

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JUCELAINE POLETTI

**QUANTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO
EM ARROZ**

Porto Alegre, junho de 2012.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JUCELAINE POLETTI

**QUANTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO
EM ARROZ**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de conclusão de curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Profa. Dra. Dirce Pozebon
Orientadora

Porto Alegre, junho de 2012.

Agradeço à minha orientadora, Profa. Dra. Dirce Pozebon, pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa, pela orientação e pelo aprendizado. A todos os colegas do laboratório D217, em especial ao Marcus V. B. Fraga e ao Marcelo A. C. Marcelo, pela ajuda nas importantes etapas deste trabalho bem como pela amizade, incentivo e apoio. À minha família, pela compreensão nos momentos em que estive ausente, pela confiança e ajuda sempre que preciso. Ao meu namorado e meus amigos que estiveram sempre presentes, que me ajudaram sempre que precisei e souberam me entender nos momentos ruins. Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e à FAPERGS pelo apoio financeiro.

*“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais volta ao seu tamanho original”*

Albert Einstein

RESUMO

O arroz é um alimento básico para milhões de pessoas em todo o mundo. Seu cultivo é realizado, principalmente na forma irrigada, cujo meio de crescimento das plantas favorece a absorção de elementos presentes no solo e na água de irrigação. Deste modo, além de ser um importante alimento, o arroz pode ser uma fonte de contaminantes. Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo desenvolver uma metodologia analítica para quantificação de elementos-traço em arroz, além de comparar os diferentes tipos quanto às concentrações de diversos elementos, incluindo As, Pb e Cd que são controlados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Foram analisadas amostras de diferentes cultivares (agulhinha, branco e cateto), de diferentes processamentos (polido, integral, parboilizado) e de diferentes formas de cultivo (orgânico, biodinâmico e convencional), adquiridas em supermercado e/ou feiras livres. As amostras foram moídas em moinho criogênico, peneiradas em malha de 0,08 mm e decompostas para a determinação de As, Cd, Pb, Tl, Sn, Sb, Li, Co, Cu, Mn, Se e Zn por ICP-MS (espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado); Cr, Ni e Mo por ICP OES (espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado); e As por HG-AAS (geração de hidretos-espectrometria de absorção atômica) e HG-ICP OES (geração de hidretos-espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado). Para a determinação do elemento As, foram também preparadas suspensões das amostras para posterior determinação do elemento por HG-AAS. Este método de preparo mostrou-se mais eficiente que a decomposição com ácido. As concentrações de As, Cd e Pb encontradas estão de acordo com a legislação do MAPA. Concentrações relativamente baixas de Tl, Sn, Sb, Li e Ni foram encontradas em todas as amostras analisadas. Os elementos As, Cd, Pb, Zn, Mn e Cu foram encontrados em maiores concentrações no arroz integral, sugerindo a prevalência desses elementos no farelo do arroz. Enquanto isso, no arroz parboilizado foram encontradas as menores concentrações de Pb, Mo, Cr, Se e Co.

Palavras-chave: Arroz. Elementos-traço. HG. ICP-MS. ICP OES.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do princípio de emissão atômica.

Figura 2 – Esquema de sistema de geração química de vapor.

Figura 3 – Esquema de uma tocha e plasma acoplado indutivamente. Adaptada de Skoog et al. (2006).

Figura 4 – Representação esquemática dos processos que ocorrem em uma amostra num ICP (PETRY, 2005).

Figura 5 - Esquema de um espectrômetro de ICP-MS.

Figura 6 - Concentração de As encontrada nas amostras de arroz digeridas, determinada mediante as diferentes técnicas; barras não mostradas referem-se a As abaixo do LD.

Figura 7 - Concentração de As encontrada nas amostras de arroz digeridas ou em forma de suspensão, ambas analisadas por HG-AAS; barras não mostradas referem-se a As abaixo do LD.

Figura 8 - Concentrações de Cd e Pb encontradas nas amostras de arroz analisadas; barras não mostradas referem-se a teores abaixo do LD.

Figura 9 - Concentrações de Zn e Mn encontradas nas amostras de arroz analisadas.

Figura 10 - Concentrações de Cu, Mo e Cr encontradas nas amostras de arroz analisadas.

Figura 11 - Concentrações de Se e Co encontradas nas amostras de arroz analisadas; barras não mostradas referem-se a teores abaixo do LD.

LISTA DE ABREVIACÕES

AAS - Espectrometria de Absorção Atômica

FAO - *Food and Agriculture Organization of the United Nations*

HG-AAS - Geração de Hidretos-Espectrometria de Absorção Atômica

HG-ICP OES - Geração de Hidretos-Espectrometria de Emissão ptica com Plasma Indutivamente Acoplado

IARC - *International Agency for Research on Cancer*

ICP - Plasma Indutivamente Acoplado

ICP-MS - Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

ICP OES - Espectrometria de Emissão ptica com Plasma Indutivamente Acoplado

LD - Limite de Detecção

LQ - Limite de Quantificação

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

PTFE - politetrafluoretileno

PP - polipropileno

WHO - *World Health Organization*

SUMÁRIO

1	Introdução.....	8
2	Revisão Bibliográfica.....	8
2.1	Arroz.....	8
2.2	Contaminantes Inorgânicos.....	11
2.2.1	Elementos micronutrientes ou de baixa toxicidade.....	11
2.2.2	Elementos tóxicos.....	14
2.3	Quantificação de metais e metalóides.....	16
2.3.1	Geração química de vapor.....	17
2.3.2	Técnicas com plasma indutivamente acoplado.....	18
3	Materiais e métodos.....	22
3.1	Materiais e reagentes.....	22
3.2	Limpeza do material.....	22
3.3	Amostras.....	23
3.4	Preparo das amostras.....	23
3.4.1	Digestão.....	23
3.4.2	Suspensão.....	24
3.5	Instrumentação.....	24
4	Resultados e discussão.....	25
4.1	Arsênio.....	26
4.2	Cádmio e Chumbo.....	27
4.3	Níquel, Tálcio, Lítio, Estanho e Antimônio.....	28
4.4	Micronutrientes.....	28
5	Conclusões.....	30
6	Referências Bibliográficas.....	31
	Apêndices.....	34

1 INTRODUÇÃO

Os cereais são umas das principais fontes de alimento para o ser humano em todo o mundo. Fazem parte da base da alimentação de milhares de pessoas. O arroz é o segundo cereal mais produzido e mais consumido no mundo. É originário do sudeste da Ásia e até hoje a produção e consumo tem maior concentração nessa região.

