a 2, na presença de ácido ascórbico e citrato, a 80°C, com agitação mecânica, sendo o tempo de deposição de 7 horas.

OMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Após a otimização do método, os autores aplicaram em amostras de tecido biológico. Foi feita a digestão ácida de 1g de amostra em presença de traçador de polônio-208 e ácido nítrico concentrado e depois este foi removido com aquecimento e adição de ácido clorídrico 10M, levando-se em seguida a amostra quase à secura. O processo foi repetido várias vezes. A solução foi retomada com água e em seguida foi feita a deposição do polônio na prata, em pH 1,5 a 2,0 com a adição de 2ml de citrato de sódio 20% e 1g de ácido ascórbico. A temperatura foi mantida a 80°C, sendo o tempo de deposição de 7 horas. Verificou-se que quanto maior o volume da solução, menor o rendimento obtido na recuperação do polônio-208. A solução final ideal para a aplicação do método foi de 25ml e foi verificado a importância da agitação mecânica e do tempo de 7 horas para a deposição do polônio na prata. O autor ressalta que um dos maiores problemas encontrados no método foram os interferentes, como por exemplo, o elemento ferro, que se deposita junto com o polônio na prata e impede a contagem alfa do polônio no detetor alfa.

Capítulo III

Parte Experimental

III.1- Reagentes

Ácido ascórbico P. A .
Ácido clorídrico P. A .
Ácido nítrico P. A .
Ácido sulfúrico P. A .
Água oxigenada P. A .
Carbonato de sódio P. A .
Hidróxido de amônio P. A .
Nitrato de bário P. A .
Nitrato de bismuto P. A .
Nitrato de chumbo P. A .
Nitrato de estrôncio P. A .

III.2- Equipamentos e Materiais de Laboratório

O laboratório no qual foram desenvolvidos os métodos de análise para chumbo e polônio em alimentos e amostras de referência apresenta equipamentos como balança analítica, centrífuga, chapa de aquecimento, estufa, dessecador, bomba de vácuo, agitador mecânico, mas também são utilizados outros equipamentos e materiais de laboratório, como descrito a seguir:

a) Disco de prata (20 mm de diâmetro e 0,0635 mm de espessura), confeccionado a partir de uma fita de prata (50,8 mm de largura e 0,0635 mm de espessura) com 99% de pureza, da Comptor Lyon Alemand Loyout.

b) Frascos de polietileno descartáveis (9 cm de altura e 4 cm de diâmetro), com capacidade para 100 ml, gargalo com diâmetro de 20 mm e tampa rosqueável.

c) Disco de aço (21 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura)

d) Detetor Geiger Müller, Modelo RISO GM-25-5, dotado de sistema de anti-coincidência, tipo "gas-flow", gás (mistura de hélio e isobutano), baixa radiação de fundo (menor que 0,7 cpm) e eletrônica associada. A eficiência de contagem para as partículas beta do bismuto-210 (E = 1,16MeV) é de (24±3) %.

e) Espectrômetro alfa da ORTEC (modelo 576 A) detetor de silício com barreira de superfície, área do detetor de 450 mm^2, baixa radiação de fundo (menor que 2,2 x

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

10^{-5} cps na região de 4,9 a 5,4 MeV), analisador multicanal interno, sistema de bomba de vácuo portátil da ORTEC (modelo 576 A -PPS-115) e eletrônica associada. A eficiência deste detetor é de (31±1) % e resolução de 26,4 keV.

f) Especfotômetro de Absorção Atômica com Atomização Eletrotermica, ET-AAS da Perkin Elmer, modelo SIMAA 6000, com correção de fundo por efeito Zeeman longitudinal, aquecimento transversal do forno de grafite.

g) Digestor de microondas, sistema aberto, Modelo Star-6 da CEM Corporation

III.3- Preparo das Soluções

III.3.1 - Traçador Radioativo de Polônio - 208

O traçador de polônio-208 (50 ml de solução, atividade de 21,86 Bq/g, data de referência: 10 de março de 1993) foi fornecido pelo Laboratório de Calibração, do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN-RJ).

Preparou-se um traçador radioativo mais diluído, sendo que nos experimentos realizados usou-se um volume de 100 μl de traçador, com atividade de 20,18mBq, data de referência: 01/06/97.

III.3.2 - Traçador Radioativo de Chumbo -210

O traçador radioativo de chumbo-210 (100ml de solução, atividade de 22,12mBq/g, data de referência: 22/01/96) foi fornecido pelo Laboratório de Calibração, do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN-RJ).

O traçador de chumbo-210, utilizado nos experimentos, obtido por diluição da solução citada acima, apresentou uma atividade de 22,12 Bq/ml, data de referência: 22/01/1996.

III.3.3 - Carregadores de Chumbo, Bário, Bismuto e Estrôncio

Todos os sais utilizados foram secos em estufa a 90° C por 12 horas.

O carregador de chumbo (20 mg/ml) foi preparado pela dissolução de 3,2g de nitrato de chumbo com água destilada e 2ml de ácido nítrico concentrado, sob aquecimento e diluído com água destilada até o volume de 100 ml.

Para o preparo do carregador de bário (10 mg/ml), 1,3g de nitrato de bário foram dissolvidos à quente, com água destilada e algumas gotas de ácido nítrico concentrado e diluído com água até o volume de 100 ml.

O carregador de bismuto (10 mg/ml) foi preparado com 2,32g de nitrato de bismuto. O sal foi dissolvido à quente, com água destilada e algumas gotas de ácido nítrico concentrado e diluído até o volume de 100 ml.

O carregador de estrôncio (10 mg/ml) pela dissolução de 1,2g de nitrato de estrôncio à quente, com água destilada e gotas de ácido nítrico concentrado, finalmente diluído com água até o volume de 100 ml.

III.3.4 - Padronização do Carregador de Chumbo

O rendimento de recuperação do chumbo, no método de análise de chumbo-210 via bismuto-210, foi obtido pelo método gravimétrico sendo, portanto, fundamental a padronização do carregador de chumbo.

Para o procedimento da padronização do carregador de chumbo, à 30 ml de água destilada adicionou-se 1 ml de carregador de chumbo, sob aquecimento a 90°C. A solução resultante foi transferida para um béquer de 250 ml. A seguir, foram adicionados ácido sulfúrico concentrado (10 % v/v) e água destilada até um volume final de 200 ml. A solução foi aquecida até a ebulição. Imediatamente se forma um precipitado branco, o qual passa por um período de decantação (4 horas). Após essa etapa, a solução foi filtrada, à vácuo, em papel de filtro Whatman 42 (filtragem lenta), o precipitado seco sob lâmpada de raios infravermelhos e finalmente pesado, para a obtenção do rendimento de recuperação do processo para o chumbo.

Esse processo foi repetido várias vezes, obtendo-se um valor médio de 20,0±1,5 mg Pb/ml para o carregador de chumbo.

III.4 - Preparação das Amostras de Alimento

As amostras de alimento utilizadas neste trabalho foram adquiridas em supermercados e feiras-livres na cidade de São Paulo. Os chás analisados (erva cidreira, hortelã e erva doce) contidos em envelopes selados foram separados, pesados, aquecidos com água, por 30 a 40 minutos à temperatura em torno de 80 a 90°C, na presença de traçador de polônio-208. As amostras de verduras (alface, agrião, espinafre), foram lavadas com água deionizada, cortadas, pesadas e digeridas "in natura". As carnes (frango, porco e boi) e os peixes e frutos do mar (badejo, sardinha, pescada branca, lulas e camarão), foram lavados com água corrente, limpos para retirada de gorduras, peles e espinhos, lavados com água deionizada, cortados, pesados e pernoitados em ácido nítrico concentrado para

porterior digestão no microondas. As frutas (maçã, tomate, mamão e banana), foram lavadas com água deionizada, descascadas, tiradas as sementes, cortadas, pesadas, a banana seca em estufa ventilada a 60°C, e digeridas "in natura" no digestor de microondas. Os legumes (batata, cenoura, beterraba), após terem sido lavados com água deionizada, descascados, cortados e pesados foram digeridos "in natura". Os cereais, massa e leguminosas (arroz, ervilha, feijão, lentilha e macarrão), foram escolhidos, cozidos em água destilada, secos a 60°C em estufa ventiladam, pesados e digeridos no digestor de microondas.

III.5 -Preparo das Amostras de Dieta

Neste trabalho foram analisadas dietas preparadas pelo Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, no Laboratório de Minerais, sob a supervisão de Dra. Silvia Cozzolino, período de coleta das amostras: agosto a outubro de 1997.

O estudo foi realizado com seis estudantes universitárias do 3° ano de Nutrição, da faculdade de Nutrição da USP, com idades entre 20 e 23 anos, visando homogeneidade com relação a sexo e idade. Foi avaliada a ingestão alimentar das dietas de cada participante e o método de inquérito alimentar adotado foi o da porção em duplicata, sendo que foram coletadas duas dietas, de cada participante, na Quarta-feira e no Domingo. As estudantes separaram uma duplicata de cada refeição efetuada no dia, incluindo bebidas (com exceção da água) e lanches. As porções coletadas durante um dia foram misturadas, resultando uma dieta completa.

As dietas foram coletadas pelas próprias alunas, em potes plásticos numerados, que foram previamente lavados com detergente neutro, secos em estufa a 50°C. As dietas foram trituradas no moinho de facas, colocadas em bandejas de aço inox revestidas com folhas de teflon (para evitar contaminação metálica) em estufa ventilada a 60°C até secagem e armazenadas em potes cilíndricos em geladeira.

Os materiais de análise foram lavados com detergente neutro, desmineralizados em ácido nítrico 30% por 12 horas, enxaguados com água deionizada e secos em estufa a 50°C. As folhas de teflon e os potes plásticos utilizados para o acondicionamento e conservação das dietas, foram lavados com detergente neutro e secos em estufa a 50°C, sendo devidamente enumerados. Os talheres, utilizados para a manipular a dieta, o recipiente e as lâminas do triturador após lavagem, foram imersos em solução de EDTA a 1% com hidroxilamina por uma hora (talheres), e quatro horas(triturador), enxaguados com água deionizada e secos em estufa regulada a 50°C.

OMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

III.5.1-Análise da Composição Centesimal das Dietas

- **Umidade a 60°C**

As dietas foram colocadas na estufa a 60°C, durante vinte e quatro horas e depois acondicionadas em sacos plásticos , pesadas para se determinar o percentual de umidade a 60°C.

- **Umidade a 105°C**

O teor de umidade foi determinado por meio de processo gravimétrico, sendo a dieta secas em estufa a 105°C até peso constante (AOAC,1990).

- **Cinzas ou Resíduo Mineral Fixo**

As cinzas foram determinadas por gravimetria, após incineração da dieta, em mufla a 550°C, até peso constante (AOAC,1990).

- **Proteína**

O teor de proteína foi determinado segundo método de Micro-Kjeldahl para nitrogênio total, multiplicando o valor obtido pelo fator 6,25 e, dessa forma, convertendo o teor de nitrogênio em proteína (AOAC,1990).

A análise da composição centesimal foi realizada na Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, sob supervisão da Dra. Sílvia Cozzolino.

III.6 - Procedimento de Digestão das Amostras de Alimento

O primeiro método adotado para a digestão das amostras foi a dissolução à quente com ácido nítrico 8M na presença de água oxigenada. Porém, alguns tipos de cereais (como a ervilha e arroz), de leguminosas (como o feijão), frutas (como a banana) e de massas (como o macarrão), na etapa de dissolução e, posteriormente, na etapa de eliminação do meio nítrico para clorídrico, apresentaram dificuldades no processo ocorrendo a carbonização da matéria orgânica presente nos alimentos. Foram empregados diversos tipos de dissolução incluindo Macro-Kjeldahl, sendo adotado para o trabalho a digestão por microondas em sistema aberto.

Para cada grupo de alimento e para as dietas analisadas, foram definidos protocolos de dissolução, estabelecendo os volumes de reagentes utilizados (ácido nítrico e água oxigenada, concentrados), a temperatura de aquecimento, o tempo de rampa para se atingir essa temperatura e o tempo de permanência nesta temperatura. O processo total de digestão envolveu de três a quatro etapas

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

de dissolução. Em todos os procedimentos de digestão, foram tomados cuidados especiais de desmineralização das vidrarias, para se evitar a contaminação dos materiais com os elementos em estudo. As vidrarias foram lavadas com detergente, em seguida colocadas em solução de ácido nítrico 30%, durante toda a noite. Finalmente, foram lavadas com água destilada e água passada num sistema de purificação. Depois desse processo, os tubos de vidro do digestor, contendo o ácido nítrico e água oxigenada, na ausência da amostra a ser analisada, foram colocados no sistema de digestão, e foi feita a programação de dissolução das amostras, conforme estabelecido para cada matriz em análise, para que ocorresse a descontaminação dos tubos. Este processo foi repetido após cada uso do tubo. A Tabela III.1 apresenta o esquema de dissolução empregado para cada alimento.

III.7 -Dissolução das Dietas

A dissolução das dietas seguiu o procedimento geral indicado no ítem III.6. A quantidade de dieta utilizada bem como os reagentes empregados em cada estágio de dissolução estão apresentados na Tabelas III.1.

