

Determinação de Cd, Cr e Pb no leite e na alimentação bovina do Brasil

Determination of Cd, Cr and Pb in milk and in cattle feed in Brazil

RIALA6/1566

Ana Caroline Schuck GOMES¹, Cleber Antonio LINDINO^{1*}, Affonso Celso GONÇALVES Jr², Gilmar Divino GOMES²

*Endereço para correspondência: ¹Laboratório de Estudos em Química Analítica Limpa. Departamento de Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Rua da Faculdade, 645, Jardim Santa Maria, CEP 85903-000, Toledo, PR, Brasil. Fone: 45 3379-7074. E-mail: cleberlindino@yahoo.com.br

²Laboratório de Química Agrícola e Ambiental, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Marechal Candido Rondon

Recebido: 19.04.2013 - Aceito para publicação: 20.08.2013

RESUMO

A contaminação do leite é uma das maiores preocupações sanitárias em função de seu grande consumo pela população, e pela enorme extensão do país, o que limita a fiscalização adequada. Apesar de estudos científicos indicarem contaminação do leite com elementos traço tóxicos, não há qualquer estratégia do Estado para detecção e prevenção destes componentes no leite. O presente trabalho investigou a ocorrência de chumbo, cádmio e cromo em amostras de leite *in natura* e em leite processado e com o propósito de identificar possíveis fontes de contaminação. No leite *in natura* e no leite processado houve evidência de contaminação por estes elementos traço, muitas vezes em níveis acima do permitido pela legislação brasileira. A mais provável fonte de contaminação foi o sal mineral utilizado na alimentação bovina.

Palavras-chave. elementos traço tóxicos, alimentação bovina, contaminação, leite.

ABSTRACT

The contamination of milk is one of the major health concerns because it is largely consumed by population, and the huge extension of the country limits the adequate inspection of this product. Although scientific studies have indicated the occurrence of milk contamination with toxic trace elements, no government policy for the detection and prevention of these components has been available. This study aimed at investigating the occurrence of lead, cadmium and chromium in samples of raw milk and processed milk in an attempt to identify the possible sources of contamination. Both the *in natura* raw milk and the processed milk evidenced the contamination with these toxic trace elements, and usually at levels above those permitted by Brazilian legislation. The most probable contamination source was the mineral salt employed for feeding cattle.

Keywords. toxic trace elements, cattle feeding, contamination, milk.

INTRODUÇÃO

O leite é definido como um produto da secreção mamária de mamíferos e é um alimento amplamente consumido principalmente por crianças e, por isso, deve apresentar qualidade para assegurar a saúde da coletividade¹. De acordo com o Regulamento de Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal – RIISPOA – denomina-se leite o produto oriundo da ordenha completa, ininterrupta, em condições de higiene, de vacas sadias, bem alimentadas e descansadas². O leite de outros animais deve denominar-se segundo a espécie de que proceda. Este Regulamento também dispõe sobre características de qualidade deste leite e foi parcialmente modificado por seis vezes ao longo dos anos, havendo a necessidade de alteração mais completa devido à sua desatualização, de acordo com documento de revisão em trâmite na Câmara Federal dos Deputados³.

O Plano Nacional de Melhoria da Qualidade do Leite foi uma iniciativa do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, que teve como missão a melhoria das condições sanitárias deste produto. A versão definitiva das novas normas de produção leiteira foi publicada na Instrução Normativa nº 51 – IN 51/2002, que determinou novos regulamentos técnicos para a produção, identidade e qualidade dos leites tipos A, B, C, cru refrigerado, pasteurizado, além de regulamentar a coleta de leite cru refrigerado e seu transporte a granel até as indústrias⁴. Os requisitos de qualidade do leite foram estabelecidos, destacando-se o índice de acidez, a densidade, índice de gordura e testes microbiológicos para detectar contaminação. Além destes, também são necessários testes para detecção de mastite, contaminação de coliformes fecais e presença de antibióticos para a determinação da qualidade do leite *in natura*⁵.

Entretanto, o gerenciamento e a comunicação do risco no país têm se baseado muito mais nas consequências advindas da não adequação a exigências internacionais do que propriamente na proteção à saúde da população brasileira⁶.

Contudo, apesar de toda esta legislação, verifica-se que não há uma regulamentação para metais pesados tóxicos que podem ser inseridos na cadeia do leite podendo provocar efeitos danosos a quem o consome, seja em curto, seja em longo prazos.

A expressão “metal pesado” aplica-se aos elementos químicos que têm massa específica maior que 5 g.cm⁻³ ou que possuem número atômico maior que 20⁷. Contudo, Duffus⁸ coloca que é mais adequada a

expressão “elementos traço” para caracterizar metais em pequenas concentrações no ambiente e nos seres vivos.

Os elementos traço constituem uma classe na qual muitos são tóxicos para os seres vivos como o Mercúrio (Hg), o Chumbo (Pb), o Cádmio (Cd) e o Arsênio (As) e que apresentam riscos ambientais devido ao seu uso intenso, disseminação e toxicidade. Outros elementos traço como Manganês (Mn), Zinco (Zn), Cromo (Cr) e Cobalto (Co), que são essenciais em algumas rotas metabólicas, produzem efeitos tóxicos em concentrações mais elevadas^{9,10}.