A produção de arroz, em sua grande maioria, é realizada de forma irrigada, método que favorece a absorção de metais e outros elementos pela planta. Desta forma, o arroz, além de ser fonte de proteínas, carboidratos e vitaminas, pode conter elementos considerados tóxicos. Portanto é muito importante o monitoramento do teor de determinados elementos tóxicos no arroz. Alguns metais são micronutrientes para o ser humano e para as plantas. A deficiência dos mesmos é maléfica, bem como seu excesso. Outros elementos são extremamente tóxicos em pequenas quantidades por não serem necessários para a vida; ao invés disso, são elementos que atuam de forma negativa no organismo, provocando diversos tipos de doenças e efeitos adversos.

Uma técnica relativamente barata para a quantificação de elementos químicos é a espectrometria de absorção atômica (AAS). No entanto, a sensibilidade é ruim para metaloides como As, que pode ser melhorada mediante o uso da geração de hidretos (HG) associada a AAS (HG-AAS). A espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES), apesar de ser considerada mais cara que a AAS apresenta a vantagem de ser multielementar e mais sensível. A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) apresenta melhor sensibilidade que ICP OES e é também multielementar. No entanto, é mais susceptível a interferências de matriz, mais cara e mais complexa.

Neste contexto, o objetivo deste estudo foi desenvolver e aplicar uma metodologia de determinação de elementos-traço, a maioria deles considerados tóxicos (As, Cd, Pb, Tl, Sn, Sb, Ni e Li), bem como avaliar a presença de elementos micronutrientes (Co, Cu, Mn, Se, Zn, Cr e Mo) em arroz oriundo de diferentes processos de beneficiamento, diferentes variedades e diferentes formas de cultivo. Além disso, verificar se as concentrações de elementos controlados (As, Cd e Pb) no arroz pelo Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) estão abaixo do valor máximo permitido.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ARROZ

O arroz (*Oryza sativa* L.) é originário da Ásia, onde muitas culturas apresentam evidências e registros arqueológicos de seu cultivo provenientes aproximadamente dos anos

7000 a 5000 a.c.. O cultivo do arroz aprimorou-se e difundiu-se para os outros continentes, e hoje desempenha um importante papel no aspecto econômico e social além de ser um dos principais alimentos de subsistência humana.

Dados da FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*) estimam que a safra mundial de 2011 foi de, aproximadamente, 720 milhões de toneladas de arroz em casca, valor que superou em 2,5% a safra de 2010, nos quase 160 milhões de hectares plantados (FAO, 2012). Os maiores produtores de arroz são os países do sudeste asiático: China, Índia, Indonésia, Bangladesh, Vietnã, Mianmar. Ganham destaque ainda, o Brasil e os Estados Unidos da América, que ocupam respectivamente, o 9º e 10º lugar no ranking dos maiores países produtores de arroz de 2010. Além de maior produtor, a Ásia é o continente que mais consome arroz no mundo. Dados do ano de 2007 indicam que a média de consumo mundial de arroz é de 79,4 kg/pessoa/ano. Enquanto que na Ásia esta média é de 116,8 kg/pessoa/ano, no Brasil é de 49,8 kg/pessoa/ano (FAO, 2010).

No Brasil, houve redução da produção de arroz nos últimos anos, devido às adversidades climáticas. A produção de arroz concentra-se principalmente na região Sul, a qual é responsável por cerca de 70% do total. A produção é proveniente de dois sistemas de cultivo do arroz: o ecossistema de várzeas, irrigado por inundação controlada e o de terras altas (sequeiro), englobando o arroz produzido sem irrigação (água para a cultura do arroz totalmente dependente da precipitação pluvial) e o arroz com irrigação suplementar por aspersão. A orizicultura irrigada é responsável por cerca de 70% da produção nacional de arroz, sendo considerada um estabilizador da safra, uma vez que não é tão dependente das condições climáticas como no caso dos cultivos em terras altas. Do arroz irrigado produzido no Brasil, 70% é cultivado na região Sul (SC e RS). O arroz cultivado em terras altas concentra-se na região Centro-Oeste (principalmente no Mato Grosso) (BANDEIRA; QUINCOZES, 2005).

No Rio Grande do Sul, na safra de arroz 2011/2012 foram colhidos em torno de 7,8 milhões de toneladas de arroz em cerca de 1 milhão de hectares plantados. Inferior a safra do ano anterior, tanto em quantidade colhida como em área cultivada, a do corrente ano tende a estabilizar melhor o preço do cereal (IRGA, 2012).

O arroz é uma importante fonte de proteínas, carboidratos e nutrientes. O grão de arroz *in natura* apresenta a casca, o farelo e o endosperma. O farelo é a parte mais nutritiva por conter o gérmen do grão, rico em proteínas e lipídeos, no entanto, corresponde apenas a cerca de 2% do grão. A casca é cerca de 20% da massa total do grão de arroz e em geral é retirada

para o consumo do grão. O endosperma é a maior parte do grão e é rico em amido, mas contém também proteínas (WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; ÁVILA, L.A., 2008).

O grão geralmente não é consumido *in natura*. Este passa por processos de beneficiamento, resultando em diferentes tipos de arroz – os mais comuns são o arroz integral, o parboilizado e o polido ou branco, sendo este último o mais consumido no Brasil e no mundo.

O processamento do arroz inicia com uma pré-limpeza e secagem, pois o grão deve ter no máximo 13% de umidade para ser descascado. Depois do descascamento o grão passa por um brunidor para retirada do farelo e em seguida passa pelo polimento, que o torna branco e opaco. Então é realizada uma seleção, para eliminação de grãos que não foram bem processados ou que tenham se quebrado no processo de beneficiamento. Este processo de beneficiamento é aplicado tanto para a obtenção do arroz polido quanto para o arroz integral. A grande diferença é que a brunição é bem mais branda para o beneficiamento do arroz integral, que fica com uma parte do farelo e do gérmen, enquanto que o arroz polido não contém estas partes.

Para o beneficiamento do arroz parboilizado, o arroz é submetido a um processamento hidrotérmico, além do descrito para o arroz polido. A primeira etapa do processamento hidrotérmico é o encharcamento, ou aguação, que tem por objetivo obter um certo grau de intumescimento do grão, através da absorção de água pelo mesmo. Após esta etapa espera-se que o grão tenha de 30 a 32% de umidade. Então, o grão é submetido ao processo de gelatinização que consiste no aquecimento do grão intumescido sob pressão de vapor, para a mudança na estrutura do amido. Quando o arroz é formado, os grânulos de amido organizam-se em estruturas cristalinas e ao sofrer o tratamento hidrotérmico que caracteriza a parboilização, ocorre à transformação da estrutura do amido, de cristalina para amorfa, de forma irreversível. Este procedimento reduz as quebras e perdas no processo de descascamento e polimento e também é responsável por uma maior fixação dos nutrientes que são levados ao grão com a água. Antes de seguir o processo de descascamento, estes grãos passam por uma secagem, pois estão com cerca de 30% de umidade - para o processo de descascamento é preciso que a umidade seja no máximo 13% (NITZKE; BIEDRZYCKI, 2012).