Talela III.1 - Esquema de Dissolução de Alimentos e Dietas no Digestor de Microondas

Alimentos	Estágio 1				Estágio 2				Estágio 3				Estágio 4				Estágio 5			
	R1	tr	tp	T°	R2	tr	tp	T°	R3	tr	tp	T°	R4	tr	tp	T°	R5	tr	tp	T°
Cereais, leguminosas e massas	R_h=10	3	2	100	R_h=3	3	4	110		3	3	100	R_h=2	3	4	100	R_a=4	3	4	90
Peixes e frutos do mar	R_h=10 R_a=5	3	3	100	R_h=2	4	2	100	R_h=2	2	4	100		3	2	90				
Legumes	R_h=10 R_a=2	3	3	100	R_a=2	4	2	100	R_h=2	2	4	110		2	4	80				
Verduras	R_h=10 R_a=5	3	4	100	R_h=5	4	4	100	R_a=2	4	4	100	R_h=2	4	4	100				
Frutas	R_h=10 R_a=5	3	3	100	R_h=2	4	2	100	R_h=2	2	4	110		2	4	100				
Leite	R_h=10 R_a=5	3	3	100	R_h=2	4	2	100												
Dietas	R_h=10 R_a=3	5	3	110	R_h=2	4	2	100	R_h=2	3	4	110		5	3	90				

Ri = adição de reagentes nos diversos estágios
R_h = volume de ácido nítrico conc. (ml)
R_a = volume de água oxigenada 30% (ml)
tr = tempo de rampa (minutos)
tp = tempo de permanência (minutos)
T° = temperatura, °C

III.8 - Métodos de Análise

III.8.1 - Análise de Polônio-210

A dissolução das amostras foi realizada conforme descrito nos itens III.6 e III.7. A seguir, a solução foi evaporada quase à secura e adicionados 5ml de ácido clorídrico 10 M, sendo esta etapa repetida várias vezes para efetuar a eliminação do meio nítrico para clorídrico. A solução foi retomada em água e ácido clorídrico 10 M para um volume final de 40 ml e pH de 1,5 a 2,0, na presença de 300mg ácido ascórbico para eliminação de interferentes como o ferro.

A deposição do polônio em disco de prata foi feita em um frasco de PVC de 100ml, contendo em sua tampa um disco de prata (2 cm de diâmetro). O frasco foi colocado dentro de um béquer com água e aquecido à temperatura de 80 a 90°C, durante 6 horas. O frasco de PVC contém em sua parte superior uma abertura, que possibilita a agitação da solução com o emprego de um agitador mecânico. O polônio-210 depositado no disco de prata foi determinado por espectrometria alfa e as medidas das amostras foram realizadas durante 150000 segundos. Paralelo às análises das amostras foram também realizadas análises de amostras correspondentes ao branco. Para verificar a precisão e exatidão do método de análise para polônio-210 foram utilizados como materiais de referência, amostras da Agência Internacional de Energia Atômica. (IAEA).

A Figura III.1 apresenta as etapas radioquímicas necessárias à análise de polônio-210.

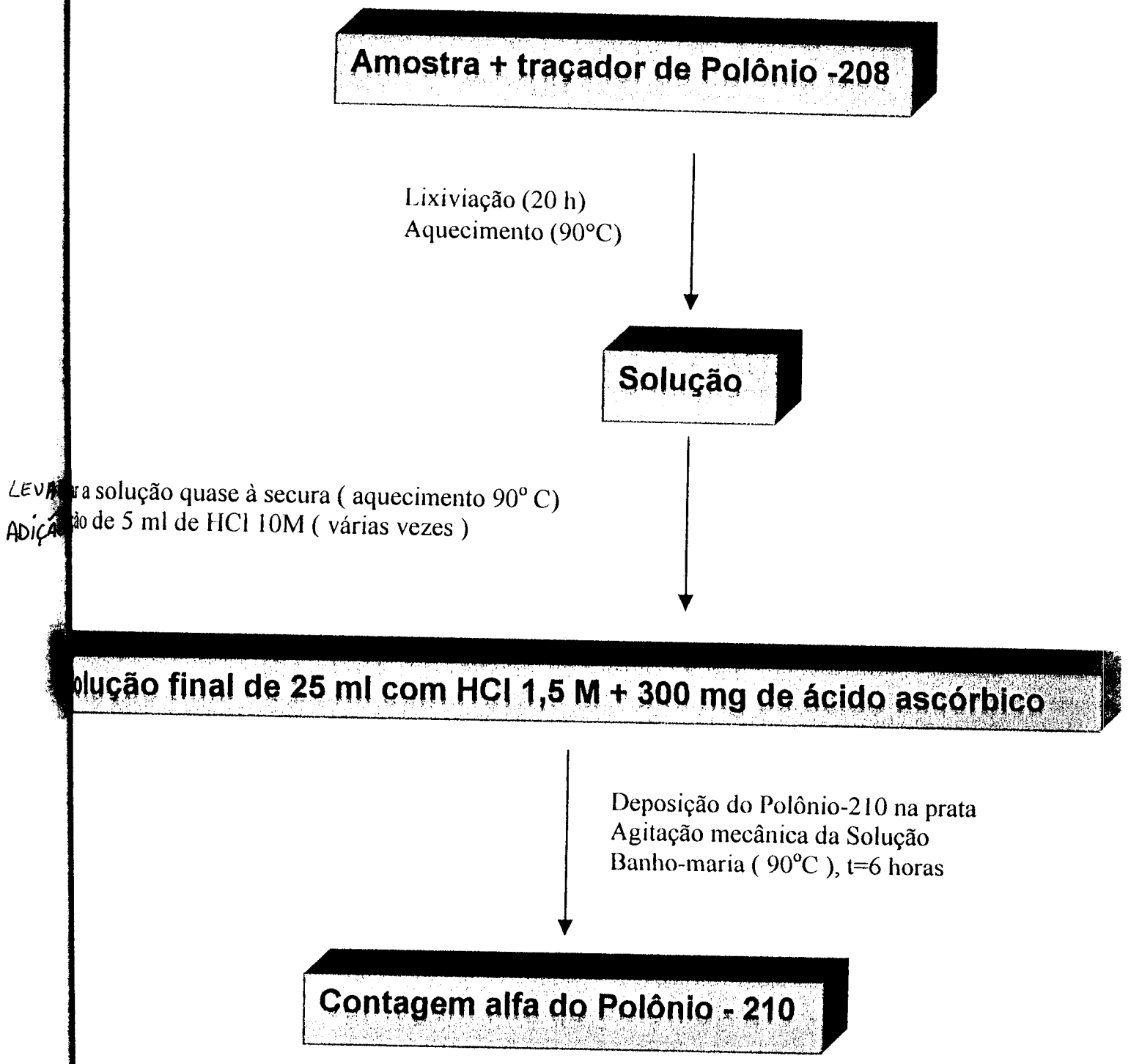


Figura III.1 - Etapas Radioquímicas para Determinação de Polônio - 210

III.8.1.1- Determinação da Eficiência de Contagem para o Detetor Alfa

Para determinar a eficiência de contagem do detetor alfa foram utilizadas fontes padrões de amerício-241 (E = 5,49 MeV) e plutônio-239 (E= 5,16 MeV) fornecidas pelo IRD. Para o preparo das fontes, soluções com atividades conhecidas desses radionuclídeos foram secas em discos de aço inox.

Realizaram-se três medidas das fontes padrões durante 500 segundos. A eficiência do detetor alfa foi determinada a partir das contagens obtidas para os radioisótopos e conhecendo-se as suas respectivas atividades e o valor da radiação de fundo, conforme indicado na Equação 3.1.

$$E = \frac{C - Bg}{A} \qquad \text{(Equação 3.1)}$$

em que,

E = Eficiência de contagem alfa do detetor;
C = Taxa de contagem da fonte calibrada (cps);
Bg = Radiação de fundo (cps);
A = Atividade da fonte calibrada (Bq).

O valor médio de eficiência de contagem obtida para o detetor alfa foi de (31±1)%.

III.8.1.2- Determinação de Rendimento de Recuperação de Polônio-210

O rendimento de recuperação do polônio em cada análise foi obtido utilizando-se o traçador radioativo de polônio-208. Para isto, adicionou-se uma quantidade conhecida de traçador à amostra e após a análise radioquímica, determinou-se o polônio-208 depositado na prata, por espetrometria alfa.

Conhecendo-se o valor de contagem do polônio-208 depositado, a sua atividade inicial, o valor da contagem do branco e a eficiência do detetor, obteve-se o valor do rendimento de recuperação conforme indicado na Equação 3.2.

$$r = \frac{C - Br}{A \times E} \qquad \text{(Equação 3.2)}$$

em que,

r = Rendimento de recuperação do polônio.
C = Taxa de contagem da amostra (cps)
Br = Taxa de contagem do branco (cps)
A = Atividade do traçador radioativo de polônio-208 (Bq)
E = Eficiência de contagem do detetor alfa.

OMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

III.8.1.3 - Cálculo da Atividade do Polônio-210

Após a deposição espontânea do polônio na prata, a atividade de polônio-210 foi determinada por meio da Equação 3.3, conhecendo-se a taxa de contagem do polônio-210, a taxa de contagem do branco, o rendimento de recuperação do polônio, a eficiência de contagem de detetor e a massa de amostra analisada.

$$A = \frac{C - Br}{r \times E \times M} \qquad \text{(Equação 3.3)}$$

em que,

A = Atividade do Polônio-210 (Bq/Kg)*.
C = Taxa de contagem da amostra (cps)
Br = Taxa de contagem do branco (cps)
r = Rendimento de recuperação do polônio
E = Eficiência de contagem do detetor alfa.
M = Massa de amostra analisada (Kg)*.

- Exceto para o filtro de ar (Bq/ Filtro).

III.8.2 - Análise de Chumbo-210

Após a dissolução das amostras conforme descritos nos itens III.6 e III.7 foram adicionados 1ml dos carregadores de chumbo, bismuto, bário e estrôncio e aquecimento a temperatura de 90°C durante 12 horas, a seguir foi adicionado ácido sulfúrico concentrado (10% v/v). A solução foi aquecida até a ebulição. Assim que se adiciona o ácido sulfúrico, forma-se um precipitado branco, contendo os sulfatos de chumbo, estrôncio e bário.

Após um período de decantação, a solução foi filtrada por gravidade em papel de filtro Whatman 41 (filtragem rápida), o sobrenadante desprezado e o precipitado foi lavado com ácido sulfúrico 0,1M. O precipitado foi convertido a carbonato com 1g de carbonato de sódio e 40ml de água destilada, sob aquecimento a 90°C. Em seguida, o precipitado foi lavado com água destilada quente e dissolvido em 10ml de ácido nítrico 8M.

Na próxima etapa, na solução resultante foi adicionado hidróxido de amônio concentrado até a formação de um precipitado turvo, sendo que nestas condições o bário e o estrôncio permanecem na solução enquanto o chumbo precipita com o hidróxido. Nesta etapa é fundamental que se mantenha o volume total da solução em torno de 30ml para evitar a solubilização de parte do hidróxido de chumbo.

O precipitado foi filtrado por gravidade em papel de filtro Whatman 41, lavado com hidróxido de amônio 0,1M e dissolvido com 10ml de ácido nítrico 8M. Em seguida, foram adicionados 1ml de carregador de bismuto e ácido sulfúrico

(10% v/v) para a formação do sulfato de chumbo. A solução foi aquecida até a ebulição e após um período de decantação (de 3 a 4 horas) o precipitado foi filtrado por sucção, à vácuo, em papel de filtro Whatman 40 (filtragem lenta), seco sob lâmpada de raios infravermelho por 20min e finalmente pesado para o cálculo do rendimento e recuperação do processo para o chumbo.

Na próxima etapa, o precipitado foi colocado sobre um suporte próprio para contagem beta e coberto com papel alumínio (6mg/cm^2), para barrar a radiação beta e gama do próprio chumbo-210.

As contagens da amostra foram feitas num detetor Geiger-Müller para contagens de emissão de partículas beta, de baixa radiação de fundo. A amostra foi contada já no primeiro dia após o experimento para verificar se houve arraste do bismuto junto com o chumbo, no quinto dia, no décimo dia e no décimo quinto dia, para a espera do tempo de equilíbrio radioativo desses radionuclídeos. Cada amostra foi contada por três vezes nos diferentes tempos de contagem. Para a determinação da atividade de chumbo-210 em alimentos e para o bachground, as amostras foram contadas por 60 minutos em seis ciclos de 10 minutos.

Paralelamente as análises de alimentos, foi feito o experimento das analises do branco que consistiu na aplicação do método de análise descrito na Figura III.2, para todos os reagentes com exceção das amostras.

A Figura III.2 apresenta as etapas radioquímicas envolvidas na análise de chumbo-210.