A contaminação de elementos traço tóxicos nos seres humanos podem ocorrer por diferentes maneiras, com a ingestão de alimentos e a respiração sendo os principais veículos. Os alimentos podem ser contaminados diretamente na fonte de sua produção, durante seu transporte ou armazenamento ou durante sua manipulação¹¹.

Em 1972, o “Joint Expert Committee on Food Additives” estabeleceu como ingestão semanal tolerada provisória (ISTP) de chumbo o valor de 50 µg.kg⁻¹ de massa corpórea para adultos e 25 µg.kg⁻¹ de massa corpórea para crianças; em 1993, adotou para todas as faixas etárias a ISTP de 25 µg.kg⁻¹ de massa corpórea. No caso do cádmio, em 1988, foi estabelecido o valor de 7 µg.kg⁻¹ de massa corpórea, para a ingestão semanal provisória tolerada, que foi ratificado em 1993¹².

As regulamentações para contaminantes inorgânicos passíveis de investigação e controle no caso do leite são 0,05 mg.kg⁻¹ para o Pb¹³. O Decreto 55871/1965 estabelece os limites máximos tolerados¹⁴ de Cd de 1 mg.L⁻¹ e de Cr de 0,10 mg.L⁻¹. Na Comunidade Europeia admite-se no leite o valor máximo de 0,02 mg.kg⁻¹ para o Pb¹⁵.

O cromo (III) tem sido considerado um microelemento essencial em baixas concentrações, pois evidências mostraram que ele se liga à insulina, responsável pelo transporte de glicose e aminoácidos para o interior das células, resultando em uma melhor regulação dos índices de glicose e utilização máxima do potencial energético¹⁶. O Cromo (VI), resultado da oxidação do cromo (III) em determinadas condições de pH, apresenta facilidade de permeação na membrana celular e, sendo um agente oxidante, pode alterar a constituição das células, inclusive material genético, sendo considerado mutagênico¹⁷.

A principal contaminação por elementos traço tóxicos no leite *in natura* pode ter como fonte os insumos contaminados. Ao ingerir, mesmo que em pequenas quantidades, a rota dos elementos traço tóxicos pode seguir duas direções principais: acumular na carcaça do animal (gordura, ossos, fibras) ou serem eliminados nos dejetos,

havendo aí a possibilidade de contaminação direta do meio ambiente, como meios aquáticos e solos, que introduzem estes elementos em um novo ciclo de contaminação.

Normalmente, a contaminação na alimentação destes animais se dá por rações e suplementos de baixa qualidade ou contaminação por fontes antropogênicas (industriais, por exemplo) próximas ao local de criação.

Cromo tem sido utilizado com micronutriente para o crescimento de animais (carboaminofosfoquelato de cromo), apesar de controvérsia sobre sua efetividade, e cromo, chumbo e cádmio têm sido encontrados como contaminantes em fertilizantes⁷, que comprometem a cadeia alimentar, encontrados em suplementos animais.

Além disso, a presença de Cr e Cd podem ser provenientes de desgastes de equipamentos de processamento de leite. Portanto, estudos para detectar e rastrear estas fontes de contaminações são extremamente importantes para a saúde pública.

Gonçalves et al¹⁸ encontraram em amostras de leite provenientes do estado de Goiás valores médios de 0,238 mg.kg⁻¹ de Pb (excedendo o máximo permitido por lei) e de 0,0482 mg.kg⁻¹ de Cd, com grande amplitude de resultados, mas sendo possível indicar as diferentes contaminações em diferentes mesorregiões.

Em um trabalho em que se analisou leite *in natura* em áreas industrializadas e não industrializadas, detectou-se Pb nas amostras de leite na área industrializada e diferenças significativas (P<0,05) não foram verificadas entre épocas de amostragem (verão e inverno)¹⁹. As concentrações médias e máximas de Pb obtidas na área industrializada foram inferiores ao valor de referência para animais criados em áreas livres de contaminação pelo metal, que é de 0,02 µg.mL⁻¹. Amostras de leite coletadas pelos autores em animais mantidos em áreas contaminadas alcançaram teores de Pb de 1,6 a 1,9 µg.mL⁻¹. Nas amostras estudadas não se detectou o Cd.

Estudos realizados na década de 1980 constataram que a ingestão de 500 mg de chumbo por dia ocasionou um aumento nos níveis de chumbo no leite em média de 0,06 mg.L⁻¹ de Pb. Já a ingestão diária de 40 mg de cádmio não acarretou elevação nos níveis desse metal no leite²⁰.

A extensão de uma contaminação pode ser difícil de ser mensurada, mas é possível inferir sobre sua gravidade. Estudos desenvolvidos recentemente encontraram cádmio no colostro de mães em 58 amostras avaliadas, com valores que oscilavam entre 0,13 e 2904 µg.L⁻¹ de Cd. Os autores não conseguiram explicar a fonte da contaminação, uma vez que as mães estudadas não trabalhavam no comércio

ou em indústrias, nem moravam próximas a metalúrgicas ou fundições²¹. Importante ressaltar a informação de que 51 delas (87,9 %) não fumavam, pois o cigarro é uma fonte de cádmio²².

Em relação aos hábitos alimentares, não havia relato de consumo rotineiro de vinho ou bebida destilada e de peixes. O consumo era restrito para arroz, feijão, carne, aves, legumes cultivados localmente, leite pasteurizado, manteiga, café e pão, presente no cardápio normal dos brasileiros.