A classificação do arroz é feita analisando-se duas características: o tamanho dos grãos (classe) e a qualidade dos grãos (tipo). Entre as classes temos o arroz longo fino, longo, médio, curto e misturado, enquanto que os tipos são 1, 2, 3, 4 e 5.

O cultivo de arroz orgânico é crescente e são cultivos que não fazem o uso de produtos químicos sintéticos, tais como fertilizantes, pesticidas e sementes geneticamente modificadas, aderindo aos princípios da agricultura sustentável e ao princípio de respeito à natureza. Além do cultivo orgânico, existe o biodinâmico, que além de todos os princípios do orgânico, envolve também o cultivo da terra orientado pelo calendário astronômico e fases da lua. E para comprovar que o produto segue estes tipos de produção é preciso a certificação, que envolve uma série de normas reguladoras destes cultivos (DULLEY, 2003).

2.2 CONTAMINANTES INORGÂNICOS

A cultura do arroz irrigado apresenta para as plantas e solo condições anaeróbicas, que juntamente com excesso de água acarretam uma maior mobilidade de metais e metaloides no meio, podendo levar a um acúmulo destes na planta e nos grãos. Deste modo o arroz está sujeito a contaminações por elementos oriundos de solos contaminados, água subterrânea da irrigação contaminada e uso de pesticidas e fertilizantes (BATISTA et al., 2011)

Alguns metais e metaloides são ditos essenciais para organismos vivos, uma vez que necessitam de pequenas quantidades para vida. São chamados micronutrientes e compreendem, por exemplo: Co, Cu, Cr, Mn, Mo, Se e Zn. Assim como a deficiência destes elementos pode ser maléfica, o excesso também pode ser altamente tóxico a saúde humana. Já As, Cd, Ni, Pb, Tl, Sn e Sb são elementos que não são naturalmente encontrados nos organismos vivos e que também não desempenham nenhuma função nutricional ou bioquímica. Desta forma, em qualquer concentração, estes são considerados prejudiciais à saúde, podendo ser altamente tóxicos. Aspectos importantes sobre toxicologia e importância dos elementos determinados neste trabalho estão descritas a seguir.

2.2.1 Elementos micronutrientes ou de baixa toxicidade

2.2.1.1 Cobalto

É um elemento essencial ao ser humano na forma da vitamina B12. Portanto, é mais comum ocorrerem problemas devido a sua deficiência no organismo, do que pela toxicidade. O Co não se acumula no organismo e é rapidamente excretado na urina. Em indústrias é possível que haja exposição dos trabalhadores ao Co por inalação, que pode ocasionar asma, alveolite fibrosante e até mesmo câncer de pulmão, em locais em que a exposição ao Co se dá em presença de partículas de carbeto de tungstênio. A exposição ao Co pode prejudicar o sistema hematopoiético, a glândula tireóide, e, possivelmente, o sistema reprodutivo (LISON, 2007).

2.2.1.2 Cobre

O Cu é uma parte vital de muitas enzimas e isso faz com que seja um elemento essencial para os organismos vivos. No entanto, em altas concentrações o Cu é muito tóxico, causando distúrbios gastrointestinais, danos no fígado e nos rins (ELLINGSEN, D.G.; HORN, N.; AASETH, J., 2007). Foi verificado o aumento na concentração de Cu nos grãos de arroz, conforme o aumento do teor de Cu no solo, indicando o potencial de absorção do elemento pelo cereal (XU et al., 2006).

2.2.1.3 Cromo

O Cr pode apresentar diferentes estados de oxidação e entre os mais comuns citam-se o Cr(VI) e o Cr(III). Enquanto que o Cr(VI) é extremamente tóxico, o Cr(III) é tido como essencial ao organismo humano, por estar associado ao metabolismo da glicose. A exposição ao Cr(VI) pode acarretar reações alérgicas na pele (úlceras ou ulcerações na mucosa do septo nasal), podendo ser desenvolvido câncer de pele. A longa exposição por inalação pode levar a carcinomas no aparelho respiratório. Compostos de Cr(VI) são classificados pela IARC (*International Agency for Research on Cancer*) no grupo 1: carcinogênicos humanos, sendo que estes compostos induzem mutações, aberrações cromossômicas e danos no DNA (LANGÅRD; COSTA, 2007). Na China, foi verificado que com o aumento da concentração total de Cr no solo, ocorre um aumento na concentração deste elemento nos grãos de arroz (ZENG et al., 2008).

2.2.1.4 Manganês

O Mn é considerado essencial aos animais e humanos, pois atua na mineralização dos ossos, no metabolismo de proteínas, na regulação metabólica, entre outras funções, sendo um elemento muito importante para o desenvolvimento pré-natal e neonatal. O Mn não é tóxico em baixas concentrações. No entanto, em altas concentrações é neurotóxico e pode causar mutações, mas não é carcinogênico. Para plantas também é um importante micronutriente que atua no processo da fotossíntese (ŠARIĆ; LUCCHINI, 2007).

2.2.1.5 Molibdênio

O Mo é um dos constituintes de enzimas, o que o torna essencial. As enzimas apresentam o cofator de molibdênio que é um complexo organometálico. A dose diária de Mo recomendada, de forma a não causar danos pelo excesso ou pela deficiência é de 75 a 250 µg. O mínimo requerido é 25 µg/dia para um homem jovem. Assim como o Mn, o Mo é um dos

elementos químicos menos tóxicos, sendo raros os casos de contaminação ou de intoxicação por Mo, embora alguns casos de pneumoconiose tenham sido reportados em trabalhadores expostos a locais contaminados com Mo (TURNLUND; FRIBERG, 2007).