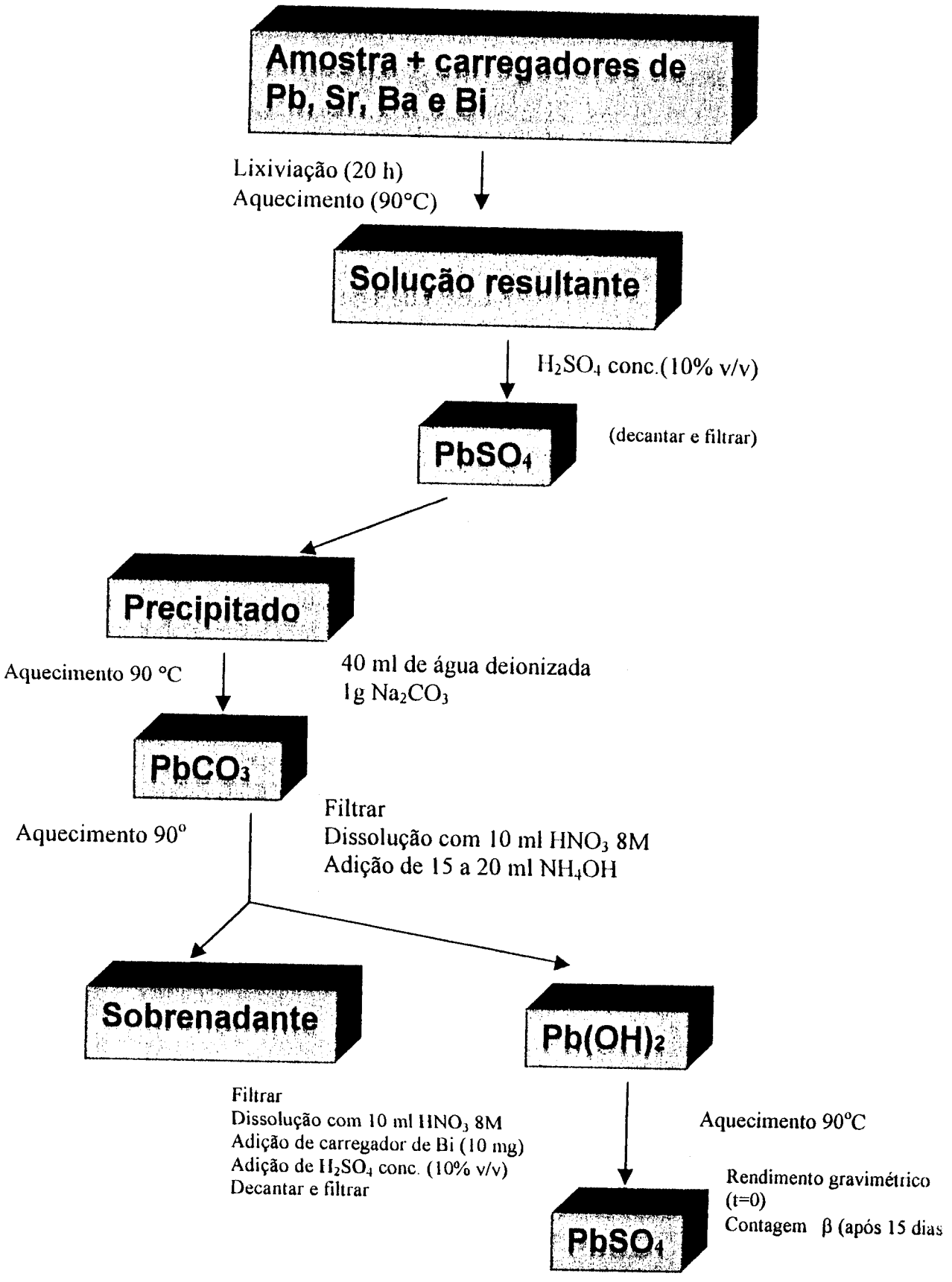


Figura III.2 -Etapas Radioquímicas para Determinação de Chumbo-210 via Bismuto-210

III.8.2.1-- Determinação da Eficiência de Contagem do Detetor Geiger-Müller

Para a determinação da eficiência de contagem do equipamento utilizou-se uma solução aquosa contendo traçador de chumbo-210, fornecido pelo IRD, com atividade conhecida de 22,12Bq/ml que foi submetida as etapas radioquímicas descritas no método de análise do chumbo-210.

Após a contagem do precipitado de sulfato de chumbo, conhecendo-se a contagem do bismuto-210, a contagem do branco, a atividade do padrão, o rendimento de recuperação do chumbo e o tempo até a contagem, obteve-se a eficiência do detetor como indicado na Equação 3.4.

$$E = \frac{C - Br}{60 \times r \times A \times (1 - e^{\lambda t})} \qquad \text{(Equação 3.4.)}$$

em que,

E = Eficiência de contagem beta do equipamento para o bismuto-210;
C = Taxa de contagem da amostra (cpm);
Br = Taxa de contagem do branco (cpm);
r = Rendimento de recuperação para o chumbo;
A = Atividade do bismuto-210 (Bq);
λ = Constante de decaimento do bismuto-210 (0,1383/ Dias);
t = Tempo decorrido entre a precipitação do $PbSO_4$ e a data de contagem (dias).

O valor médio da eficiência de contagem beta do detetor Geiger-Müller obtido para o bismuto-210 foi de (24 ±3) %.

III.8.2.2- Determinação da Atividade do Chumbo-210

As atividades de chumbo-210 em cada análise foram determinadas como indicado na Equação 3.5:

$$A = \frac{C - Br}{60 \times r \times E \times M \times (1 - e^{\lambda t})} \qquad \text{(Equação 3.5.)}$$

em que,

A = Atividade do Bismuto-210 (Bq/Kg)*;
C = Taxa de contagem da amostra (cpm);
Br = Taxa de contagem do branco (cpm);
r = Rendimento de recuperação para o chumbo;
E = Eficiência de contagem beta do equipamento para o bismuto-210;
M = Massa de amostra analisada (Kg)*;
λ = Constante de decaimento do bismuto-210 (0,1383/Dias);
t = Tempo decorrido entre a precipitação do $PbSO_4$ e a data de contagem (dias)

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

*Exceto para o filtro de ar (Bq/filtro).

III.8.3.- Análise de Chumbo

Os alimentos e dietas analisadas para se determinar o teor de chumbo foram dissolvidos conforme descrito nos itens III.6 e III.7 e diluídos a 50 ml. O chumbo foi analisado por absorção atômica e o método analítico baseado no trabalho de SURES e col. (1995).

As soluções foram preparadas com água destilada e posteriormente passada num sistema de purificação. Soluções de referência de 0,100 mgPb/L foram preparadas através de diluições sucessivas das soluções estoque e condicionadas em meio 0,10 mol/L de ácido nítrico.

As medidas foram realizadas empregando o equipamento ET-AAS da Perkin-Elmer, modelo SIMAA 6000, com correção de fundo por efeito Zeeman longitudinal, aquecimento transversal do forno de grafite. Como fonte de radiação foi utilizada lâmpada de descarga sem eletrodo para o chumbo (283,3 nm). A corrente aplicada à lâmpada de chumbo seguiu as recomendações do fabricante e foram injetadas, no forno de grafite, alíquotas de 20 μl de amostra. Em algumas matrizes como verduras, carnes e dietas foi adicionado modificador químico na amostra também em alíquotas de 20 μl que consistiu na mistura de difosfato de amônio (50 μg) e nitrato de magnésio (3μg).

Programa de Aquecimento do Forno de Grafite

Temperatura/°C	Rampa/s	Patamar/s	Leitura
110	1	20	Não
130	5	30	Não
300	10	10	Não
600	40	20	Não
1900	0	3	Sim
2400	5	2	Não

O gás utilizado foi o argônio a uma vazão de 250 mL/min. A concentração de chumbo em cada amostra foi calculada a partir das curvas de calibração construídas com o uso de soluções padrões de chumbo. A concentração de chumbo em solução de 0,2% ácido nítrico (m/v), variou de 10 a 100 μg/L e de 5 a 50 μg/L. Paralelo às análises dos alimentos, foram feitas análises do branco, para cada matriz estudada.

III.9 – Certificação dos Métodos de Análise

Para verificar a precisão e exatidão dos métodos de análise para chumbo-210 e polônio-210 foram utilizados como materiais de referência, amostras da Agência Internacional de Energia Atômica. (IAEA).

- **Sedimento Marinho (IAEA-300)**

O sedimento marinho foi coletado no mar Báltico, em julho de 1992, com BSH box corer (500 x 500 mm). Cerca de 130 L de sedimento, dos primeiros 10 cm de camada, foram secos no freezer, sendo obtidos 39 Kg de material seco. O material foi moído (99 % apresentou tamanho menor que 500 um) e colocado em potes plásticos de polietileno. A atividade do chumbo-210 no sedimento marinho é de 360 Bq/Kg, para a data de referência: 01 de janeiro de 1993.

- **Filtro de Ar (IAEA-083)**

Nos experimentos também foi utilizado como material de referência o filtro de ar IAEA-083 com atividade de 151Bq/filtro, data de referência:01/01/86. Este foi dissolvido com água destilada e algumas gotas de ácido clorídrico concentrado e em seguida diluído à 200ml de água, apresentando uma atividade de 0.52 Bq em 100 μl, data de referência: 01de junho de 1997.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Capítulo IV

Resultados e Discussões

O maior problema encontrado no trabalho esteve relacionado com a dissolução das amostras devido a dificuldade e a importância da quebra da matéria orgânica na aplicação dos métodos radioquímicos de análise. Por exemplo, no método para a determinação dos teores de polônio-210 em alimentos, na etapa de eliminação do meio nítrico para clorídrico, em algumas matrizes (arroz, macarrão, feijão, ervilha) ocorreu a carbonização das amostras. Portanto, a quebra da matéria orgânica foi fundamental para a aplicação dos métodos utilizados para obtenção dos teores dos elementos de interesse. Isto foi solucionado com o uso do digestor de microondas. O equipamento permite ao operador utilizar reagentes adequados, fixar tempos de rampa, tempos de pico e permanência para atingir uma determinada temperatura, por programação prévia, possibilitando uma quebra eficaz da matéria orgânica em alimentos além de ser um processo que reduz consideravelmente o tempo de preparo das amostras para serem analisadas. Essas matrizes foram testadas e digeridas com sucesso no digestor Star System 2 da Cem Corporation.

IV.1 - Análise de Polônio-210

O desenvolvimento do método de análise para polônio-210 apresentou dificuldades inerentes aos processos radioquímicos, quando se trabalha com radionuclídeos em baixas concentrações, tais como a grande quantidade de amostra a ser processada, perda do radionuclídeo por volatilização, baixa eficiência dos equipamentos de contagem, como também problemas típicos nas etapas de lixiviação e pré concentração das amostras. Esses problemas foram minimizados pelo uso do traçador radioativo de polônio-208.

Antes de analisar o polônio diretamente em amostras de alimentos e dietas, foram feitos experimentos em amostras de referência, utilizando-se amostras de filtro de ar e sedimento marinho.

Procurou-se otimizar o método de análise durante a deposição espontânea do polônio na prata sendo estudados a influência dos seguintes fatores: temperatura, tempo de deposição, agitação mecânica durante a deposição, volume e acidez final da solução. Constatou-se que esses fatores eram importantes para melhorar a recuperação do polônio e fundamentais para o cálculo de concentração do polônio nas amostras analisadas, pois bons rendimentos proporcionam uma melhor estatística de contagem.

De todos os parâmetros estudados, os que mais influenciaram no rendimento de recuperação do polônio foram a perda por volatilização, acidez do meio, tempo de agitação mecânica e controle de temperatura. A perda do polônio por volatilização, foi contornada pela utilização de traçador radioativo, que permite a determinação do rendimento de recuperação do polônio na análise e pelo rígido controle da temperatura, durante toda a etapa de lixiviação, que não deve ser superior a 90°C.

Para as amostras de filtro de ar, os rendimentos de recuperação para polônio-210 variaram de 45 a 68%. Os resultados obtidos na aplicação do método mostraram-se exatos e com uma precisão satisfatória. A precisão e a exatidão do método foram de 5% e 9,4%, respectivamente.

No caso das análises de polônio em amostras IAEA-300, realizadas antes da otimização do método, os rendimentos de recuperação para o polônio variaram de 5 a 28% e a exatidão variou de 15 a 45%. Após a otimização do método, os resultados de recuperação do polônio aumentaram para 50 a 65%, valores esses concordantes com os publicados na literatura. A exatidão do método variou de 13 a 18%. Um dos possíveis interferentes, no caso do sedimento IAEA-300, é o elemento ferro, presente na matriz, que pode ser eliminado pelo uso do ácido ascórbico.

A influência da matriz também pode ser evidenciada comparando-se os resultados de análise obtidos para o filtro de ar e para o sedimento marinho. Embora o filtro de ar apresente uma baixa atividade (13,96 mBq) e, portanto sujeito a maiores erros na análise devido a baixa estatística de contagem, a exatidão da análise para essa matriz foi melhor que para o sedimento marinho (32 mBq), porque o filtro não tem a mesma complexidade química apresentada pelo sedimento, no que se refere a presença de interferentes no processo.

O sistema de deposição espontânea do polônio é composto de frascos de polietileno descartáveis que, além de baratearem o método, evitam a necessidade de descontaminação do sistema, após cada experimento e, a contaminação de vidrarias e diminuindo as possibilidades de erro nas análises.

IV.1.1 - Análise de Polônio-210 em Alimentos

Neste item são apresentados os resultados da análise do polônio-210 nos seguintes alimentos: verduras, chás, frutas, leite, peixes, legumes, cereais, frutos do mar e carnes. Na Tabela IV.1 são indicadas a massa do alimento analisado, a porcentagem de recuperação do traçador radioativo adicionado e a atividade do radionuclídeo encontrada em cada alimento.