Okada et al²³ constataram a contaminação do leite *in natura* e pasteurizado comercializado na região do Vale do Paraíba com o intuito de avaliar o impacto da indústria de lingotes de chumbo instalada na região. Outros pesquisadores promoveram estudos sobre contaminação de elementos traço tóxicos em leite bovino, humano e de cabras²⁴⁻²⁸.

No Brasil, tem-se realizado alguns estudos sobre o tema^{16,17,19,28-30}. Contudo, as pesquisas no Brasil envolvendo a contaminação no leite animal ou humano por elementos traço tóxicos representam apenas 0,95 % na base ISI considerando as palavras-chave “milk and metals”, porcentagem aproximada encontrada também na base Scopus. Na base Scielo somente quatro artigos foram identificados com o tema. Portanto, maiores pesquisas contribuirão com estes estudos.

No caso destes elementos, em particular o Pb, as principais fontes para animais são os insumos utilizados em sua alimentação, sejam industrializados ou alimentos *in natura*³¹. Os autores afirmam que blocos salinos para suplementação mineral são uma das principais fontes de entrada de Pb para a contaminação dos bovinos nos estados do Mato Grosso do Sul e Paraná. Os componentes utilizados para a suplementação de fósforo (P) em rações suínas podem ter Pb como contaminante, com valores variando entre 10,0 e 48,5 mg.kg⁻¹.

Estes trabalhos tiveram por objetivo avaliar a contaminação por Pb, Cr e Cd, em leite *in natura* e leite pasteurizado comercializado na região do Município de Marechal Cândido Rondon – PR, avaliando também as possíveis fontes de contaminação, provenientes da alimentação animal e do processamento do leite pasteurizado.

MATERIAL E MÉTODOS

Todos os reagentes químicos utilizados foram de pureza de grau para análise. A água utilizada para o preparo de soluções padrão ou diluições de amostras foi destilada e purificada por osmose reversa (ADAMO, resistência da água de 5 Mohms.cm⁻¹ a 25 °C).

As amostras de leite bovino *in natura* foram coletadas em sete localidades produtoras (nomeadas como P1, P2, P3, P4, P5, P6 e P7) localizadas nas redondezas do município de Marechal Cândido Rondon, Paraná, e, para cada produtor, foram realizadas três coletas a cada 15 dias durante o período de julho de 2011 a agosto de 2012, sendo que em cada coleta três amostras foram utilizadas para os estudos, perfazendo um total de 63 amostras.

As amostras de leite foram colhidas nos tanques de resfriamento e armazenamento dos produtores e colocadas em frascos secos, limpos e devidamente tampados, e mantidas em refrigeração ($T < 10\text{ }^{\circ}\text{C}$) até a análise.

As amostras de leite pasteurizado foram adquiridas em comércio localizado no município de Marechal Cândido Rondon, Paraná, no período entre setembro de 2012 e março de 2013, sendo que em cada coleta três marcas (indicadas neste texto como M1, M2 e M3), com três amostras, foram utilizadas para os estudos, em um total de 33 amostras.

Em seguida, processaram-se e analisaram-se as amostras de leite *in natura* e leite processado, utilizando a técnica analítica de espectrofotometria de absorção atômica com chama (equipamento GBC modelo 932), com as seguintes descrições de comprimento de onda, corrente da lâmpada e slit, respectivamente: Cd a 228,8 nm, 3,0 mA e 0,5 nm; Pb a 217,0 nm, 5,0 mA e 1,0 nm; Cr a 357,9 nm, 6,0 mA e 0,2 nm. A digestão³² foi realizada com solução nitroperclórica, diluição em balões volumétricos calibrados. Para a calibração utilizou-se padrões de 1003 mg.L⁻¹, 1005 mg.L⁻¹ e 1000 mg.L⁻¹ de Cd, Cr e Pb, respectivamente, da marca Specscol®. Os resultados da calibração indicaram desvio padrão (DP) de 4,0, 4,0 e 6,0 mg.L⁻¹; coeficiente de variação (CV %) de 0,399, 0,398 e 0,600 % e limite de quantificação (LQ) de 0,005, 0,010 e 0,010 mg.L⁻¹, respectivamente para Cd, Cr e Pb. As faixas de concentração utilizadas foram para o Cd de 0,2 a 1,8 mg.L⁻¹, para o Pb de 0,5 a 10,0 mg.L⁻¹ e para o Cr de 0,5 a 10,0 mg.L⁻¹. A recuperação nas amostras apresentou resultados entre 93 e 104 % para o Pb, 92 e 105 % para o Cd e 90 a 105 % para o Cr. As amostras foram analisadas em triplicata e calculou-se a média, o DP e o CV % das concentrações de chumbo, cádmio e cromo encontradas.

Também foram realizadas determinações de pH, acidez Dornic e condutividade elétrica no leite *in natura* com os mesmos cuidados de coleta e transporte das amostras. O pH foi determinado por meio de um pH metro LABMETER PHS-3B, calibrado com tampões pH 7,0 ($\pm 0,05$) e pH 4,0 ($\pm 0,02$) e a condutividade elétrica foi determinada por um condutímetro de bancada LUTRON CD-4303, calibrado com solução padrão KCl 146,9 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($\pm 0,5\%$). Já a acidez

foi determinada por meio do método de Dornic⁵. Dos resultados, calculou-se a média, o DP e o CV %.