2.2.1.6 Selênio

O Se é um componente natural de diversas enzimas e, portanto, fundamental para diversos processos metabólicos dos seres vivos. A ingestão diária recomendada para suprir as perdas naturais do corpo humano é de 50-70 μg . Em altas concentrações o Se é tóxico. A concentração natural de Se no sangue é de aproximadamente 0,03 a 0,11 $\mu\text{g mL}^{-1}$, sendo que os efeitos tóxicos aparecem quando esta concentração varia de 0,2 a 7,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$, ou acima. O principal efeito danoso ocorre no sistema nervoso central, mas também podem aparecer no fígado e pulmões. Enquanto o sulfeto de selênio é considerado um potencial carcinogênico, alguns compostos de Se são usados para prevenir o desenvolvimento de câncer. A deficiência deste elemento no organismo pode induzir doenças cardíacas, hipotireoidismo e enfraquecimento do sistema imunológico (HÖGBERG; ALEXANDER, 2007). Cereais são as principais fontes de Se para milhares de pessoas. Um estudo mostrou que a concentração média de Se no arroz é de 95 ng g^{-1} , de um total de 1092 amostras provenientes de diferentes países (WILLIAMS et al., 2009).

2.2.1.7 Zinco

O Zn está presente em cerca de 300 enzimas. A quantidade diária de Zn necessária para um adulto é de 2 a 3 mg. A maior parte das doenças relacionadas ao Zn é devido a sua deficiência, que causa efeitos teratogênicos, aborto, prematuridade, retardo de crescimento e desenvolvimento, baixa imunidade, dermatite, baixa capacidade de trabalho físico, efeitos neuropsicológicos, e outras anormalidades (SANDSTEAD; AU, 2007).

2.2.1.8 Lítio

O Li exerce baixa toxicidade sobre seres vivos. Não são reportados efeitos de deficiência de Li, no entanto uma baixa ingestão do metal está associada a distúrbios comportamentais. Em altas concentrações provoca disfunções renais e respiratórias. O Li é absorvido pelas plantas, não há evidências que é um composto necessário, mas estimula o crescimento das plantas (ARAL; VECCHIO-SADUS, 2008).

2.2.2 Elementos tóxicos

2.2.2.1 Arsênio

O As é encontrado na forma inorgânica, como As(III) e As(V), ou na forma orgânica, como ácido metil arsênico, ácido dimetilarsênio, ácido trimetilarsênio e arsenobetaína. As formas inorgânicas são mais tóxicas que as orgânicas, sendo o As(III) a forma mais tóxica deste elemento. Em geral, o As inorgânico induz a lesões na pele, como dermatoses e até cancro da pele, além de ser teratogênico e cancerígeno. A exposição crônica ao As danifica o sistema nervoso e circulatório. O As é usado como inseticida e fungicida, podendo ser acumulado em plantas (FOWLER et al., 2007). O As é considerado uma substância do grupo 1: carcinogênica humana, conforme classificação da IARC.

Existe o registro de contaminações de arroz por As no sudeste da Ásia, através da contaminação da água subterrânea da irrigação: no arroz irrigado de Bangladesh (MEHARG; RAHMAN, 2003; WILLIAMS et al., 2006), no arroz comercializado na China (ZHU et al., 2008) e no arroz em grãos e cozido do leste da Índia (ROYCHOWDHURY, 2008).

No Brasil, o MAPA estabelece o limite máximo de As em arroz e seus derivados, exceto óleo, de $0,3 \mu\text{g g}^{-1}$. A FAO/WHO (*World Health Organization*) estabelece o limite máximo de consumo diário de $2,1 \mu\text{g}$ de As por kg de peso corporal.

2.2.2.2 Cádmio

A ingestão de Cd produz efeitos gastrointestinais agudos, com sintomas de diarreia e vômito. A inalação de Cd pode levar a pneumonia química grave. A longa exposição a este metal pode levar a doença pulmonar obstrutiva crônica e disfunção tubular renal. Pela IARC, o Cd é uma substância do grupo 1: carcinogênica humana. O acúmulo de Cd em alguns tecidos humanos, como músculos, rins e fígado, geralmente ocorre com um longo tempo de vida, em média de 10 a 30 anos (NORDBERG et al., 2007).

No Japão, na década de 1950, ocorreram vários casos da doença de Itai-itai, que é um distúrbio do metabolismo do cálcio levando a osteoporose e osteomalácia. O responsável por esta doença era contaminação por Cd. Existe o registro recente de que o arroz integral do Japão, proveniente de locais não contaminados, apresenta concentrações entre $0,01$ a $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$, e em média de $0,06 \mu\text{g g}^{-1}$, e nos locais contaminados as concentrações ficam entre $0,1$ e $4,2 \mu\text{g g}^{-1}$ (NORDBERG et al., 2007). Na China, foi verificado que com o aumento da concentração total de Cd no solo, ocorre um aumento na concentração deste elemento nos grãos de arroz (ZENG et al., 2008).

O MAPA estabelece um limite máximo de Cd em arroz e seus derivados, exceto óleo, de $0,4 \mu\text{g g}^{-1}$. A FAO/WHO estabelece como limite máximo o consumo diário de $0,1 \mu\text{g}$ de Cd por kg de peso corporal.

2.2.2.3 Chumbo

Geralmente, o Pb é encontrado na forma inorgânica, no entanto, existem também as formas orgânicas do elemento: tetrametil chumbo ou tetraetil chumbo, que geralmente estão presentes no petróleo. Os compostos organochumbo são facilmente absorvidos pela pele e por inalação e a exposição prolongada ao Pb leva a encefalopatia. Os efeitos tóxicos do Pb podem ocorrer nos sistemas nervosos central e periférico, no sangue (incluindo a inibição da síntese do grupo heme, que também afeta outras células), nos rins, nos sistemas endócrino, cardiovascular e imunológico, no trato gastrointestinal e na fertilidade masculina (qualidade do esperma). O Pb também pode provocar aumento da pressão arterial, além de ser teratogênico. Seu acúmulo ocorre nos dentes e nos ossos. Pela IARC, o Pb inorgânico está incluído no grupo 2A: provável carcinogênico humano (SKERFVING; BERGDAHL, 2007).

A concentração de Pb em arroz do Japão foi determinada por Shimbo et al. (2001), que encontrou concentrações entre 2 e 3 ng g^{-1} . Em arroz proveniente de vários locais da China a concentração média de Pb encontrada foi em torno de $113,5 \text{ ng g}^{-1}$ (FANGMIN et al., 2006). Na China, foi verificado que com o aumento da concentração total de Pb no solo, ocorre um aumento na concentração deste elemento nos grãos de arroz (ZENG et al., 2008), conforme já citado para outros elementos. No Brasil, o MAPA estabelece o limite máximo de Pb em arroz e seus derivados, exceto óleo, de $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$. A FAO/WHO estabelece como limite máximo de consumo diário, $3,6 \mu\text{g}$ de Pb por kg de peso corporal.