Os dados da Tabela IV.1 mostram que o grupo de alimento que apresentou o maior teor de polônio-210 foi o de organismos marinhos (peixes e frutos do mar),

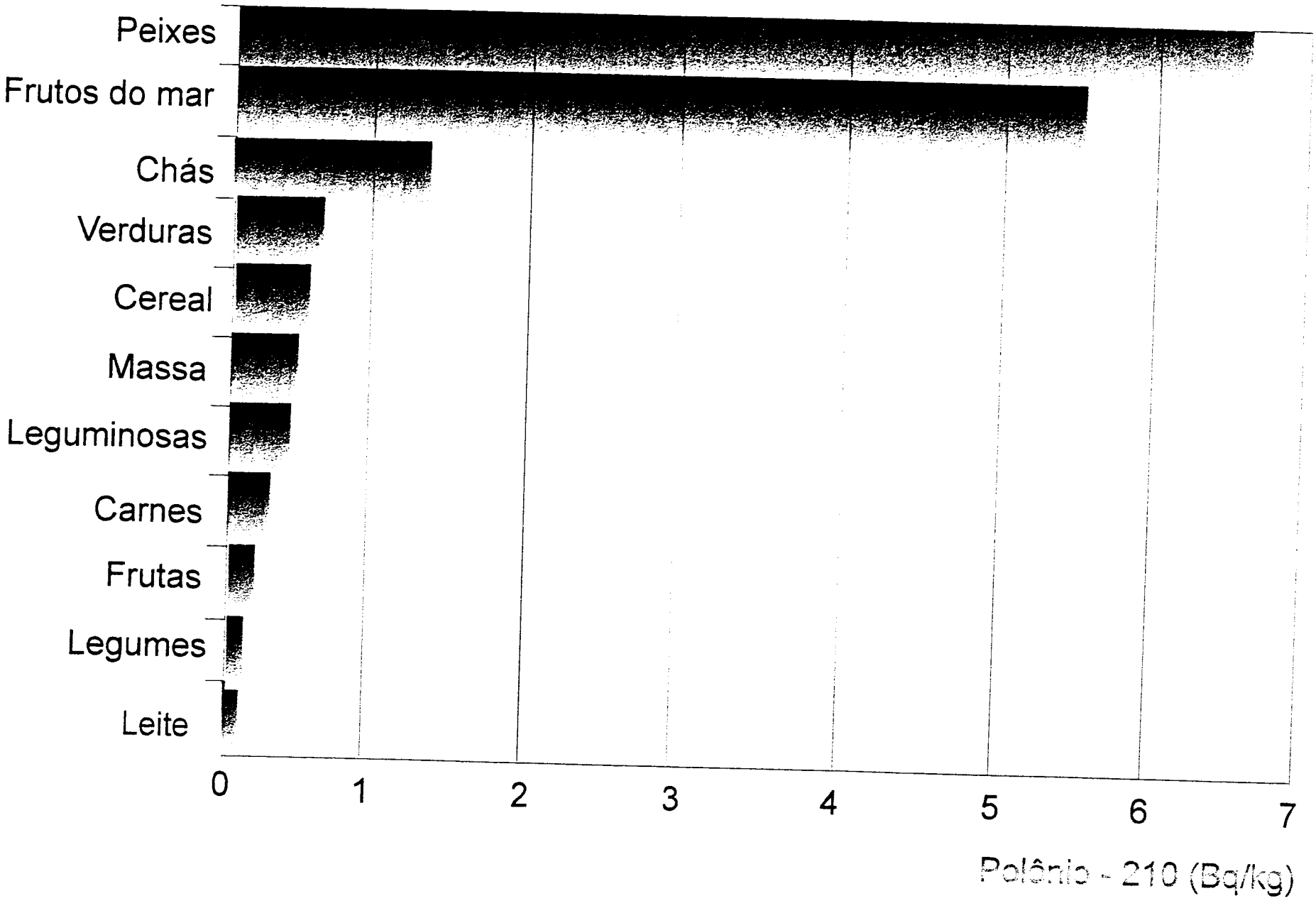
de 0,20±0,03 a 4,5±0,4 Bq/kg, seguidos do chá (0,42±0,03 a 1,3±0,2 Bq/kg), verduras (0,07±0,01 a 0,29±0,03 Bq/kg), arroz e massas (0,20±0,02 a 0,27±0,04 Bq/Kg), leguminosas (0,04±0,01 a 0,14±0,03 Bq/kg), carnes (0,022±0,004 a 0,09±0,01 Bq/kg), frutas (0,018±0,002 a 0,07±0,01 Bq/Kg), legumes (0,025±0,004 a 0,05±0,01 Bq/kg) e, finalmente, no último o leite (0,045±0,01 Bq/kg). A Figura IV.1 apresenta o diagrama dos teores de polônio-210 nos alimentos.

Tabela IV.I – Atividade do Polônio-210 em Alimentos

Alimentos analisados	Massa (g)	% recuperação do traçador	Valor Médio (Bq/kg)	Atividade de polônio-210 (Bq/kg) (Faixa de Concentração)
Sardinha	30	52 a 75	4,5±0,4	(2,2±0,2) a (6,7±0,6)
Pescada Branca	26	44	0,30±0,02	(0,20±0,02) a (0,40±0,04)
Badejo	25	35	0,20±0,03	-
Lula	10	44 ,5	4,2±0,4	(2,4±0,2) a (5,5±0,5)
Camarão	10	53 a 60	2,9±0,3	(2,2±0,2) a (3,8±0,4)
Hortelã	1,2	60	1,3±0,2	-
Erva-cidreira	0,9	60 a 67	1,1±0,1	(0,45±0,05) a (1,6±0,1)
Erva-doce	2,2	50 a 60	0,42±0,03	(0,23±0,02) a (0,60±0,06)
Espinafre	10	40	0,29±0,03	-
Alface	15	32 a 40	0,16±0,02	-
Agrião	21 a 27	42	0,07±0,01	-
Arroz	8	42 a 50	0,27±0,04	(0,22±0,02) a (0,28±0,03)
Macarrão	10	44	0,20±0,02	(0,15±0,02) a (0,25±0,03)
Feijão	10	38 a 46	0,14±0,03	-
Ervilha	15	50 a 55	0,07±0,03	-
Lentilha	32	40 a 60	0,04±0,01	-
Carne de Porco (lombo)	10	52	0,09±0,01	-
Frango	10	44 a 89	0,04±0,01	-
Carne de Boi (alcatra)	13	44 a 51	0,022±0,004	(0,015±0,002) a (0,027±0,004)
Tomate	31	24	0,07±0,01	-
Banana	25	55	0,06±0,01	-
Maçã	29 a 37	35	0,06±0,01	-
Mamão	25	65 a 73	0,018±0,002	-
Cenoura	28	22	0,05±0,01	-
Beterraba	26	42	0,04±0,01	-
Batata	25	43 a 63	0,025±0,004	-
Leite (*)	10	43	0,045±0,01	(0,02±0,002) a (0,07±0,01)

(*) (Bq/l)
Limite de Detecção = 0,009 Bq/kg

Figura IV 1 - Diagrama dos Teores de Polônio-210 em Alimentos



Os teores de polônio-210 encontrados nos alimentos brasileiros estão de acordo com os apresentados por diversos autores na literatura internacional. Parfenov (1974) reune os níveis de polônio-210 obtidos por vários autores, como sendo de 1,70 Bq/kg para chás, cereais de 0,04 a 0,4 Bq/kg, para peixes de 0,0015 a 3,7 Bq/kg e para frutos do mar de 2 Bq/kg. A Agência Internacional de Energia atômica (IAEA) por meio do Projeto MARDOS (1994), publicou um relatório contendo os teores de polônio-210 em peixes de vários oceanos. Os valores variaram de 0,1 a 5,8 Bq/kg, podendo-se considerar um valor médio global de 2,4 Bq/kg em peixes. CUNHA e col. (1995) analisaram várias espécies de peixes brasileiros, tais como pescada, bagre, sardinha, xaréu, canhanha e maria luiza, encontrando valores de 0,51±0,03 a 3,9±0,2 Bq/kg. Os níveis em produtos brasileiros, como a carne e legumes apresentam teores menores que os citados por Parfenov (1974), de 0,44 Bq/kg (carnes) e de 0,018 a 3,73 Bq/kg para legumes.

YAMAMOTO e col. (1994) determinaram os teores de polônio-210 em organismos marinhos consumidos pela população japonesa. A proteína de origem animal que constitui essa dieta é oriunda de peixes e frutos do mar. Os resultados para polônio-210 em peixes variaram de 0,6 a 26,3 Bq/kg (valor médio de 6,92 ± 0,28 Bq/Kg), sendo sardinha de 6,8 ± 0,7 a 22,2 ± 0,9 Bq/kg, linguado de 5,8 ± 0,4 a 14,4 ± 0,7 Bq/kg e atum de 24,4 ± 1,6 a 26,3 ± 2,1.

IV.1.2 - Níveis de Ingestão e Doses de Radiação decorrentes da Ingestão de Polônio-210

Com base no consumo alimentar domiciliar per capita anual, realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, na região metropolitana, ano de 1996, dados esses presentes na Tabela 1 do Apêndice 2, foram estimados os níveis de ingestão e as doses efetivas resultantes da ingestão do radionuclídeo polônio-210, para os alimentos analisados no presente trabalho.

A ingestão (Bq/ano), para um dado contaminante, pode ser obtida multiplicando-se a concentração do contaminante presente no alimento pela quantidade do alimento consumida no ano. A partir dos dados de ingestão e levando-se em conta os dados do fator de conversão Sv/Bq ($1,2\ 10^{-6}$) e do fator f1 (0,5), que é a fração de polônio-210 absorvida pelo organismo, após ingestão, dados esses estabelecidos pela Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP-72, 1996), foi estimada a dose efetiva resultante da ingestão da dieta. Os resultados são apresentados na Tabela IV.2.

O nível de ingestão para polônio-210 em alimentos variou de 13,3 a 37,6 Bq/ano, ou seja 0,04 a 0,1 Bq/dia. Esses dados são compatíveis com os obtidos em outros países, como a Argentina (0,05 Bq/dia), Estados Unidos (0,07 Bq/dia) e Europa (0,04 a 0,4 Bq/dia) (Parfenov, 1974).

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Neste trabalho, a dose efetiva anual resultante da ingestão dos produtos alimentícios estudados variou de 7,9 a 22,5 μSv, sendo que os grupos de alimento responsáveis pelas maiores doses foram os cereais, pescados, leite e frutas. O leite e as frutas apesar de apresentarem um baixo teor de radionuclídeo, de somente 0,02 a 0,07 Bq/Kg, ocasiona uma alta dose de radiação, comparado aos outros produtos, devido ao grande consumo. Os pescados contribuem significativamente com a dose de radiação, apesar do baixo consumo anual, por apresentarem níveis elevados de polônio-210. A dose anual de 7,9 a 22,6 μSv/ano é inferior ao valor de ingestão anual médio verificado pelo Comitê Científico das Nações Unidas, em um grande número de países, que é de 60 μSv/ano. Comparando-se somente os níveis de ingestão devido ao consumo de pescados por nós obtidos (0,001 a 0,045 Bq/d) com os apresentado por YAMAMOTO e col. (1994), que variou de (0,48 a 0,69 Bq/d), verifica-se que a população japonesa, que consome grandes quantidades de pescados, está sujeita a uma dose de radiação maior que a população brasileira.

Tabela IV.2–Níveis de Ingestão e Doses Efetivas resultantes da Ingestão de Polônio-210 presente nos Alimentos

Grupos de Alimentos	Atividade de polônio-210 (Bq/kg)	Consumo Anual do Alimento (Kg/ano)	Níveis de Ingestão (Bq/ano)	Dose Efetiva (μSv/ano)
Pescados e frutos do mar	0,20 a 6,73	2,446	0,49 a 16,46	0,29 a 9,88
Chás	0,23- a 1,62	0,078	0,02 a 0,13	0,01 a 0,08
Cereais	0,3	25,845	7,75	4,65
Hortaliças folhosas	0,1 a 0,3	3,213	0,32 a 0,96	0,19 a 0,58
Massas	0,15 a 0,25	4,006	0,60 a 1,00	0,36 a a 0,60
Carnes de boi	0,022	12,734	0,28	0,17
Carnes de porco	0,09	1,302	0,12	0,07
Leguminosas	0,04 a 0,14	7,762	0,31 a 1,09	0,19 a 0,65
Frutas	0,02 a 0,07	44,581	0,89 a 3,12	0,51 a 1,87
Leite	0,02 a 0,07	72,782	1,46 a 5,09	0,87 a 3,06
Hortaliças tuberosas	0,025 a 0,05	14,207	0,36 a 0,71	0,22 a 0,43
Frango	0,04	16,597	0,66	0,40
			Total= (13,3±1,5) a (37,6±3,6)	Total= (7,9±1,0)a (22,5±2,3)

IV.1.3 - Análise de Polônio-210 em Dietas

Neste item estão apresentados os resultados das análises do polônio-210 em dietas, conforme indicado na Tabela IV.3. Na Tabela 1 do Apêndice 1 são mostrados os resultados obtidos nas análises da composição centesimal das dietas. Observação: para a estudante número quatro, todas as refeições realizadas nos dois dias de coleta foram reunidas em uma única dieta.

Tabela IV.3 - Teores de Polônio-210 em Dietas

Participante		Massa (g)	Rendimento de Recuperação (%)	Polônio-210 (mBq/Kg)
1	1	11	51	386±37
	2	11	44	161±18
2	1	10	44	236±22
	2	10	44	343±42
3	1	10	45	241±32
	2	10	47	159±16
4	1	10	47	118±11
5	1	10	52	149±13
	2	10	44	126±12
6	1	10	73	116±10
	2	10	43	103±9

Os níveis de polônio-210 nas dietas variaram de (103±9) a (386±37) mBq/Kg de dieta. Com base nos níveis de polônio-210 encontrados nas dietas foram calculados os níveis de ingestão desse radionuclídeo pelas estudantes, que fizeram parte deste estudo. A ingestão (Bq/dia), para um dado contaminante, pode ser obtida multiplicando-se a concentração do contaminante presente na dieta pela quantidade da dieta consumida no dia. Os valores encontrados estão presentes na Tabela IV.4. A partir dos dados de ingestão foram estimadas as doses efetivas resultantes da ingestão das dietas contendo o polônio-210, de modo análogo ao efetuado para os alimentos.

Tabela IV.4 - Níveis de Ingestão do Polônio-210 e Doses Efetivas decorrentes do Consumo de Dietas

Participante	Coleta	Massa da dieta (peso seco) (g)	Teor Polônio-210 (mBq/ dieta) = Ingestão (mBq/dia)	Dose Efetiva Anual (μSv/a)
1	1	126,0	48,7±4,7	10,7±1,0
	2	322,9	52,1±5,8	11,4±1,3
2	1	320,9	73,7±7,1	16,2±1,6
	2	248,4	85,2±10,6	18,7±2,3
3	1	275,9	66,6±9,0	14,6±2,0
	2	204,9	32,6±3,3	7,1±0,7
4	1	441,9	52,0±4,9	11,4±1,1
5	1	359,9	53,6±4,7	11,7±1,0
	2	317,3	40,0±3,8	8,8±0,8
6	1	215,7	25,3±2,2	5,5±0, 5
	2	308,1	31,8±2,8	7,0±0,6

Neste trabalho, os níveis de ingestão para polônio-210 variaram de 25 a 85 mBq/d e a dose efetiva anual variou de 5,5 a 18,7 μSv/ano (valor médio de 10,8±1,2μSv/ano). Os valores de ingestão de polônio-210 decorrentes do consumo de alimentos, 40 a 103 mBq/dia e os obtidos para as dietas, 25 a 85 mBq/dieta, foram bastante concordantes. Em relação a dose efetiva, também ocorreu esta concordância. Os valores obtidos pela análise dos alimentos variou de 7,9 a 22,6 μSv/ano e para as dietas de 5,5 a 18,7 μSv/ano.