Para a avaliação das fontes de contaminação foram coletadas três amostras da água (1, 2, 3), do sal mineral (1, 2, 3), da ração (1, 2, 3) e da silagem (1, 2, 3) utilizadas pelos produtores que forneceram as amostras de leite, as quais serviam de alimentação para os bovinos. Para comparação, também foram coletadas três amostras de cada um dos alimentos da nutrição bovina (forrageira, sal mineral, farelo de milho e de soja, milho, cana e a água) utilizadas na alimentação do gado bovino pertencente ao Colégio Agrícola de Toledo/PR, para comparação. Amostras de cinco marcas de sal mineral (1, 2, 3, 4, 5) adquiridas no comércio local também foram analisadas e os resultados apresentados representam a média dos resultados em triplicata. As amostras foram acondicionadas em recipientes de plástico transparente, previamente identificados, com 100 gramas de cada tipo de amostra. Todas as amostras sólidas foram pesadas e digeridas em solução nitroperclórica³³ diluídas adequadamente em balões volumétricos calibrados a 25 °C e as medidas de determinação de elementos traço foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica, modalidade chama. As amostras de água foram previamente acidificadas com HCl 1 mol.L⁻¹ (Merck).

Os elementos traço tóxicos foram determinados também em três amostras de marcas nacionais e em uma marca de proveniência chinesa de soda cáustica utilizadas na limpeza dos equipamentos de processamento de leite pasteurizado. As amostras foram diluídas em água purificada e acidificadas com solução HCl 1 mol.L⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a média, DP e CV % dos resultados de nove amostras para a concentração dos elementos traço tóxicos determinados nas amostras de leite *in natura* para cada produtor avaliado.

Os resultados mostram a presença de Pb, Cd e Cr no leite *in natura* em todas as amostras dos produtores P1 e P2, sendo que os valores máximos de chumbo permitidos pela legislação foram excedidos em todas as amostras, menos para o produtor P3. Para as amostras P1, P2 e P3 os valores obtidos estão acima do LQ, mas abaixo dos limites estabelecidos na legislação. Para os produtores P4 a P7 o elemento traço Cd está abaixo do limite de quantificação (0,005 mg.L⁻¹). O Cr excedeu o limite máximo tolerável nos produtores P4 e P7.

Para o leite *in natura*, os valores encontrados para pH (valor médio de 6,67 \pm 0,06) e acidez Dornic (valor

Tabela 1. Concentração de Pb, Cd e Cr, em mg.L⁻¹, nas amostras de leite *in natura*

| | Chumbo | Cádmio | Cromo |
|------------|----------------------|---------------|----------------------|
| Produtor 1 | | | |
| Média | 0,260 ± 0,018 | 0,038 ± 0,004 | 0,031 ± 0,009 |
| CV (%) | 6,89 | 10,53 | 29,03 |
| Produtor 2 | | | |
| Média | 0,239 ± 0,010 | 0,032 ± 0,004 | 0,007 ± 0,003 |
| CV (%) | 4,40 | 12,50 | 42,86 |
| Produtor 3 | | | |
| Média | 0,034 ± 0,004 | 0,022 ± 0,003 | nq |
| CV (%) | 11,76 | 13,64 | - |
| Produtor 4 | | | |
| Média | 0,467 ± 0,306 | nq | 0,156 ± 0,059 |
| CV (%) | 65,46 | nq | 38,21 |
| Produtor 5 | | | |
| Média | 0,083 ± 0,029 | nq | nq |
| CV (%) | 34,69 | nq | nq |
| Produtor 6 | | | |
| Média | 0,083 ± 0,029 | nq | 0,067 ± 0,029 |
| CV (%) | 34,69 | nq | 43,33 |
| Produtor 7 | | | |
| Média | 0,100 | nq | 1,667 ± 0,577 |
| CV (%) | - | nq | 34,64 |

nq = abaixo do limite de quantificação

médio de 16,0 ± 0,5 °D) estão de acordo com valores aceitos². O valor da condutividade elétrica (valor médio de 5,7 ± 0,6 mS.cm⁻¹) está acima dos valores de referência aceitos³⁴. Estes parâmetros não serão úteis para se detectar contaminação com elementos traço tóxicos, pois, alteração do pH e acidez e o valor de condutividade elétrica no leite acima de valores de referência não são apropriados para indicar contaminação destes elementos estudados.