2.2.2.4 Níquel

A contaminação aguda por inalação de Ni produz dor de cabeça, vertigem, náuseas, vômito, efeitos nefrotóxicos e pneumonia. Os principais efeitos crônicos causados pelo Ni são rinite, asma e sinusite. O Ni também é teratogênico, sendo que os compostos de Ni na forma de sulfatos, sulfitos, monóxido e hidróxidos são os mais tóxicos. Em plantas o Ni é encontrado principalmente ligado a polissacarídeos como amilose. Segundo a IARC, os compostos de Ni fazem parte do grupo 1: carcinogênico humano, enquanto que o Ni metálico faz parte do grupo 2B: possível carcinogênico humano (KLEIN; COSTA, 2007).

2.2.2.5 Tálíio

Compostos de Tl são extremamente tóxicos; o Tl acumula-se nos organismos e danifica o sistema nervoso, fígado e rins. Intoxicações agudas causam gastroenterites. O Tl, ao afetar o sistema nervoso, provoca confusão mental ou delírio, convulsões, problemas circulatórios e respiratórios, levando a morte (KAZANTZIS, 2007).

Um estudo realizado na área de mineração da China, cujo solo está contaminado com Tl, mostrou uma concentração de Tl entre 1 e 5,2 $\mu\text{g g}^{-1}$, com média de 2,4 $\mu\text{g g}^{-1}$, em arroz com casca, demonstrando que a planta consegue absorver esse elemento presente no solo (XIAO et al., 2004).

2.2.2.6 Estanho

O Sn está presente na natureza na forma inorgânica e na forma orgânica. Em geral, compostos de Sn insolúveis não são tóxicos e os solúveis podem ter toxicidade. A ingestão de altas concentrações de Sn inorgânico leva a anemia, enquanto que a longa exposição está relacionada com a doença isquêmica do coração e a interrupção do metabolismo do colesterol. Compostos alquil e aromáticos de Sn são neurotóxicos. Em geral compostos orgânicos de Sn inibem a síntese de heme-oxigenase e podem ser genotóxicos. A FAO/WHO estabelece como limite máximo de consumo diário de 2 μg de Sn por kg de peso corporal (OSTRAKHOVITCH; CHERIAN, 2007).

2.2.2.7 Antimônio

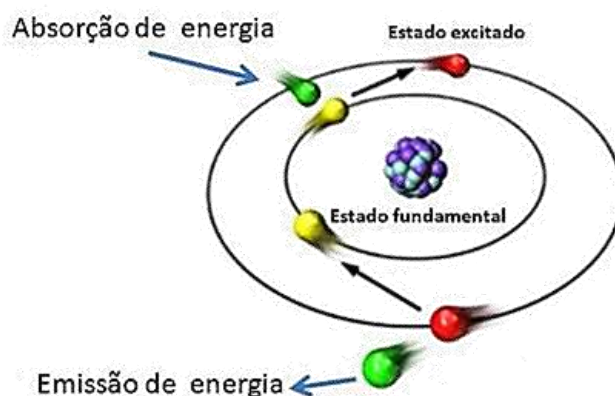
Em geral, contaminações por Sb são encontradas em locais com alta concentração do metal, ou seja, em atmosferas industriais, ou em grandes cidades com tráfego intenso de veículos, provocando irritação no trato respiratório e efeitos cardiovasculares. A exposição aguda e crônica ao Sb leva a um acúmulo do elemento na tireóide, glândulas supra-renais, fígado e rins. Conforme a IARC, o trióxido de antimônio é classificado com sendo do grupo 2B: possível carcinogênico humano, enquanto que o trissulfureto de antimônio é da classe 3: não classificado como carcinogênico humano (TYLENDÁ; FOWLER, 2007).

2.3 QUANTIFICAÇÃO DE METAIS E METALÓIDES

Para a determinação de metais e metalóides é muito comum o uso de técnicas cujo princípio é o de absorção atômica ou de emissão atômica. A Figura 1 ilustra o princípio da emissão atômica; quando ocorre a incidência de um fóton sobre um átomo gasoso no estado fundamental, ocorre a absorção de energia que faz com que um dos elétrons do nível mais

externo deste átomo seja excitado para um nível de mais alta energia, e assim passar para um estado excitado. Como o estado excitado não é estável, o elétron tende a instantaneamente voltar ao seu nível de energia anterior. O processo de decaimento do elétron de um estado excitado para o estado fundamental é chamado de emissão (SKOOG et al., 2006). A detecção dos fótons emitidos é proporcional à quantidade de átomos emissores de um determinado comprimento de onda.

Figura 1 - Representação esquemática do princípio de emissão atômica.



Mediante a espectrometria de absorção atômica é possível determinar quantitativamente um determinado elemento através da diferença da quantidade de radiação de uma fonte, antes e depois dela atravessar um atomizador onde se encontram no estado fundamental e na forma de vapor os átomos do analito. Esta radiação deve ter a mesma frequência daquela absorvida pelo analito.

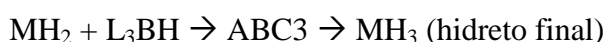
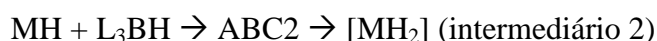
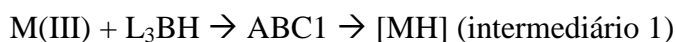
2.3.1 Geração química de vapor

Nas técnicas de espectrometria atômica o analito de interesse é levado ao atomizador na forma de um aerossol líquido, geralmente com o auxílio de nebulizadores pneumáticos; apenas 5% da solução introduzida é utilizada como aerossol útil, sendo o restante descartado. Como alternativa, transforma-se o analito de interesse em um composto volátil antes da introdução da amostra no atomizador, aumentando a sensibilidade. Para tanto, utiliza-se a geração vapor frio (CV) ou geração de hidretos (HG). A CV é utilizada para a determinação de Hg e tanto a CV como a HG são chamadas de geração química de vapor (TAKASE et al., 2002).