Krandekar (l977) estimou a ingestão de polônio-210 em dietas consumidas pela população de Bombay, Índia, como sendo de 56 mBq/d, concluindo que este valor é baixo comparado com os valores da Rússia e Alemanha (152 e 170 mBq/d), porém compatível com o valor da Argentina (48 mBq/d). Os níveis de ingestão para polônio-210, no Brasil são compatíveis com os valores da Argentina e Índia.

IV.2 - Análise de Chumbo-210

O método de análise para o chumbo-210 trata–se de um processo radioquímico complexo, que requer em sua etapa final a obtenção do chumbo, na forma de precipitado de sulfato de chumbo, o mais puro possível, sem a formação de cristais e coprecipitados insolúveis, pois os detetores beta apresentam um espectro de energia contínuo, sendo necessário a eliminação de todos os outros radionuclídeos emissores beta ou gama para que esses não interfiram nos resultados. Também são interferentes do método, os elementos com as mesmas características químicas do chumbo, que ao serem precipitados juntos com o

chumbo, ocasionam um aumento em seu rendimento gravimétrico e impedem a obtenção de um precipitado uniforme para a contagem beta, acarretando problemas de auto-absorção.

Após a obtenção do precipitado de sulfato de chumbo, são necessários cerca de 18 dias para que ocorra um crescimento significativo do bismuto-210, no precipitado. Neste período, cerca de 90% do equilíbrio radioativo pai-filho é atingido, possibilitando assim a determinação do teor de chumbo-210 via bismuto-210 na amostra estudada.

Para verificar a precisão e exatidão do método de análise estabelecido para chumbo-210 foram utilizados Sedimento Marinho (IAEA-300) e o Filtro de Ar (IAEA-083).

Os rendimentos de recuperação para chumbo obtidos na aplicação do método nas amostras de Filtro de Ar foram de 100% e para as amostras de Sedimento Marinho de 93% a 98%. A exatidão do método variou de 5,3 a 5,7% para as amostras de sedimento marinho e para as amostras de filtro de ar variou de 3 a 7%.

O método de análise de chumbo-210 via bismuto-210 (cerca de 20 dias) tem a vantagem de ser rápido em relação ao método via polônio-210 (cerca de 4 meses) e a partícula beta facilmente detectada. A desvantagem é que a radiação de fundo para o detector beta é maior que para o alfa, tornando o limite de detecção mais alto quando se determina chumbo-210 via bismuto-210.

IV.2.1 - Análise de Chumbo-210 em Alimentos

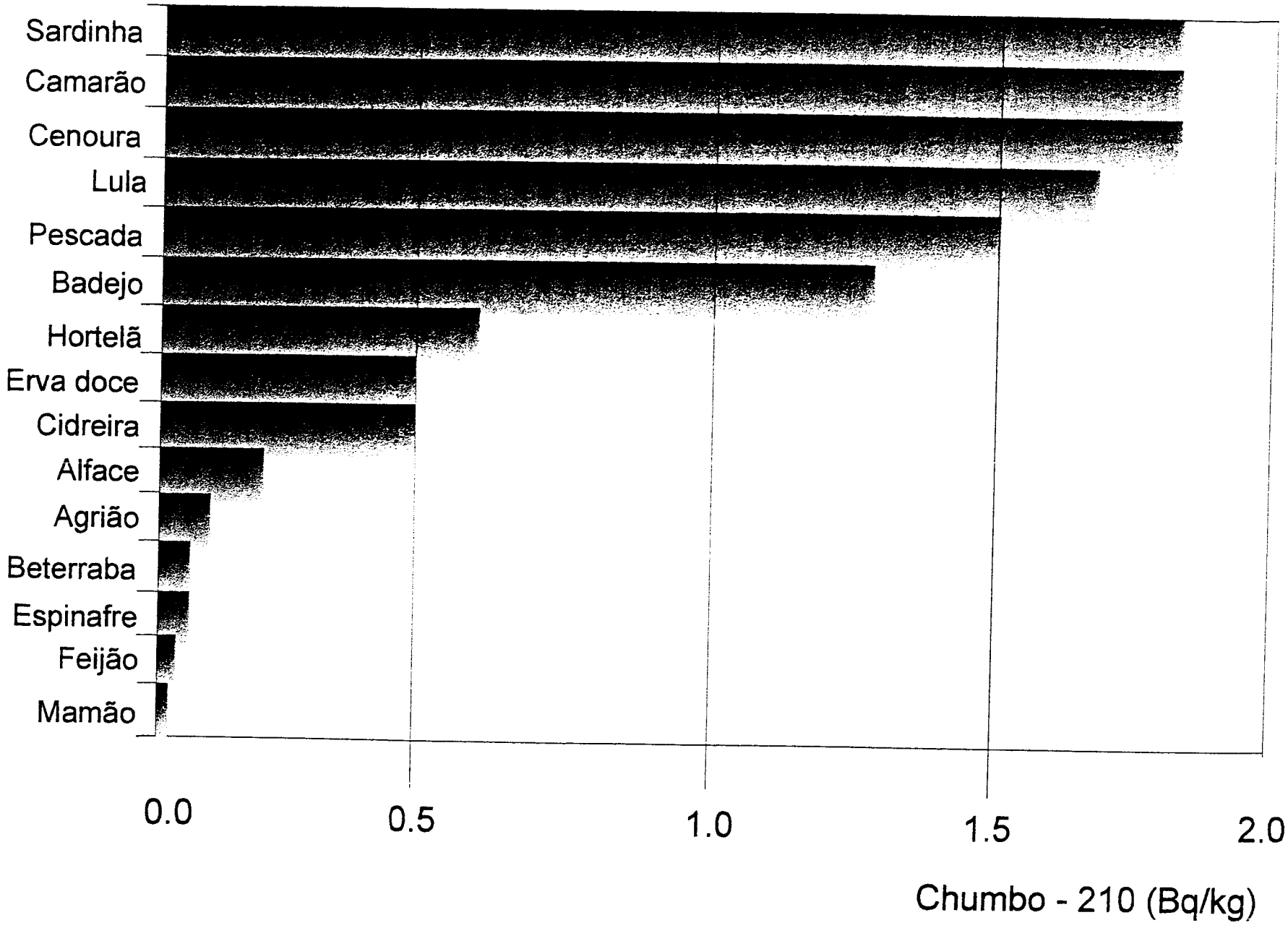
Neste item são apresentados os resultados da análise do chumbo-210 nos seguintes alimentos: verduras, chás, frutas, leite, peixes, legumes, cereais, frutos do mar e carnes. Na Tabela IV.5 são indicadas a massa do alimento analisado, a porcentagem do rendimento gravimétrico do chumbo e a atividade de chumbo-210 para os diversos alimentos analisados. A Figura IV.II mostra os teores de chumbo-210 em alimentos.

Tabela IV.5 – Análise de Chumbo-210 em Alimentos

Alimentos analisados	Massa (g)	% rendimento gravimétrico	Valor Médio da Atividade de Chumbo-210 (Bq/kg)
Sardinha	40	54 a 63	1,8±0,3
Pescada Branca	50	50	1,5±0,2
Badejo	55	72 a 83	1,3±0,2
Camarão	40	100	1,8±0,3
Lula	50	72 a 100	1,7±0,3
Cenoura	40	53 a 73	1,8±0,1
Beterraba	42	51 a 72	0,15±0,05
Batata	35	80 a 100	<L.D.
Hortelã	4,5	57 a 65	0,6±0,1
Erva doce	5	82 a 90	0,5±0,1
Cidreira	8	67	0,5±0,1
Alface	25	100	0,20±0,06
Agrião	30	70 a 85	0,16±0,05
Espinafre	40	70 a 85	0,15±0,05
Feijão	40	60 a 82	0,11±0,04
Lentilha	40	80 a 85	<L.D.
Ervilha	40	76 a 84	<L.D.
Mamão	45	72 a 84	0,10±0,04
Maçã	30	85	<L.D.
Tomate	40	100	<L.D.
Frango	35	93 a 100	<L.D.
Carne de Boi (alcatra)	60	60 a 68	<L.D.
Carne de Porco (lombo)	60	98 a 100	<L.D.
Macarrão	40	72 a 84	<L.D.
Arroz	40	70 a 90	<L.D.
Leite(*)	50	60	<L.D.

(*) (mBq/l)
Limite de Detecção = 0,08 Bq/kg

Figura IV 2 - Diagrama dos Teores de Chumbo-210 em Alimentos



Para os alimentos brasileiros, os que apresentaram os teores mais elevados para o chumbo-210 foram os peixes e frutos do mar (1,3±0,2 a 1,8±0,3 Bq/kg), seguidos dos legumes (0,15±0,05 a 1,8±0,1 Bq/kg), chás (0,5±0,1 a 0,6±0,1 Bq/kg), verduras (0,15±0,05 a 0,20±0,06 Bq/kg), feijão (0,11±0,04 q/kg) e mamão (0,10±0,04 Bq/kg). Os alimentos como carnes, lentilha, maçã, macarrão, leite, ervilha, arroz, tomate e batata apresentaram teores que estão abaixo do limite de detecção.

YAMAMOTO e col. (1994) determinaram os teores de chumbo-210 em organismos marinhos consumidos pela população japonesa. Os resultados obtidos mostraram que os teores de chumbo-210 em peixes variaram de 0,030 a 0,54 Bq/kg (valor médio de 0,28 Bq/Kg), sendo a sardinha de 0,15 a 0,54 Bq/kg, linguado de 0,06 a 0,16 Bq/kg e atum de 0,18 a 0,28 Bq/kg.

O Comitê Científico das Nações Unidas, (UNSCEAR, 1993), cita que alguns produtos alimentícios brasileiros apresentam valores elevados para chumbo-210, como a cenoura (218 a 318 mBq/Kg), milho (100 a 222 mBq/Kg) e leite (5 a 60 mBq/Kg).

IV.2.2 - Níveis de Ingestão e Doses de Radiação decorrentes da Ingestão de Chumbo-210.

Com base no consumo alimentar domiciliar per capita anual, realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, na região metropolitana, ano de 1996, dados esses presentes na Tabela 1 do Apêndice 2, foram estimados os níveis de ingestão resultantes do consumo do radionuclídeo chumbo-210. Os resultados são apresentados na Tabela IV.6.

Para o cálculo da dose efetiva, procedeu-se de maneira análoga ao item IV.1.2, empregando-se os valores de conversão Sv/Bq ($6,9\ 10^{-7}$) e f1(0,2) para o chumbo-210 (ICRP,1996).

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Tabela IV.6–Níveis de Ingestão e Doses Efetivas pela Ingestão de Chumbo-210 presente nos Alimentos

Grupos de Alimentos	Atividade de chumbo-210 (Bq/kg)	Consumo Anual do Alimento (Kg/ano)	Níveis de Ingestão (Bq/ano)	Dose Efetiva (μSv/ano)
Pescados e frutos do mar	1,3 a 1,8	2,446	3,2 a 4,4	0,4 a 0,6
Chás	0,50 a 0,60	0,078	0,04 a 0,05	0,005 a 0,007
Hortaliças folhosas	0,15 a 0,20	3,213	0,5 a 0,6	0,07 a 0,08
Frutas	0,10	44,581	4,4	0,6
Leguminosas	0,11	7,762	0,8	0,1
Hortaliças tuberosas	0,15 a 1,8	14,207	2,1 a 25,6	0,3 a 3,5
			Total=(11,0±3,5) a (35,9±8,5)	Total=(1,5±0,5) a (5,0±1,2)

Para os alimentos, os níveis de ingestão de chumbo-210 variaram de 11,0±3,5 a 35,9±8,5 Bq/ano.

A dose de radiação resultante da ingestão destes alimentos variou de 1,5±0,5 a 5,0±1,2 μSv/ano. Os alimentos que mais contribuíram para a dose foram os organismos marinhos, hortaliças tuberosas e frutas.

YAMAMOTO e col. (1994) estimaram que a ingestão de chumbo-210 devido ao consumo de pescados no Japão variou de 0,02 a 0,042 Bq/d, valores esses concordantes com os estimados neste trabalho de 0,03 a 0,09 Bq/d.

IV.2.3 - Análise de Chumbo-210 em Dietas

As dietas foram coletadas no ano de 1997 e ficaram armazenadas em potes plásticos fechados, na geladeira. Desse período até o momento da análise, os radionuclídeos chumbo-210 e polônio-210 entraram em equilíbrio radioativo. Devido a isto, a atividade encontrada para o polônio - 210 presente nas dietas é a mesma para o chumbo-210 e portanto os níveis de ingestão para os radionuclídeos são iguais. A dose efetiva anual é diferente, porque o chumbo apresenta os fatores de conversão Sv/Bq e da fração f1 diferentes do polônio-210. As doses resultantes da ingestão de dietas estão presentes na Tabela IV.7.

As doses efetivas resultantes da ingestão de dietas devido ao chumbo-210 variou de 1,3 a 4,3 μSv/ano (Valor médio de 2,8 μSv/ano), correspondendo a um quarto da dose resultante da ingestão de polônio-210.

A dose proveniente da ingestão dos dois radionuclídeos naturais (chumbo-210 e polônio-210) nas dietas variou de 6,8 a 23,0 μSv/ano, valores concordantes com os dados de literatura. Os valores obtidos estão abaixo do valor médio anual estimado pelo Comitê Científico das Nações Unidas (UNSCEAR, 1993), que é de 60 μSv e bem inferior a dose de 0,02 Sv, limite estabelecido pela ICRP, 1980.