Para investigar as possíveis fontes de contaminação no leite analisaram-se amostras da alimentação animal utilizadas pelos produtores estudados. Não foram detectados elementos traço tóxicos nas amostras de água, silagem e ração, de acordo com os limites de quantificação do método. Os resultados para amostras de três marcas de sal mineral utilizadas pelos produtores podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2. Teores de chumbo, cádmio e cromo no sal mineral utilizado pelos produtores dos leites *in natura* amostrados

| | mg.kg ⁻¹ | | |
|---------------|---------------------|-------------|--------------|
| | Chumbo | Cádmio | Cromo |
| Sal Mineral 1 | 54,67 ± 2,50 | 5,33 ± 1,00 | 14,33 ± 3,50 |
| Sal Mineral 2 | 52,33 ± 2,88 | 9,00 ± 2,12 | 46,33 ± 6,36 |
| Sal Mineral 3 | 8,33 ± 2,12 | 5,00 ± 1,00 | nq |

nq = abaixo do limite de quantificação

Os teores de elementos traço tóxicos encontrados no sal mineral foram muito elevados, sendo que os teores de Pb e Cr para as marcas 1 e 2 excederam o limite máximo aceitável pelo National Research Council de 30 mg.kg⁻¹ e 1,0 mg.kg⁻¹, respectivamente³⁵. Os teores de Cd foram excedidos em todas as amostras (limite de 1,0 mg.kg⁻¹) Isto indica que o sal mineral pode ser uma fonte considerável de contaminação do leite *in natura*. Para amostras de sal comum, determinou-se o valor médio de 4 mg.kg⁻¹ de cádmio.

Para a confirmação de resultados de contaminação em sal mineral e sal comum, cinco novas amostras foram coletadas de outras marcas disponíveis no comércio, diferentes das utilizadas pelos produtores da Tabela 3 e os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Os teores dos elementos traço tóxicos excederam os valores preconizados pelo National Research Council em todas as amostras de sal mineral, sendo menor em sal comum, mas ainda assim elevado. Esta contaminação foi também observada em sal mineral comercializado em Mato Grosso do Sul, e os autores detectaram níveis de chumbo acima do limite máximo em quase 60 % das amostras³⁶.

De acordo com os autores, a maior suspeita de contaminação recai sobre as fontes de fósforo utilizadas na preparação do sal mineral, pois esta representa o maior custo, induzindo os produtores a buscarem fontes mais baratas. Há a possibilidade de o chumbo estar agregado nas fontes de fósforo naturais ou ao ácido fosfórico importado. A utilização de fontes de origem suspeita ou resíduos industriais deve ser considerada.

Tabela 3. Resultados das amostras de sal mineral disponíveis no comércio utilizadas como suplemento na alimentação animal (mg.kg⁻¹)

| | Chumbo | Cádmio | Cromo |
|---------------|---------------|---------------|----------------|
| Sal mineral 1 | | | |
| Média | 84,0 ± 4,36 | 6,667 ± 1,155 | 28,667 ± 1,155 |
| CV (%) | 5,19 | 10,82 | 4,03 |
| Sal mineral 2 | | | |
| Média | 66,67 ± 4,04 | 5,333 ± 0,577 | 49,33 ± 1,155 |
| CV (%) | 6,06 | 10,82 | 2,34 |
| Sal mineral 3 | | | |
| Média | 64,5 ± 4,23 | 5,000 | 25,33 ± 1,155 |
| CV (%) | 6,56 | 0,000 | 4,56 |
| Sal mineral 4 | | | |
| Média | 64,0 ± 1,0 | 5,667 ± 0,577 | 37,33 ± 1,155 |
| CV (%) | 1,56 | 10,19 | 3,09 |
| Sal mineral 5 | | | |
| Média | 68,33 ± 1,155 | 6,333 ± 0,577 | 51,33 ± 2,08 |
| CV (%) | 1,69 | 9,116 | 4,05 |
| Sal comum | | | |
| Média | 22,0 ± 2,0 | 2,667 ± 1,155 | 1,667 ± 1,155 |
| CV (%) | 9,09 | 43,31 | 69,27 |

Contaminação de sal mineral por chumbo também foi verificada em amostras comercializadas em São Paulo e Paraná, em cerca de 30 % dos produtos analisados³⁷.

Os resultados indicam que o sal mineral, utilizado na alimentação bovina, pode ser uma fonte considerável de contaminação do leite *in natura*. Também indicam deficiência ou inexistência de controle de qualidade no processo de fabricação. A possibilidade de adulteração também não está descartada.

Deve-se ressaltar que o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, por meio de sua Instrução Normativa nº 12, de 11 de outubro de 2002, determina a classificação, composição e o registro de suplementos minerais para bovinos, estabelecendo níveis mínimos de garantia de macro e micronutrientes, omitindo-se completamente sobre o controle de contaminantes inorgânicos e orgânicos³⁸.

Nas amostras de alimentação animal coletadas no Colégio Agrícola de Toledo, para comparação, detectou-se a presença de chumbo nas amostras de silagem, milho, cana e sal mineralizado e, neste último, os teores encontrados oscilaram entre 39,0 e 54,0 mg.kg⁻¹. Para silagem (pastagem) encontrou-se valores entre 5,0 a 22,0 mg.kg⁻¹, dependendo da área amostrada, indicando contaminações pontuais. O elemento traço Cd foi detectado somente nas amostras de sal mineralizado, com valor médio de 7,5 ± 0,7 mg.kg⁻¹. O elemento traço Cr foi detectado em todas as amostras com teores entre 0,1 a 25 mg.kg⁻¹, com destaque para uma amostra de silagem com teor de 67,0 mg.kg⁻¹.

No caso de forrageiras, coletadas em diferentes áreas, há a presença de contaminação de Cr e de Pb, esta última podendo provir de contaminação externa. Não foram determinados os elementos traço tóxicos na água utilizada pelos animais que estão abaixo do limite de quantificação.