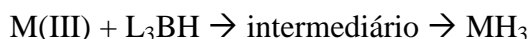
Existem duas hipóteses do possível mecanismo de reação em que se baseia a geração de hidretos, que envolvem a transferência direta de H do borohidreto para o átomo do analito,

conforme as reações abaixo. De acordo com a hipótese A, os hidrogênios a serem ligados ao elemento M (analito) são provenientes de diferentes moléculas de borohidreto de sódio. Desta forma, ocorre a formação dos intermediários MH e MH_2 antes da formação do hidreto final MH_3 . Segundo a hipótese B, os hidrogênios a serem ligados ao elemento M são provenientes da mesma molécula de borohidreto (D'ULIVO, 2010). Seguem os mecanismos, onde M é o elemento de interesse, ABC são complexos intermediários e $L = H^-, H_2O, OH^-, etc.$:

Hipótese A:

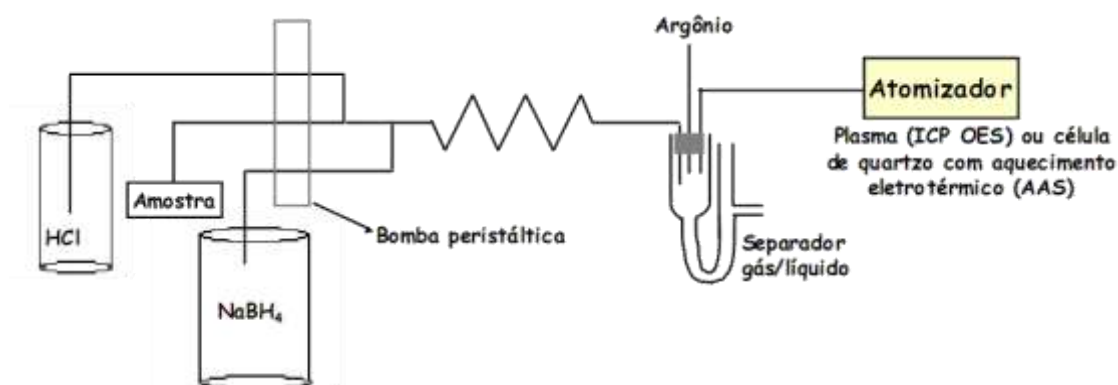


Hipótese B:



A Figura 2 ilustra o esquema de um sistema utilizado para a geração química de vapor, no qual a amostra primeiramente entra em contato com o agente carreador (HCl) e depois esta mistura entra em contato com o agente redutor ($NaBH_4$). A mistura é levada para um separador gás/líquido onde o argônio introduzido auxilia no transporte das espécies voláteis até o atomizador e a solução restante é descartada.

Figura 2 – Esquema de sistema de geração química de vapor.

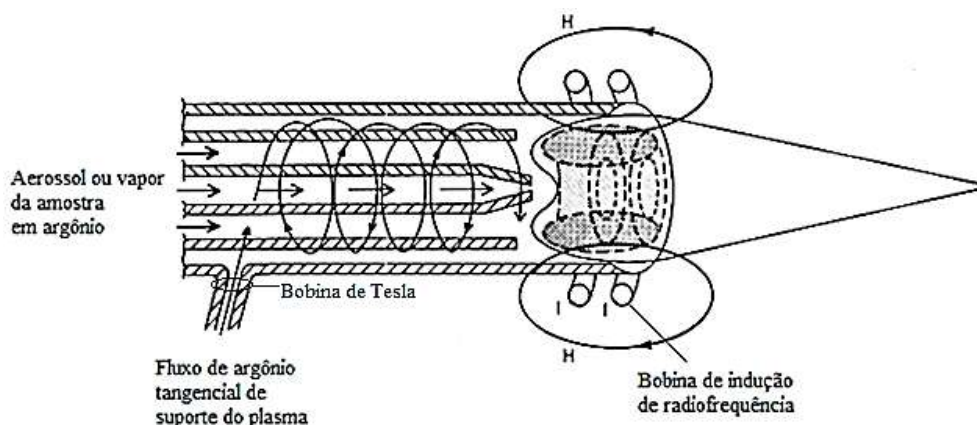


2.3.2 Técnicas com plasma indutivamente acoplado

O plasma indutivamente acoplado (ICP) é um gás parcialmente ionizado que contém elétrons e cátions em movimento, em praticamente mesma concentração. O ICP forma-se em uma tocha de quartzo, centralizada no interior de uma bobina de indução eletromagnética que é alimentada por uma fonte de radiofrequência (GINÉ, 1999). A tocha é constituída por três

tubos concêntricos, com entradas de gás independentes (Figura 3). Na parte externa, o argônio é introduzido, tangencialmente, com vazões de 8 a 20 L min⁻¹ para gerar e sustentar o plasma. Na parte intermediária, um fluxo de argônio auxiliar, cuja vazão varia de 0,1 a 1,5 L min⁻¹, é utilizado para estabilizar o plasma durante a introdução da amostra. E na parte central ocorre o transporte da amostra na forma de aerossol, por arraste com o gás nebulizador (argônio), cuja vazão é em torno de 1,0 L min⁻¹. A bobina de indução é responsável por manter o plasma devido ao acoplamento de radiofrequência. No plasma de argônio a frequência utilizada é de 27 ou 40 MHz e a potência pode variar de 800 a 1500 W (PETRY, 2005).

Figura 3 – Esquema de uma tocha e plasma acoplado indutivamente. Adaptada de Skoog et al. (2006).

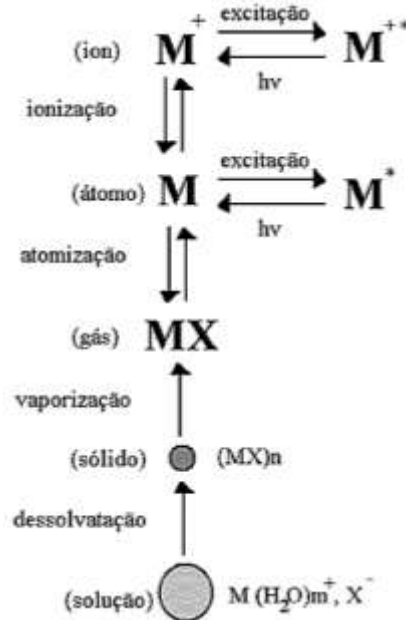


Para iniciar a geração do plasma, na região de entrada do Ar na tocha, aplica-se uma descarga elétrica, mediante uma bobina de Tesla, provocando as primeiras ionizações do gás, induzindo assim a formação do plasma. Com o aumento da energia na fonte de radiofrequência, os elétrons e íons são acelerados pelo campo magnético oscilante e essa energia é transferida para outros átomos através de colisões. Os átomos de Ar introduzidos continuamente no plasma sofrem colisões com os elétrons e íons, aumentando a temperatura que pode chegar a 10.000 K (PETRY, 2005; GINÉ, 1998).