Tabela IV.7 - Níveis de Ingestão do Chumbo-210 e Doses Efetivas decorrentes do Consumo de Dietas

Participante	Coleta	Massa da dieta (peso seco) (g)	Teor chumbo-210 (mBq/ dieta) = Ingestão (mBq/dia)	Dose Efetiva Anual (μSv/a)
1	1	126,0	48,7±4,7	2,5±0,2
	2	322,9	52,1±5,8	2,6±0,3
2	1	320,9	73,7±7,1	3,7±0,4
	2	248,4	85,2±10,6	4,3±0,5
3	1	275,9	66,6±9,0	3,4±0,5
	2	204,90	32,6±3,3	1,6±0,2
4	1	441,9	52,0±5,3	2,6±0,3
5	1	359,9	53,6±5,3	2,7±0,3
	2	317,3	40,0±4,0	2,0±0,2
6	1	215,7	25,3±2,5	1,3±0,1
	2	308,1	31,8±3,4	1,6±0,2

IV.3 – Análise de Chumbo

O chumbo analisado nas amostras de dietas e alimentos foi determinado com a utilização de um Especfotômetro de Absorção Atômica com Atomização Eletrotermica, ET-AAS da Perkin Elmer, modelo SIMAA 6000, com correção de fundo por efeito Zeeman longitudinal, aquecimento transversal do forno de grafite.

Após estabelecer o método de análise, conforme indicado no item III.8.3, foi adicionado uma quantidade conhecida de chumbo à amostra em análise e procedeu-se à uma nova determinação de chumbo, para confronto de resultados (método da adição de padrão). Com isto, pudemos comprovar os resultados das análises, especialmente para os alimentos que apresentaram um alto teor para chumbo. A seguir são apresentados os níveis de chumbo encontrados para os diversos produtos alimentícios analisados, conforme indicado na Tabela IV.8. A Figura IV.III apresenta um diagrama comparativo para os teores de chumbo obtidos nos diversos alimentos.

Dados da Comissão do Codex Alimentarius (FAO/WHO, 1995) mostram que os níveis de chumbo encontrados nas frutas e batatas variam de 0,02 a 0,1

mg/kg, nas hortaliças de 0,010 a 0,050 mg/kg, nas leguminosas e legumes de 0,05 a 0,3 mg/kg, cereais de 0,050, nas carnes de boi, frango e porco de 0,01 a 0,1 mg/kg, pescados de 0,03 a 1 mg/kg e crustáceos de 0,05 a 3 mg/kg. O teor em leite é baixo (2 a 3 μ g/kg), porém o consumo deste produto e derivados é alto. Os pescados, moluscos, crustáceos podem conter níveis bastante elevados, especialmente se procederem de águas contaminadas. A comparação desses valores com os obtidos neste trabalho (Tabela IV.8) indica, que para os alimentos brasileiros, os níveis de chumbo em pescados e crustáceos estão na mesma ordem de grandeza entretanto, o feijão e o mamão apresentam níveis, no mínimo, cerca de cinco vezes maiores; a batata, no mínimo, dezoito vezes maiores; a maçã no mínimo, oito vezes maiores e no arroz os níveis são dez vezes maiores. Comparando os resultados obtidos nas analises de chumbo em alimentos com os limites máximos de tolerância para o chumbo em alimentos brasileiros estabelecidos pelo CONAT, Ministério da Saúde, observamos que para o feijão, para a batata, a maçã e o arroz os teores obtidos neste trabalho também foram acima dos recomentados por esse Órgão de Saúde Publica.

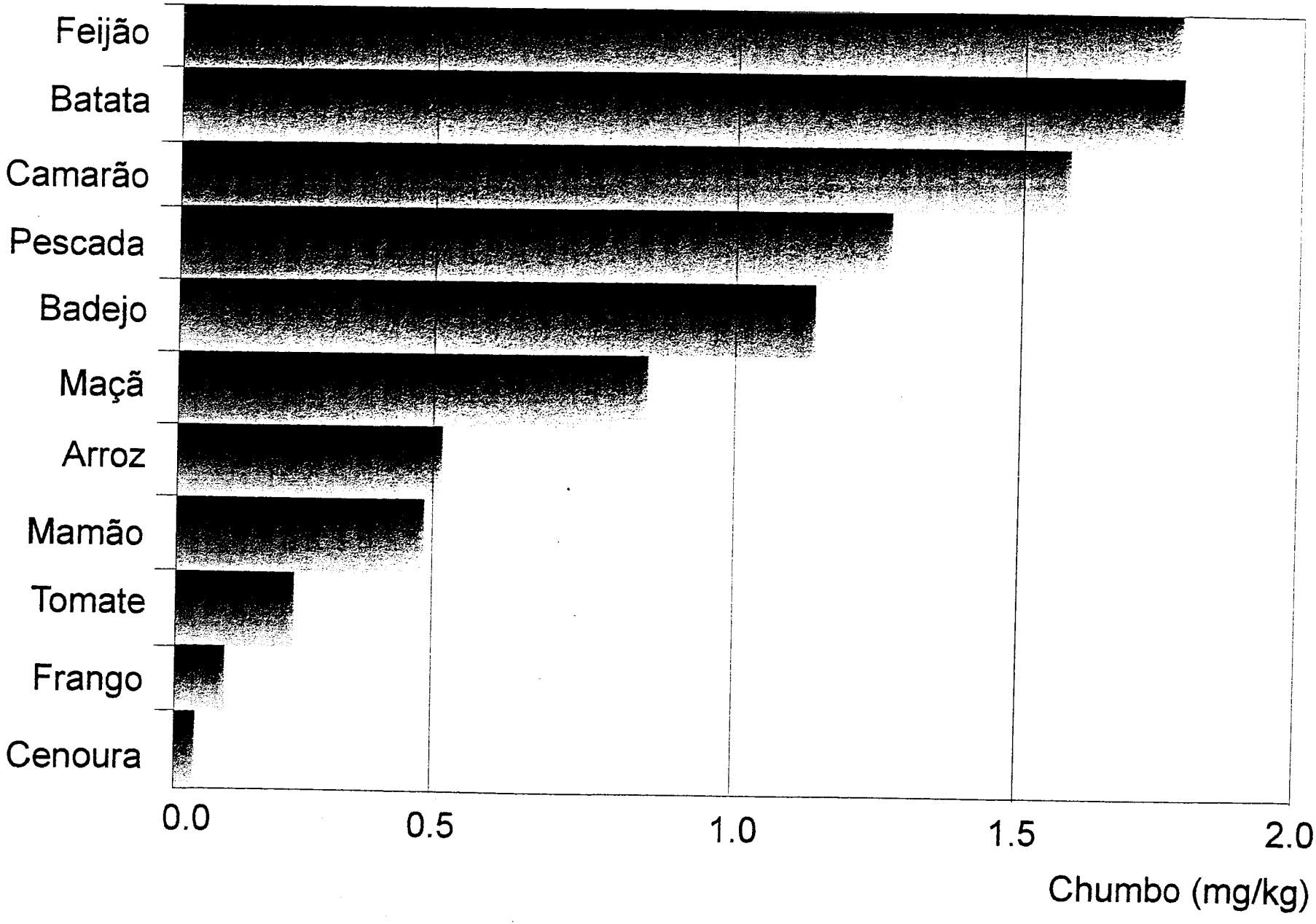
Tabela VI.8 - Teor de Chumbo em Alimentos.

Alimento	Massa (g)	Valor médio (mg/Kg)	Limites Máximos de Tolerância para o Chumbo em Alimentos (mg/kg) (Fonte: CONAT, MS)
Feijão	1,14	1,75 ± 0,02	0,50
Batata	1,24	1,75 ± 0,03	0,50
Camarão	1,43	1,56 ± 0,14	2,0
Pescado	1,09	1,22 ± 0,16	2,0
Badejo	1,06	1,10 ± 0,16	2,0
Maçã	1,37	0,81 ± 0,02	0,50
Arroz	1,06	0,52 ± 0,05	0,50
Mamão	1,14	0,49 ± 0,09	0,50
Tomate	1,30	0,15 ± 0,02	0,50
Carne de frango	1,40	0,07 ± 0,04	0,20
Cenoura	1,16	0,07 ± 0,05	0,50
Agrião	1,07	< L.D*	
Alface	1,02	< L.D	
Ervilha	1,05	< L.D	
Espinafre	1,34	< L.D	
Beterraba	1,09	< L.D	
Lentilha	1,09	< L.D	
Macarrão	1,00	< L.D	
Leite	1,00	< L.D	
Chá erva doce	2,12	< L.D	
Chá hortelã	1,13	< L.D	
Chá cidreira	1,20	< L.D	
Carne de porco (lombo)	1,33	< L.D	
Carne de boi (alcatra)	1,25	< L.D	
Lula	1,20	< L.D	
Sardinha	1,24	< L.D	

Limite de Detecção=0,05 mg/kg

Figura IV 3 - Diagrama dos Teores de Chumbo em Alimentos

FIGURA IV 3 -



IV.3.1 – Análise de Chumbo em Dietas

Neste item são apresentados os resultados das análises do chumbo em dietas conforme indicado na Tabela IV.9. Os níveis de chumbo nas dietas variaram de 0,14 a 2,8 μg Pb/g de dieta.

IV.3.2 - Níveis de Ingestão de Chumbo pelo Consumo de Dietas

Com base nos teores de chumbo encontrados nas dietas foram calculados os níveis de ingestão desse elemento. A ingestão (μg/dia), para um dado contaminante, pode ser obtida multiplicando a concentração do contaminante presente na dieta pela quantidade da dieta consumida no dia. Os valores encontrados para as dietas estão presentes na Tabela IV.9. Na última coluna dessa Tabela foi estimado o valor de ingestão diária tolerável para o chumbo, que de acordo com os dados da FAO/WHO, 1995 é de 25 μg de chumbo por semana, por peso corpóreo do indivíduo.

Tabela IV.9 - Níveis de Ingestão de Chumbo pelo Consumo de Dieta

Participante	Coleta	Massa dieta seca (g)	Massa analisada (g)	μg Pb/g de dieta	Ingestão (μg Pb/dia)	Ingestão diária Tolerável (mg Pb/kg peso corpóreo)
1	1	126,0	1,13	0,81± 0,02	102,5 ±2,1	189,3
	2	322,9	1,23	0,92± 0,07	296,4± 24,8	189,3
2	1	320,9	1,11	0,88±0,02	283,3±6,3	207,9
	2	248,4	1,10	0,51± 0,05	126,4± 13,2	207,9
3	1	275,9	1,17	0,99± 0,05	272,3 ±14,3	210,7
	2	204,9	1,0	2,81± 0,05	574,7 ± 10,5	210,7
4	1	441,9	1,0	0,70± 0,06	307,1 ±26,7 *	514,3*
5	1	252,0	1,0	0,20± 0,001	50,4 ± 0,3	207,1
	2	359,9	1,0	0,55± 0,07	196,2 ± 26,3	207,1
6	1	308,1	1,0	0,16 ±0,02	50,1 ± 6,9	179,3
	2	215,7	1,0	0,14± 0,05	29,1 ± 10,4	179,3

(*) Ingestão máxima permitida para o consumo de dois dias de dieta.

Os níveis de ingestão encontrados para chumbo nas dietas variaram de 29,1 a 574,7 μg/d, sendo que, para algumas dietas analisadas, estes valores estão acima dos valores permitidos.

INSTITUTO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP

Estudos da dieta total realizados no Reino Unido, em 1991, apresentados pela Comissão do Codex Alimentarius (FAO/ WHO, 1995), mostraram que a ingestão diária para chumbo, por pessoa, foi de 28 μg/d. A dieta analisada representa os alimentos consumidos no Reino Unido pela população em geral, mas não inclui alimentos consumidos fora do lar, bebidas alcoólicas ou água potável. Os alimentos foram comprados em supermercados e preparados como para consumo. Foi determinado o teor de chumbo em cada grupo de alimentos. Os grupos de alimentos que mais contribuíram para essa ingestão foram as bebidas (28%), vegetais (10%) e leite (10%). O valor de ingestão encontrado para chumbo (28μg/d, correspondente a 196 μg/semana) está abaixo do valor de ingestão semanal tolerável recomendado pela FAO/WHO (FAO/WHO, 1995) , que é de 1,5 mg para um adulto de 60 Kg. Na Finlândia, a ingestão diária para chumbo em I994 foi de 17 μg/d.

Portanto, comparando esses dados com os obtidos, neste trabalho, para as dietas, verifica-se que a ingestão diária de chumbo no Brasil está muito alta, indicando que o uso industrial do chumbo, no nosso país, ainda pode ser muito intenso.

Segundo dados da Comissão do Codex Alimentarius (FAO/WHO, 1995), a ingestão semanal tolerável provisória para o chumbo (PTWI) é de 25 μ g/Kg de peso corpóreo, para todos os indivíduos. Na última coluna da Tabela IV.9, foram calculados os valores máximos de ingestão para chumbo, por dia, levando-se em conta o peso corpóreo de cada participante neste estudo. Comparando-se os dados de ingestão obtidos neste trabalho (coluna 6) com os recomendados pela FAO/WHO (coluna 7), da Tabela IV.9, verifica-se que, a segunda coleta da dieta da participante 1, a primeira coleta da dieta da participante 2, e as duas dietas da participante 3, apresentaram níveis de ingestão para chumbo acima do valor de ingestão diária tolerável fixado pela FAO/WHO.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Capítulo V

Conclusão

Os métodos desenvolvidos para os radionuclídeos chumbo-210, polônio-210 e chumbo permitiram a análise desses elementos em baixa concentração, a ponto de se poder, para a maioria dos alimentos analisados, avaliar se os níveis obtidos estavam abaixo dos valores recomendados pelos Órgãos de Saúde Pública.

O método de inquérito alimentar utilizado na análise dos contaminantes nas dietas foi o da porção em duplicata, o qual requer a coleta de toda comida ingerida por um indivíduo em um determinado dia. A vantagem deste método é que poucos recursos financeiros são necessários para se estimar a exposição de pequenos grupos. As desvantagens são que os dados obtidos referem-se a uma população restrita, se restringem a poucos dias de coleta e não são representativos para o consumo alimentar a longo termo.