Um estudo interessante na literatura foi a avaliação da fitodisponibilidade de Cd, Pb, e Cr, em cultivo de soja, tratado com fertilizantes comerciais encontrando-se concentrações na parte aérea das plantas de 0,267 mg.kg⁻¹, 5,67 mg.kg⁻¹ e 4,33 mg.kg⁻¹ para Cd, Pb e Cr, respectivamente⁷. A aplicação de fertilizantes com micronutrientes mostrou uma efetiva disponibilização de Cd, Pb e Cr para as plantas de soja. O aumento da dosagem das aplicações dos fertilizantes e dos sais contendo os elementos traço tóxicos aumentou a concentração dos metais nas plantas, em todos os casos.

Na adubação podem ser empregados três insumos que podem conter Cd: adubos fosfatados, os esterco e lodo de esgoto. O uso indiscriminado de adubos

fosfatados, possíveis fontes de elementos traço tóxicos quando provenientes de fontes não seguras, é uma das causas principais de contaminação de alimentos, entre eles os insumos utilizados nas rações, gerando a possível contaminação no leite.

A Tabela 4 apresenta os resultados da concentração dos elementos traço tóxicos determinados nas amostras de leite pasteurizado estudadas, bem como o DP e o CV de tais amostras. O metal Cromo não foi detectado em nenhuma das amostras de acordo com a metodologia adotada.

Os resultados mostram que há contaminação no leite pasteurizado com elementos traço tóxicos Cádmi e Chumbo em todas as amostras das três marcas avaliadas, cuja ingestão contínua pode acarretar danos ao organismo humano em longo prazo, mesmo que os teores estejam abaixo do máximo permitido pela legislação. Ressalta-se que crianças são mais suscetíveis à contaminação pela quantidade ingerida ou pela razão massa corporal/ingestão diária.

A variabilidade observada no CV nas amostras indica contaminação por várias fontes, já que a metodologia de determinação por espectrofotometria atômica tem desvios padrão relativos menores que 1 %.

Tabela 4. Teores médios de cádmio e chumbo, em mg.L⁻¹, nas amostras de leite pasteurizado

| | Cd | Pb | Cr |
|---------|---------------|---------------|---------------|
| Marca 1 | | | |
| Média | 0,020 ± 0,005 | 0,306 ± 0,100 | nq |
| CV (%) | 25,0 | 32,68 | - |
| Marca 2 | | | |
| Média | 0,017 ± 0,008 | 0,257 ± 0,087 | 0,002 ± 0,002 |
| CV (%) | 47,06 | 33,85 | 100,0 |
| Marca 3 | | | |
| Média | 0,016 ± 0,007 | 0,279 ± 0,109 | 0,002 ± 0,003 |
| CV (%) | 43,75 | 39,07 | 150,0 |

nq = abaixo do limite de quantificação

A análise por variância indicou que não há diferença estatisticamente significativa entre as marcas de leite processado para o elemento traço Cd e para o Pb. Também foi possível observar que o DP dentro das amostras foi maior do que o DP entre as amostras, para todos os elementos traço estudados. Estes dois resultados indicam que não há contaminação pontual em uma marca específica, sendo mais ampla e originária da contaminação nas fontes produtoras. Para o Cr, devido ao fato de que em 44,87 % das amostras o teor encontrado foi abaixo do limite de quantificação não se realizou a análise por variância.

A contaminação de elementos traço tóxicos no leite pasteurizado pode ter origem no desgaste ou na corrosão

dos equipamentos utilizados, normalmente constituídos por aço inoxidável (AISI 304 ou AISI 316) e que apresentam revestimentos ou peças como parafusos e soldas passíveis de corrosão e contaminação dos alimentos³⁹.

Outra importante fonte de contaminação no leite pasteurizado pode ser a soda cáustica (hidróxido de sódio) utilizada na limpeza dos tanques da indústria de laticínios, cujos traços podem permanecer no recipiente se houver um controle de processo ineficaz. Os resultados para amostras de soda cáustica de três marcas diferentes (H1, H2 e H3) e de uma amostra do mercado chinês (CH) analisadas estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Teores de Cd, Pb e Cr na soda cáustica, em mg.kg⁻¹

| Amostra | Cd | Pb | Cr |
|---------|-------------|---------------|--------------|
| H1 | 6,15 (8,01) | 54,65 (1,10) | 19,50 (2,78) |
| H2 | 5,85 (8,56) | 46,45 (1,34) | 16,85 (2,56) |
| H3 | 4,55 (9,20) | 35,55 (1,39) | 16,15 (2,50) |
| CH | 7,33 (7,88) | 127,67 (1,20) | 1,67 (34,57) |

O valor entre parênteses refere-se a CV %

Na Tabela 5 é possível verificar a presença de elementos traço tóxicos na soda cáustica utilizada na lavagem dos tanques, ressaltando-se que os teores de Cd e Pb são mais elevados (valor médio superior em 32,8 % e 80,3 %, respectivamente) nas amostras provenientes do mercado chinês, normalmente comercializada com custo menor.

A legislação brasileira estabelece que o hidróxido de sódio não é permitido para uso em leite, por induzir e mascarar as boas práticas de fabricação⁴⁰. Contudo, é utilizado na limpeza dos equipamentos de processamento e, neste caso, não deve possuir contaminantes em sua composição que possam ser introduzidos no alimento em quantidades que ultrapassem os limites estabelecidos pelo Food Chemical Codex¹².