O processo de introdução da amostra no plasma é um fator importante a ser considerado por afetar a precisão e exatidão dos resultados. Quando a amostra na forma líquida é introduzida no plasma, esta deve passar por um nebulizador para formar um jato gasoso (*spray*), cujas partículas são em seguida selecionadas numa câmara de nebulização; as partículas menores (com cerca de 10 µm de diâmetro) seguem para o ICP e as maiores são descartadas. Ao entrar no ICP, as partículas selecionadas sofrem dessolvatação por aquecimento, formando um aerossol seco que é aquecido e volatilizado, resultando em átomos livres, moléculas e íons que permanecem em equilíbrio (SKOOG et al., 2006). Na Figura 4,

são esquematizados os possíveis processos que ocorrem com o analito em contato com o plasma.

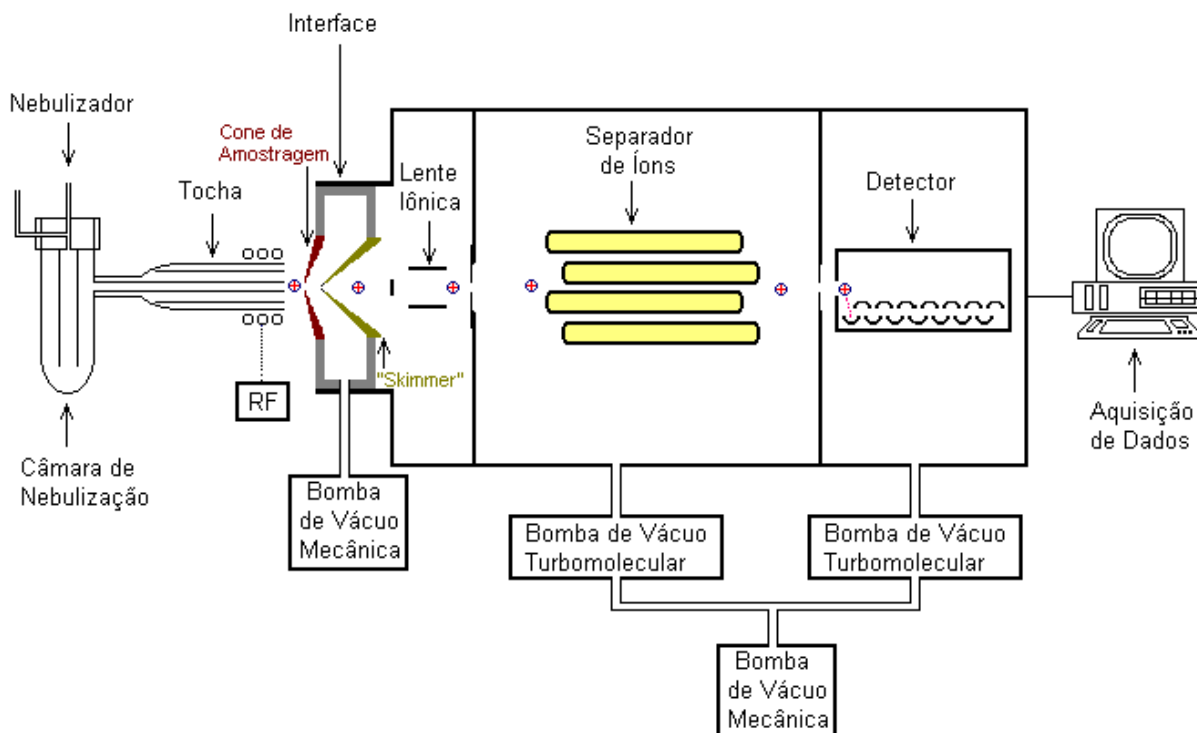
Figura 4 – Representação esquemática dos processos que ocorrem em uma amostra num ICP (PETRY, 2005).



Existem vários tipos de nebulizadores para introduzir a amostra no ICP, no entanto os mais comuns são os pneumáticos e os ultrassônicos. Na nebulização ultrassônica, as gotículas geradas são de menor tamanho, sendo que um maior número delas chega até o ICP. Mas, o consumo da solução da amostra é bem mais alto, quando comparada à nebulização pneumática. Merecem destaque os nebulizadores pneumáticos com dessolvatação de aerossol, por melhorar a sensibilidade e consumir pouca amostra. Por causa da prévia dessolvatação parcial do aerossol o transporte da amostra até o plasma é mais eficiente e, em alguns casos, diminui as interferências (POZEBON et al., 2008). Na ICP OES, mede-se o sinal de emissão do analito e é possível monitorar especificamente cada comprimento de onda selecionado.

Na ICP-MS os íons produzidos no ICP são conduzidos até um espectrômetro de massa por uma crescente redução de pressão atmosférica, através de uma interface própria. Íons de diferentes razões massa/carga dos elementos são separados no espectrômetro de massa e posteriormente detectados (GINÉ, 1999). A Figura 5 ilustra o esquema de um espectrômetro de ICP-MS.

Figura 5 - Esquema de um espectrômetro de ICP-MS.



As principais diferenças entre as duas técnicas são interferências espectrais e de matriz e a sensibilidade. A ICP-MS é aproximadamente 10 vezes mais sensível, e menos susceptível a interferências espectrais, mas é mais susceptível aos efeitos da matriz. As interferências espectrais são mais severas em ICP OES porque existem inúmeras linhas iônicas e atômicas nos espectros de emissão, enquanto que em ICP-MS as interferências se devem principalmente aos íons poliatômicos que se formam no plasma. Por outro lado, as interferências de matriz são mais severas por causa da existência da interface.

Em muitos trabalhos foram usadas as técnicas de ICP, acima discutidas, para a determinação de metais e metalóides em arroz, citando-se aqui alguns deles. Mediante ICP-MS, Fangmin *et al.* (2006) determinaram Cd e Pb; Willians *et al.* (2006) determinaram As e Nardi *et al.* (2009) determinaram Se, Cu, Zn, Co, Mn, Mo, Mg, Cr, Cd, Pb, Ni e As. Mediante emprego de ICP OES, Oliveira, Baccan e Cadore (2012) determinaram Cu, Zn, Mn, Mo e Mg; Okada *et al.* (2007) determinaram Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn e Gonzálvez, Armenta, Guardia (2011) determinaram As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Se, Tl, Ti, Zn e alguns lantanídeos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Foram utilizados reagentes de grau analítico e água desionizada e purificada (com resistividade de 18,2 M Ω cm) em sistema Milli-Q[®] da Millipore. Esta água foi utilizada para a preparação de todas amostras e soluções. O ácido clorídrico (HCl) 37% (m/m), o ácido nítrico (HNO₃) 65% (m/m) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30% da marca Merck foram utilizados. O borohidreto de sódio (NaBH₄) e hidróxido de sódio (NaOH) utilizados eram da marca Vetec.