Neste trabalho, também se adotou o estudo de ingestão dietética, pelo método de alimentos selecionados, um dos três métodos indicados pela FAO/WHO, para ser utilizado em um programa de monitoração ambiental. Este método permite identificar imediatamente quais alimentos apresentam os níveis do contaminante acima do valor permitido. Os alimentos foram selecionados de modo a serem representativos daqueles mais consumidos pela população. Este método tem sido usado com sucesso em estudos de ingestão de contaminantes para populações bem definidas. Com este estudo foi possível verificar quais os grupos de produtos alimentícios apresentaram os maiores teores para os elementos estudados e o conjunto de resultados iniciou a formação de um banco de dados para o nível de concentração dos elementos chumbo-210, polônio-210 e chumbo nos alimentos analisados.

Para as análises de polônio-210 em alimentos os maiores teores foram encontrados nos organismos marinhos (peixes e frutos do mar), de 0,20±0,03 a 4,5±0,4 Bq/kg, seguidos dos chás (0,42±0,03 a 1,3±0,2 Bq/kg), verduras (0,07±0,01 a 0,29±0,03 Bq/kg), arroz e massas (0,20±0,02 a 0,27±0,04 Bq/Kg), leguminosas (0,04±0,01 a 0,14±0,03 Bq/kg), carnes (0,022±0,004 a 0,09±0,01 Bq/kg), frutas (0,018±0,002 a 0,07±0,01 Bq/Kg), legumes (0,025±0,004 a 0,05±0,01 Bq/kg) e, finalmente, no último o leite (0,045±0,01 (Bq/kg).

Para os alimentos brasileiros, os que apresentaram os teores mais elevados para o chumbo-210 foram os peixes e frutos do mar (1,3±0,2 a 1,8±0,3 Bq/kg), seguidos dos legumes (0,15±0,05 a 1,8±0,1 Bq/kg), chás (0,5±0,1 a 0,6±0,1 Bq/kg), verduras (0,15±0,05 a 0,20±0,06 Bq/kg), feijão (0,11±0,04 q/kg) e mamão (0,10±0,04 Bq/kg). Os alimentos como carnes, lentilha, maçã, macarrão,

leite, ervilha, arroz, tomate e batata apresentaram níveis abaixo do limite de detecção.

Os valores de ingestão de polônio-210 decorrentes do consumo de alimentos, 40 a 103 mBq/dia e os obtidos para as dietas, 25 a 85 mBq/dieta, foram bastante concordantes. Em relação a dose efetiva, também ocorreu esta concordância. Os valores obtidos pela análise dos alimentos variou de 7,9 a 22,5 μSv/ano e para as dietas de 5,5 a 18,7 μSv/ano. Os grupos de alimentos responsáveis pelas maiores doses foram os cereais, pescados, leite e frutas. O leite e as frutas apesar de apresentarem um baixo teor de radionuclídeo, de somente 0,02 a 0,07 Bq/Kg, ocasionan uma alta dose de radiação, comparado aos outros produtos, devido ao alto consumo. Os pescados contribuem significativamente com a dose de radiação, apesar do baixo consumo anual, por apresentarem níveis elevados de polônio-210.

Para os alimentos, os níveis de ingestão de chumbo-210 variaram de 11,0±3,5 a 35,9±8,5 Bq/ano. A dose de radiação resultante da ingestão destes alimentos variou de 1,5±0,5 a 5,0±1,2 μSv/ano. Os alimentos que mais contribuíram para a dose foram os organismos marinhos, hortaliças tuberosas e frutas.

Nas dietas a atividade encontrada para o polônio-210 presente é a mesma para o chumbo-210 e portanto os níveis de ingestão para os radionuclídeos são iguais. A dose efetiva anual é diferente, porque o chumbo apresenta os fatores de conversão Sv/Bq e da fração f1 diferentes do polônio-210. A dose efetiva resultante da ingestão de dietas devido ao chumbo-210 variou de 1,3 a 4,3 μSv/ano (valor médio de 2,8 μSv/ano), correspondendo a um quarto da dose resultante da ingestão de polônio-210.

A dose proveniente da ingestão dos dois radionuclídeos naturais (chumbo-210 e polônio-210) nas dietas variou de 6,8 a 23,0 μSv/ano, valores esses concordantes com os dados de literatura.

Os níveis dos radionuclídeos naturais nas amostras de alimentos e dietas como também os níveis de ingestão dos radionuclídeos estão em concordância com os valores da literatura. As doses efetivas resultantes da ingestão de radionuclídeos naturais estão abaixo do valor médio anual estimado pelo Comitê Científico das Nações Unidas (UNSCEAR, 1993).

As análises para a determinação de chumbo em produtos alimentícios e dietas foram realizadas com a utilização de um Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Atomização Eletrotermica ET-AAS. Os teores de chumbo para o feijão e para a batata foram de 1,75 mg/kg, peixes e frutos do mar variaram de 1,1 a 1,56 mg/kg, para as frutas de 0,15 a 0,81 mg/kg, o arroz 0,52 mg/kg, carne de frango e cenoura de 0,07 mg/kg. Para as carnes, chás, verduras, leguminosas

(ervilha, lentilha), alguns organismos marinhos e leite os teores de chumbo estavam abaixo do limite de detecção.

Os níveis de ingestão para chumbo nas dietas variaram de 29,1 a 574,7 μg/d, sendo que para algumas das dietas analisadas estes valores estiveram acima dos valores permitidos.

Os níveis de chumbo encontrados para alguns alimentos como o feijão, batata, arroz, mamão e a maçã estão acima dos valores recomendados pelos Órgãos da Saúde Pública.

No Brasil, existem poucos grupos de pesquisa que estimam o consumo alimentar da população com ênfase a radionuclídeos naturais e ao chumbo. Assim, esse trabalho vem complementar os resultados obtidos pelos outros grupos de pesquisas atuantes.

O trabalho tem importância na área de Saúde Pública uma vez que se pôde avaliar os grupos de alimentos que apresentaram maiores riscos à população, os níveis de ingestão para os elementos tóxicos, a dose de radiação à que o grupo de estudantes selecionadas esteve exposta pelo consumo de alimentos e comparar com os valores máximos recomendados pelos Órgãos de Saúde Pública.

Outra grande contribuição deste trabalho foi o de otimizar algumas condições experimentais para a dissolução dos diversos alimentos e dietas, que é uma tarefa difícil para todo químico analítico, uma vez que os vários grupos de alimentos analisados apresentam composições químicas diferentes e alguns têm alto teor de matéria orgânica como por exemplo, amido e açúcar. A importância da dissolução desses alimentos para a realização desse trabalho foi fundamental, pois possibilitou o emprego dos métodos radioquímicos e posterior determinação dos elementos de interesse. Deve-se ressaltar que, uma eficaz dissolução das amostras ricas em matéria orgânica permite a determinação de elementos traços para qualquer método de análise que será empregado posteriormente.

VI- Referências Bibliográficas

1. Al-MSRI, M.S.; HAMWI, A ; MIKHLALLATY, H. Radiochemical determination of lead-210 in environmental water samples using Cerenkov counting. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.,*** v. 219, n. 1. P. 73-75, 1997.

2. AMARAL, E.C.S.; CARVALHO, Z.L.; GODOY, J.M. Transfer of radio-226 and lead-210 to forage and milk in a Brazilian high natural radioactivity region. ***Radiat Prot. Dosimetry***, v.24, n.1/4, p.119-121, 1988.

3. ANAND, S.J.S.; RANGARAJAN, C.Studies on the activity ratios of polonium-210 to lead-210 their dry-deposition velocities at Bombay in India. ***J. Environ. Radioactivity***, v.11, p. 235-250, 1990.

4. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS ***Official methods of analysis.*** 15 ed. Arlington, AOAC, 1990.

5. BARBERÁ, R.; FARRÉ, R.; LOZANO, A Oral intake of cadmiun, lead, cobalt, chromium, nickel, copper, manganese and zinc in the spanish diet, estimated by a duplicate meal study. ***J. Micronutr. Analys.***,v.6, p. 47-57, 1989.

6. BEITEL, G. A; MOTT, S. ***Comparation of the radiological and chemical toxicity of lead.*** INEL – 95/00095, 1995.

7. CARVALHO, F. P. Polonium-210 in marine organisms: a wide range of natural radiation dose domains. ***Radiat Prot. Dosimetry,*** v. 24, n. ¼, p. 113-117, 1988.

8. CARVALHO, F. P. ^{210}Pb and ^{210} Po in sediments and suspended matter in the Tagus estuary, Portugal. Local enhancement of natural levels by wastes from phosphate ore processing industry, ***Sci. Total Environ.***, v.159, p. 201-214, 1995.

9. CASELLA, V.R.; BISHOP, C.T.; Glosby, A . A .; PHILLIPS, C. A . Anion exchange method for the sequential determination of uranium, thorium and lead-210 in coal and ash. ***Nucl. Meth. Environ. Sci.*** Sec., v.62, n. 1-2, p. 257-266, 1981.

10. CHEN, F.; COLE, P.; WEN, L.; MI, Z.; TRAPIDO, E. J. Estimates of trace elements intake in Chinese Farmers. ***J. Nutr.***, v. 124, n. 2, p. 196-201, 1994.

11. CHEN, J.; GAO, J. The chinese total diet study in 1990. Part II. Nutrients. ***J. AOAC Int.***, v. 76, n.6, p. 1206- 1213, 1993.

12. CINTRA, R.; COZZOLINO, S. M. F.; Inter. ***J. Food Sci. Nutri.***, v. 44, n. 167, 1993.

DIVISÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP

13. COMISSÃO NACIONAL DE ASSESSORAMENTO TOXICOLOGIA (CONAT), ***Ministério da Saúde,*** portaria n° 16 DINA/MS, 1990.

14. CONSELHO DO MERCADO COMUM, ***Normas Técnicas,*** Mercosul/MC/RES n° 102/94, 1996.

15. COOPER, M.B.; CLARKE, P.C.; ROBERTSON, W.; McPHARLIN, I.R.; JEFFREY, R.C. An investigation of radionuclide uptake into food crops grown in soils treated with bauxite mining residues. ***J. Radioanal. Chem***, v. 194, n. 2, p. 379-387, 1995.

16. CORDEIRO, M. B. C. ***Adequação alimentar e avaliação do estado nutricional em relação ao zinco em grupos de idosos institucionalizados.*** São Paulo: 1994. Dissertação (Mestrado) – Universidade de são Paulo.

17. COZZOLINO, S.M.F.; COLLI, C. Valor biológico da fonte protéica de uma dieta representativa do Estado de São Paulo. ***Rev. Bioquím. Univ. S. Paulo,*** v. 26, n.1, p. 65-72, 1990.

18. COZZOLINO, S.M.F.; Biodisponibilidade de Minerais. ***Revista de nutrição da Pucamp,*** v. 10, n. 2, p. 87-98, 1997.

19. CUADRADO, C; CARBAJAL, A; NÚÑEZ, A; TOLEDANO, G; MOREIRAS, O . Spanish Food Consumption Data to Estimate Heavy Metals and Trans Fatty Acid Intake. ***European J. Clin. Nutr.*** ,v.52, supl. 2, 1998.

20. CUNHA, I.I.L.; SANTOS A I.; SAITO, R.T. Análise de polônio-210 em amostras de peixes. Anais X ENFIR – ***III ENAN Joint Nuclear Conferences,*** Águas de Lindóia, 1995.

21. DABEKA, R.W.; MCKENKIE, A. D. Total diet of study of lead and cadmium in food composities: Preliminary investigations. ***J. AOAC Internat.*** , v. 75, n.3, p.386, 1992.

22. DANTAS, R. P.; COZZOLINO, S. M. F. Biodisponibilidade de zinco em dieta regional de São Paulo. ***Archiv. Latinoam. Nutr.*** , v. 40, n. 2, p. 221-230, 1990.

23. DAVIES, I.J.T. Medical significance of the essential biological metals, ***J. Radioanal. Chem***, v. 37, p. 39-64, 1977.

24. DEL MASTRO, N.L. Tecnologia da radiação na indústria químico-farmacêutica. ***Rer.Quim. Ind.***, n.699, p.20-22, 1995.

25. EAKINS, J.D.; MORRISON, R.T. A New procedure for the determination of lead-210 in lake and marine sediments. **J. Radioanal. Nucl. Chem.,** v. 138, n.1, p.5-15, 1978.

26. FÁVARO, D.I.T.; MAIHARA, V.A ; ARMELIN, M. J. [a]; VASCONCELLOS, M. B. A; COZZOLINO, S. M. Determination of as, Cd, Cr, Cu, V, Hg, sb and Se concentrations by radiochemical neutron activation analysis in different brazilian region diets. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.,*** v. 181, n.2, p. 385-394, 1994.

27. FISCHER, L.B. Microwave Dissolution of Geologic Material: Application to Isotope Dilution Analysis. ***Anal. Chim. Acta.,*** v. 58, p. 261-263, 1988.

28. FISENNE, I. M. & WELFORD, G. A natural uranium concentration in soft tissues and bone of New York city residents. **Health Phys.,** v. 50, p.739-46, 1986.

29. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FAO) / WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) ***Guidelines for the study of dietary intakes of chemical contaminants.*** Geneva: WHO Offset Publication, n. 87, 1985.

30. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FAO) / WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) ***Guidelines for agricultural countermeasures follwing na accidental release of radionuclides.*** Vienne, Internacional Atomic Energy Agency, n. 363, 1995.

31. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FAO) / WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) ***General standard for contaminats and toxins in foods,*** Vienne, Internacional Atomic Energy Agency, 1996.

32. GODOY, J.M.;MENDONÇA, A .H. SACHETT, I.A . Determinação de chumbo-210 e urânio-238 em amostra ambientais por medida direta usando espectometria gama de baixa energia. ***IRD-CNEN-NT-005/85***, 1985.

33. HOLTZMAN, R. B. The determination of lead-210 and polonium-210 in biological and environmental materials. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.,*** v.115, n.1, p. 59-70, 1987.

34. HAM, G. J.; EWERS, L. W.; CLAYTON, R. F. Improvements on lead-210 and polonium-210 determination in environmental materials. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.,*** v.226, n.1-2, p. 61-65,1997.