A presença de substâncias alcalinas no leite pode ser oriunda de fraude intencional, quando se utiliza de substâncias alcalinas para conservar o leite, mas também pode ocorrer devido a falhas no momento da higienização e da sanitização na obtenção do leite ou dentro dos laticínios que utilizam soluções alcalinas na limpeza de equipamentos, utensílios ou mesmo da própria estrutura física para remoção de gordura do leite que possa ficar aderida.

Assim, os dados apresentados neste trabalho mostram que é possível que traços de hidróxido de sódio contendo chumbo contaminem o leite processado, um problema de saúde pública que ainda não foi devidamente explorado.

Um cálculo simples pode ser feito para estimar a quantidade máxima de leite que pode ser ingerida por uma criança de 25 kg (condições normais, em torno de seis anos). Com base em uma média de 0,281 g.L⁻¹ de chumbo no leite processado, uma criança só poderia ingerir 318 mL de leite ao dia, de acordo com o preconizado, para não exceder os limites. Contudo, deve-se ressaltar a característica acumulativa do chumbo no organismo. Para o Cd, na média das concentrações determinadas, o intervalo é maior, podendo-se ingerir até um litro por dia, fazendo-se novamente a ressalva do caráter acumulativo e carcinogênico do Cd. Também é importante destacar que crianças com menores massas terão tolerância menor a estes contaminantes.

Para os seres humanos, a ingestão de Pb e Cd podem alterar o metabolismo interno pois ambos são antagonistas do Ca e do Zn. No caso do cálcio, pode haver substituição deste elemento na estrutura óssea por Pb, acarretando problemas de crescimento em crianças e fragilidade nos ossos.

CONCLUSÃO

Há evidências de contaminação no leite *in natura* e processado por Pb, Cd e Cr, com valores que excedem o preconizado pela legislação vigente. O sal mineral utilizado na alimentação bovina é a principal fonte de contaminação na produção, podendo haver contaminação do leite processado devido à soda cáustica utilizada no processo de limpeza de tanques. Uma política pública de monitoramento da contaminação do leite por estes elementos traço e principalmente nos alimentos de nutrição animal se faz necessário.

REFERÊNCIAS

1. Silver HK, Kempe CH, Bruyn HB. Manual de Pediatria; 10ª ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan; 1975.
2. Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Decreto nº 30.691, de 29 de março de 1952. Aprova o novo regulamento da inspeção industrial e sanitária de produtos de origem animal. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 07 jul 1952.
3. Brasil. Câmara dos Deputados. regulamento da inspeção industrial e sanitária de produtos de origem animal – RIISPOA. Nota Técnica. [Acesso 2013 out. 23]. disponível em [http://www2.camara.leg.br/documentos-e-pesquisa/publicacoes/estnottec/tema2/2011_18455.pdf].
4. Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 51. Aprova os regulamentos técnicos, identidade e qualidade do Leite tipo A, do Leite tipo B, do Leite tipo C, do Leite Pasteurizado e do Leite Cru Refrigerado e o Regulamento Técnico da Coleta de Leite Cru Refrigerado e seu transporte a granel. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 20 set 2002. Seção 1, p.13.