35. HAMILTON, F.T., SMITH, J.D.; Improved alpha energy resolution for the determination of polonium isotopes by alpha-spectrometry, ***Appl. Radiat. Isto***, v, 37, n.7, p. 628-630, 1988.

36. HARANGOZÓ; M. TÖLGYESSY. Radionuclide X-ray fluorescence determination of Cr, Fe, Cu, Zn and Pb in industrial wastewaters after preconcentration of detrmined elements. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.,*** v.220. n. 1, p. 89-90, 1997.

37. HATAYE, I.; SUGANUMA,H.; SHIMIZU, I. Manual separation of polonium-210, bismute-210 and lead-210 with solvent extraction using copper dithizonate-CCl_4 and dithizone- CCl_4 solutions. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.,*** v.148, n.1, p.101-105,1991.

38. HOU, X.; ZHANG, Y.; CHAI, C.; LIU, G.; WANG, K.; QIAN, Q. A study of six elements daily dietary of Chinese people. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.,*** v. 222, n.1-2, p.165-170, 1997.

39. INSTITUTO ADOLFO LUTZ ***Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz,*** 3 ed., v. 1, São Paulo, 1985.

40. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRÁFIA E ESTATÍSTICA (IBGE), ***Pesquisa de orçamento familiar,*** POF, 1996.

41. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) ***Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory.*** Vienna, 1990. (IAEA-TECDOC-564)

42. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) ***Sources of radioactivity in marine environmente and their relative contributions to overall dose assessment from marine radioatictivity*** **(MARDOS),** Viena, 1994. (IAEA-MEL-R2/94).

43. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP) ***Limits for intake of radionuclides by workers,*** ICRP Publication, n.30, Part. 1, 1980.

44. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP) ***Age-dependent doses to members of the public from intake of radionuclides: Part 2 ingestion dose coefficients,*** ICRP Publication, n.67, Part 2, 1993.

45. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP) ***Age-dependent doses to members of the public from intake of radionuclides: Part 5 compilation of ingestion and inhalation dose coefficients,*** ICRP Publication, n.72, part 5, 1996.

46. JASSIE, L. Digestão com aquecimento por microondas na preparação de amostras de alimentos. ***Superlab Instrumentação Analítica Ltda. /CEM Corporation.***

47. KHANDEKAR, R.N. Polonium-210 in Bombay diet. ***Health Phys.***, v.33,p. 149-150, 1977.

48. KINGSTON, H. M.; JASSIE, L.B. Introduction to microwave sample preparation. 2 edição. Ed. American Chemical Society, Washington, 1988.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR / SP

49. KRUG, F.J. ***I Worshop on Methods of Sample Decomposition.*** Piracicaba: 1996. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, CENA/USP.

50. LANDINSKAYA, L.A .;PARFENOV, Y.D.; POPOV, D.K; FEDOROVA, V. Lead-210 and polonium-210 content in air, water, foodstuffs, and the humam body. ***Arch. Environ. Health***, v. 27, p. 254- 258, 1973.

51. LIMA, V.T.; PENHA-FRANCA, E. Uptake of endogenous and exogenous radio-226 by vegetables from soils of a highly radioactive region. ***Radioat. Prot. Dosim.***, v. 24, n. ¼, p. 123-126, 1988.

52. LOUEKARI, R. Dietary habits and food contamination cause differences in heavy metal intake. ***Prog. Food Nutr. Sci.*** V.42, p. 77, 1998.

53. MAIAHARA, V. A. ***Avaliação do conteúdo de alguns elementos essenciais e tóxicos em dietas de crianças e idosos pelo método de análise por ativação com nêutrons***. São Paulo, 1996 (Tese de Doutorado) IPEN-USP.

54. MAHAN, L. K, ARLIN, M.T, Krause, ***Alimentos, Nutrição e Dietoterapia***, 8 edição, Ed. Rocca, 1995.

55. MANNAN. A .; WAHEED, S.; QURESHI, I.H. Concentration and distribution of toxic elements in rice and husk.; ***J. Radional. Nucl. Chem.***, v.140, n.1, p.91-102, 1990.

56. MING, Y.; BING, L. Determination of rare earth elements in human hair and wheat flour reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry with dry ashing and microwave digestion. ***At. Spectroc.,*** v. 53, p. 1447-1454, 1998.

57. MOMOSHIMA, N.; TAKASHIMA, Y.; KOIDE, M.; IMAIZUMI,Y.; HARADA, T. Simultaneous determination of bismute-210 and polonium-210 on pine needles by solvent extraction and liquid scintillation counting. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.,*** v. 177, n. 2, p. 219-228, 1994.

58. MOREIRA, S.R.D. ***Determinação de lead-210 em águas minerais da cidade da Águas da Prata.*** São Paulo: 1993. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

59. NATIONAL COUNCIL ON RADIATION PROTECTION AND MEASUREMENTS (NCRP). ***Characteristics of the uranium series.*** NCRP Report, n. 77

60. NATIONAL COUNCIL ON RADIATION PROTECTION AND MEASUREMENTS (NCRP). ***Exposure of the population in the United States and Canada from Natural Background Radiation.*** NCRP Report, n. 94

61. NATIONAL COUNCIL ON RADIATION PROTECTION AND MEASUREMENTS (NCRP). ***Dose to aquatic organisms.*** NCRP Report, n. 109.

62. NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NRC). ***Recommended dietary allowances (RDA).*** 10 ed., Washington, D.C: National Academy Press, 1989.

63. NETO, A .N. ***Determinação de chumbo-210 e polônio-210 em Águas Minerais Radioativas.*** São Paulo: 1996. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

64. NEVISSI, A .E. Measurement of lead-210, bismuth-210, and polonium-210 in environmental samples. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.,*** v. 148, n.1, p. 121-131, 1990.

65. PACER, R.A The role of Cherenkov and liquid scintillation counting in evaluating the anion-exchange separation of lead-210 – bismuth-210 – polonium-210. ***J. Radioanal. Chem.,*** v. 77, n.1, p.19 -28, 1983.

66. PARFENOV, Y.D. Polonium-210 in the environment and in the human organism. ***At. Energy Rev.***, v. 12, p. 75-143, 1974.

67. PEATTIE, M.E.; Reorganization of the British total diet study for monitoring food constituents from 1981, ***Fd. Chem. Toxic***, v. 21, n.1, p. 503-507, 1983.

68. PIMENTA, A S.; VITAL, B. R. Contaminação de pintores profissionais por metais pesados provenientes de tintas e vernizes. ***Química Nova,*** v. 4, p.17, 1994.

69. POVINEC, P.; Sources of radioactivity in the marine environment. Final Report. ***IAEA-TECDOC-838***, 1995.

70. SATO, R.T. ***Determinação de chumbo-210 e polônio-210 em amostras marinhas e aerossóis.*** São Paulo: 1996. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

71. SHUKLA, V.K.; MENON, M.R.; SATHE, A P.; HINGORANI, S.B. Natural and fallout radioactivity in milk and diet samples in bombay and population dose rate estimates. ***J. Environ. Radioac.***, v. 25, p. 229-237, 1994.

72. SMITH, J.D.; HAMILTON, T.F. Improved technique for recovery and measurement of polonium-210 from environmental materials. ***Anal. Chim. Acta***, v. 160, p.69-77, 1988.

73. SURES, B.; TARASCHEWSKI, H.; HAUG, C. Determination of trace metals (Cd, Pb) in fish by electrothermal atomic absorption spectrometry. ***Anal. Chim. Acta.,*** v. 311, p. 135-139, 1995.

74. RIHS, S; CONDOMINES, M.; FOUILLAC, C. U- and Th-series radionuclides in CO_2 -rich geothermal systems in the French Massif Central. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.,*** v. 226, n. 1-2, p. 149-157, 1997.

75. TAKIZAWA, Y.; ZHAO,L.; YAMAMOTO , M; ABE,T.; UENO, K. Determination of lead-210 and polonium-210 in human tissues of Japanese. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.***, v. 138, n.1, p 145-152, 1990.

76. UNDERWOOD, E. ***Trace elements in human and animal nutrition.*** New York, N.Y.: Academic Press, 1977.

77. UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR) ***Sources and effects of ionizing radiation***. United Nations Report, New York, USA, 1977.

78. UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR) ***Sources and effects of ionizing radiation***. United Nations Report, New York, USA, 1982.

79. UNITED STATES NUCLEAR REGULATORY COMMISSION (USNRC) ***Radiological effluent and environmental monitoring at uranium mills.*** April, (REGULATORY GUIDE 4.14), 1980.

80. UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR) ***Sources, effects and risk of ionizing radiation.*** United Nations Report, New York, USA, 1988.

81. UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR) ***Ionizing radiation: Sources and biological effects,*** United Nations, New York, UNSCEAR, 1990.

82. UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR) ***Sources and effects of ionizing radiation***. United Nations Report, New York, USA, 1993.

83. WATSON, A .P. Polonium-210 and Lead- 210 in food and tobacco products: transfer parameters and normal esposure and dose. ***Nucl. Saf.***, v. 26, n.2, p. 179-191, 1985.

84. WOITTIEZ, J.R.W.; Tangonan, M.D.C. Determination of Cd, Mo, Cr and Co in Biological Materials by RNAA, ***J. Radional. Nucl. Chem***, v. 158, n. 2, p. 313-321, 1992.

85. WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) ***Food and agriculture organization,*** United Nations: Codex Alimentarius Commission, 1984 CAC/Vol. XVII-ed.1.

86. WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) ***General standard for contaminants and toxins in foods.*** The Netherlands: Codex Alimentarius Commission, Dec. 1994. (CX/FAC 95/12).

87. WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) ***Food and agriculture organization,*** United Nations: Codex Alimentarius Commission, Nov.1995 (CX/FAC 96/17).

88. YAMAMOTO, M.; YAMAUCHI, Y.; KAWAMURA, H.; KOMURA, K.; UENO, K. Measurements of lead-210 and polonium-210 in Japanese human hair. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.***, v. 157, n.1, p. 37-45, 1992.

89. YAMAMOTO, M.; ABE, T.; KUWABARA, J.; KOMURA, K.; UENO, K.; TAKIZAWA, Y. Polonium-210 and lead-210 in marine organisms: intake level for Japanese. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.***, v. 178, n.1, p. 81-90,1994.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP

Apêndice 1

As análises foram efetuadas pelas alunas Veridiana Braga Bittencourt e Gabriella Saitta Chioccota, orientadas pela Prof.ª Silvia Cozzolino. Projeto de colaboração entre IPEN – USP. Projeto FAPESP 97/ 11294-0.

Tabela 1 – Composição Centesimal das Dietas (*)

Participante	Coleta	Peso Kg	IMC*	% Lipídeos	% Proteínas	% Carboidratos	Kcal
1	1	58,2	19,48	14	15	62	1391
	2			20	14	59	1160
2	1	58	20,80	15	22	56	1915
	2			21	26	40	2012
3	1	59	20,90	14	15	60	1171
	2			10	26	42	870
4 (**)	1	72	27,10	33	16	51	1829
5	1	58	20,90	15	17	57	1187
	2			16	21	54	2162
6	1	50	19,47	14	13	63	537
	2			15	12	57	1386

(*) resultados expressos por (g/100g dieta seca a 60°C);
(**) a coleta de dieta da participante número 4 refere-se a coleta da dois dias;
IMC = índice de massa corpórea (IMC = peso/altura^2)

Apêndice 2

Este apêndice apresenta o Consumo Alimentar Domiciliar per capita anual (Kg) realizado pelo Instituto de Geografia e Estatística, no período de 1995-1996., que investigou os hábitos de consumo das famílias. A tabela 1 apresentada a seguir, refere-se aos hábitos de consumo, na região metropolitana de São Paulo, para famílias com uma classe de renda familiar de 20 salários mínimos.

COMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP "PEL

Consumo alimentar domiciliar per capita anual (Quilograma) Região Metropolitana = São Paulo Classes de recebimento mensal familiar = Total Ano = 1996	
Grupos e subgrupos de produtos	
Cereais e leguminosas	33,607
Cereais	25,845
Leguminosas	7,762
Hortaliças	28,067
Hortaliças folhosas e florais	3,213
Hortaliças frutosas	10,647
Hortaliças tuberosas e outras	14,207
Frutas	44,581
Frutas de clima tropical	36,098
Frutas de clima temperado	8,483
Côcos, castanhas e nozes	0,246
Côcos	0,209
Castanhas e nozes	0,037
Farinhas, féculas e massas	8,966
Farinhas	3,376
Féculas	1,584
Massas	4,006
Panificados	26,609
Pães	23,021
Bolos	0,405
Biscoitos, roscas, etc	3,183
Carnes	30,713
Carnes bovinas de primeira	12,734
Carnes bovinas de segunda	9,473
Carnes bovinas outras	0,837
Carnes suínas com osso e sem osso	1,302
Carnes suínas outras	3,703
Carnes de outros animais	2,664
Vísceras	0,817
Vísceras bovinas	0,733
Vísceras suínas	0,084
Outras vísceras	0,000
Pescados	2,486
Pescados de água salgada	2,446
Pescados de água doce	0,040

Aves e ovos	20,805
Aves	16,597
Ovos	4,208
Laticínios	77,363
Leite e creme de leite	72,782
Queijos e requeijão	2,760
Outros laticínios	1,821
Açúcares e produtos de confeitaria	16,777
Açúcares	14,406
Doces e derivados	1,624
Outros açucares e produtos de confeitaria	0,747
Sais e condimentos	4,949
Sais	2,159
Condimentos	2,789
Óleos e gorduras	7,968
Óleos	6,892
Gorduras	1,077
Bebidas e infusões	36,849
Bebidas alcoólicas	7,996
Bebidas não alcoólicas	26,625
Cafés	2,150
Chás	0,078
Outros produtos(grupo)	5,500
Outros produtos(subgrupo)	5,500

Fonte: IBGE - Pesquisa de Orçamentos Familiares