5. Tronco VM. Manual para inspeção da qualidade do leite. 2ª edição. Santa Maria: Editora da UFSM, 2003.
6. Spisso BF, Nóbrega AW, Marques MAS. Resíduos e contaminantes químicos em alimentos de origem animal no Brasil: histórico, legislação e atuação da vigilância sanitária e demais sistemas regulatórios. *Ciênc. Saúde Coletiva*.2009;14(6):2091-106.
7. Gonçalves Jr AC, Luchese EB, Lenzi E. Evaluation of phytoavailability of the cadmium, lead and chromium in soybean cultivated in the latossolo vermelho escuro, treated with commercial fertilizers. *Quím Nova*.2000;23(2):173-7.
8. Duffus JH. Heavy Metals: a meaningless term? *Pure and Applied Chemistry*. IUPAC – Tech Rep. 2002;74(5):793-807.
9. Gonçalves Jr AC, Selzein C, Nacke H. Uso de biomassa seca e aguapé (*Eichornia crassipes*) visando à remoção de metais pesados tóxicos de soluções contaminadas. *Acta Scient Technol*. 2009;31(1):103-8.
10. Baird C, Cann M. Química Ambiental. 4ª edição, Porto Alegre: Editora Bookman; 2011.
11. Calabrese EJ, Canada AT, Sacco C. Trace Elements and Public Health. *Ann Rev Publ Health*.1985; 6:131-46.
12. FAO/WHO. Joint Expert Committee on Food Additives, 41ª, Geneva, 1993. Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants. Geneva, WHO/IPCS, 1993. (WHO Food Additives Series, 3).
13. Brasil. Ministério da Saúde. Portaria nº 685, 27 de agosto de 1998. Aprova o regulamento técnico: “Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos” e seu Anexo: “Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos”.Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 28 ago 1998, nº 165-E, Seção 1, p.28-29.
14. Brasil. Ministério de Saúde. Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 09 abr 1965. Seção 1, p.3612-22.
15. EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Regulation 1881/2006. [Acesso 2013 Jan 09] Disponível em [http://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/metals.htm].
16. Montemor CH, Marçal WS. Desempenho de bovinos da raça nelore suplementados com cromo orgânico. *Semina*.2009; 30(3):701-8.
17. Melked A, Langard S. Incidence of cancer among welders and other workers in a Norwegian shipyard. *Scand J Work Environ Health*.1989;15:387-94.
18. Gonçalves JR, Mesquita AJ, Gonçalves RM. Determinação de metais pesados em leite integral bovino pasteurizado no estado de Goiás. *Ciênc Anim Bras*. 2008; 9(2): 365-74.
19. Souza MV, Vianna MWS, Zandim BM, Fernandes RBA, Fontes MPF. Metais pesados em amostras biológicas de bovinos. *Ciênc Rural*.2009;39(6):1774-81.
20. Sharma RP, Street JC, Shupe JL, Bourcier DR. Accumulation and depletion of cadmium and lead in tissues and milk of lactating cows fed small amounts of these metals. *J Dairy Sci*.1982; 65:972-9.
21. Nascimento LFC, Izário Filho HJ, Pereira ML, Baccan N. Cadmium quantification in Brazilian mother's colostrums: a regional study. *Rev Bras Saúde Mater Infant*. 2005;5(2):193-8.
22. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB. Ficha de Informação Toxicológica. 2012. [Acesso 2013 feb 01] Disponível em [http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cadmio.pdf].
23. Okada IA, Sakuma AM, Maio, FD, Dovidauskas S, Zenebon O. Avaliação dos níveis de chumbo e cádmio em leite em decorrência de contaminação ambiental na região do Vale do Paraíba, sudeste do Brasil. *Rev Saúde Pública*. 1997;31(2):140-3.
24. Gonzalez-Montana JR, Senis E, Gutierrez A, Prieto F. Cadmium and lead in bovine milk in the mining area of the Caudal River (Spain). *Environm Monit Assess*.2012;184(7):4029-34.
25. Temiz H, Soylu A. Heavy metal concentrations in raw milk collected from different regions of Samsun, Turkey. *Int J Dairy Techn*. 2012;65(4):516-22.
26. Krol J, Litwinczuk Z, Brodziak A, Kedzierska-Matysek M. Content of selected essential and potentially toxic trace elements in milk of cows maintained in eastern Poland. *J Elementol*. 2012;17(4):597-608.
27. Rahimi E. Lead and cadmium concentrations in goat, cow, sheep, and buffalo milks from different regions of Iran. *Food Chem*.2013;136(2):389-91.
28. Antakli S, Sarkis N, Hajar AA. Determination of Cd, Pb and Ni in Syrian Cow Milk by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Asian J Chemist*. 2013;25(2):1063-8.
29. Soares VA, Kus MMM, Peixoto ALC, Carrocci JS, Salazar RFS, Izario Filho HJ. Determination of nutritional and toxic elements in pasteurized bovine milk from Vale do Paraíba region (Brazil). *Food Control*. 2010;21(1):45-9.
30. de Castro CSP, Arruda AF, Cunha LR, Souza JR, Braga JWB, Dorea JG. Toxic Metals (Pb and Cd) and Their Respective Antagonists (Ca and Zn) in Infant Formulas and milk marketed in Brasília, Brazil. *Int J Environm Res Publ Health*. 2010;7(11): 4062-77.
31. Marçal WS, Gaste L, do Nascimento MR, Oliveira HS. Teores de chumbo em suplementos minerais comercializados no estado de Mato Grosso de Sul. *Ciênc Rural*. 2003; 33(4):775-8.
32. Instituto Adolfo Lutz (São Paulo - Brasil). Métodos físico-químicos para análise de alimentos: normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 4ª ed. 1ª ed. digital. Capítulo XXIII. Minerais e Contaminantes Inorgânicos. 4ª edição, 2008.
33. Association of Official Analytical Chemist - AOAC. Official Methods of Analysis. 18ª edição. Maryland, 2005.
34. González, F. H. D. Composição Bioquímica do Leite e Hormônios da Lactação. In: Uso do leite para monitorar a nutrição e o metabolismo de vacas leiteiras. Porto Alegre: Gráfica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.
35. National Research Council. Subcommittee on mineral toxicity in animals. Washington DC: National Academy Science; 1980.
36. Marçal WS, Gaste L, Liboni M, Pardo PE, do Nascimento MR, Hisasi CS. Concentration of lead in mineral salt mixtures used as supplements in cattle food. *Exp Toxic Pathol*. 2001;53:7-9.
37. Marçal WS, Pardo PE, Nascimento MRL, Fortes MS. Inorganic lead concentration in mineral salt commercial mixtures for beef cattle in São Paulo State, Brazil. *Arq Inst Biol*. 2005; 72(3): 339-41.
38. Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa nº 12, de 30 de novembro de 2004. Aprova o regulamento técnico sobre fixação de parâmetros e das características mínimas dos suplementos destinados a bovinos. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 30 nov 2004. Seção 1, nº 231, p.4-7
39. Teles PCS. Materiais para equipamentos de processo. Rio de Janeiro: Interciência; 2000.
40. Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Informe Técnico nº 33, de 25 de outubro de 2007. Hidróxido de Sódio (soda cáustica) – INS 524. Disponível em [http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/33_251007.htm]. [Acesso 2013 set 09].