As soluções de calibração para a determinação de Cr, Ni, Mo, Pb e Cd por ICP OES e As por HG-AAS e HG-ICP OES foram preparadas a partir de diluições adequadas de soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ destes elementos, da Merck. As soluções de calibração foram preparadas em HNO₃ 6,25% (v/v) para a calibração do ICP OES, e em HNO₃ 12,5% (v/v) para a calibração do AAS, sendo essas concentrações iguais ao meio da amostra.

As soluções de calibração para determinação de As, Li, Cr, Mg, Co, Cu, Zn, Se, Cd, Sn, Sb, Tl e Pb no ICP-MS foram preparadas a partir de diluições de uma solução estoque de 10 mg L⁻¹ (PLASMA Cal SCP33MS da SCPScience). A curva de calibração para o ICP-MS foi preparada em HNO₃ 6,25% (v/v). As concentrações de todas as soluções de calibração são informadas na Tabela 1.

As amostras foram decompostas em frascos de politetrafluoretileno (PTFE) de 50 mL, fechados com tampa rosca e com aquecimento num sistema constituído por bloco metálico e controlador de temperatura, modelo TE-007D da marca TECNAL.

3.2 LIMPEZA DO MATERIAL

Os frascos de polipropileno (PP) utilizados no armazenamento das amostras foram previamente descontaminados com uma solução de HNO₃ 10% (v/v), por contato com a solução por no mínimo 48 horas, sendo em seguida lavados com água desionizada ultrapura. Os copos de bquer e os balões utilizados no procedimento foram descontaminados da mesma forma, mas com HNO₃ 50% (v/v). A lavagem e descontaminação dos frascos de PTFE foram realizadas como segue: cerca de 4 mL de HNO₃ foram adicionados a cada frasco e o conjunto levados ao aquecimento por 5 horas a 180°C. Depois de esfriar à temperatura ambiente, os frascos foram enxaguados com água desionizada ultrapura.

3.3 AMOSTRAS

As amostras analisadas são citadas na Tabela 1. Elas foram adquiridas no comércio local (em supermercados e feiras). Estas amostras compreendem diferentes tipos, diferentes variedades e diferentes formas de cultivo do arroz, todos produzidos de forma irrigada, no Rio Grande do Sul.

Tabela 1 - Relação de amostras analisadas.

Amostra	Variedade de arroz	Tipo de processamento do arroz
A1	Agulhinha	Polido
A2	Agulhinha	Orgânico Integral
A3	Agulhinha	Orgânico Polido
B1	Branco	Parboilizado tipo 1
B2	Branco	Missioneiro Polido tipo 1
B3	Branco	Blue Ville Polido tipo 1
B4	Branco	Fighera Polido tipo 1
B5	Branco	Integral tipo 1
C1	Cateto	Polido
C2	Cateto	Integral
C3	Cateto	Orgânico Polido
C4	Cateto	Orgânico Integral
D1	Cateto	Biodinâmico Orgânico Integral

3.4 PREPARO DAS AMOSTRAS

3.4.1 Digestão

As amostras foram decompostas seguindo-se uma adaptação da metodologia descrita por Calle et al. (2011). As amostras foram cominuídas em moinho criogênico e peneiradas em peneira com malha de 0,08 mm. Todas as amostras foram analisadas em triplicata. Cerca de 0,125g de amostra foram pesados em frasco de PTFE, ao qual foram adicionados 1,25 mL de HNO₃ 65% (m/m) e 2 mL de H₂O₂ 30%. Os frascos foram deixados em repouso por cerca de 20 horas e depois levados ao bloco de aquecimento por 5 horas a 160 °C. Após este período, os frascos foram deixados esfriar à temperatura ambiente, a solução da amostra transferida para frasco graduado de PP e o volume da solução completado a 10 mL, com água. Esta solução foi ainda diluída 2 vezes para a determinação dos elementos de interesse, exceto para a determinação de As por HG-AAS.

A exatidão e precisão dos resultados e os efeitos de matriz foram avaliados mediante testes de recuperação dos analitos e diluição da solução das amostras. Para o teste de recuperação, a solução da amostra foi adicionada dos analitos de modo a se obter $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ dos mesmos. Para a solução da amostra diluída no mínimo duas vezes, as recuperações foram entre 90 e 110%, consideradas satisfatórias.

3.4.2 Suspensão

Para a determinação de As nas amostras, estas também foram preparadas na forma de suspensão. O método utilizado é o proposto por Huang, Ilgen e Fecher (2010), com modificações, conforme Fraga *et al.* (2011). Neste caso, 0,25 g da amostra cominuída e peneirada foram pesados em balança analítica e transferidos para frasco de PP, ao qual foram adicionados 5 mL de HCl 2,5% (v/v). Todas as amostras foram analisadas em triplicata. A mistura foi aquecida em banho-maria a 90°C por 30 minutos, sob agitação magnética. O As presente na suspensão foi, então, determinado por HG-AAS.

3.5 INSTRUMENTAÇÃO

Utilizou-se o sistema de injeção em fluxo comercial FIAS 400 da Perkin Elmer para a geração de hidretos de As. O fluxo de Ar utilizado foi avaliada e fixada em 60 mL min^{-1} . Avaliou-se e estabeleceu-se também as concentrações NaBH_4 e do HCl utilizados para a geração de hidretos, que foram fixados em 0,5% (m/v) e 20% (v/v), respectivamente. O sistema FIAS 400 foi adaptado a um espectrômetro de absorção atômica (Analyst 2100 da PerkinElmer). O atomizador utilizado foi uma célula de quartzo em forma de T, aquecida a 900°C . Como fonte de radiação utilizou-se uma lâmpada de cátodo oco de As, operando com uma corrente de 10 mA. A absorvância do As foi medida em 193,7 nm, sendo a abertura da fenda do monocromador 0,7 nm e o tempo de integração do sinal 40 s. A curva de calibração do As foi preparada mediante soluções contendo 1, 2, 4 e $6 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, no mesmo meio da amostra; HNO_3 12,5% (v/v) ou HCl 2,5% (v/v).

Foram utilizados os espectrômetros de ICP-OES modelo Optima™ 2000 DV (da PerkinElmer) e de ICP-MS modelo ELAN® DRC II (da PerkinElemer/SCIEX), operando no modo *Standard*. Argônio com pureza de 99,998 % (da White Martins/Praxair) foi utilizado para a geração do gás do plasma, como gás de nebulização e auxiliar. Para o ICP-OES, o gás de purga utilizado no sistema óptico foi nitrogênio com pureza de 99,996%, também da White Martins/Praxair. O equipamento de ICP-MS foi disponibilizado pelo laboratório de

Espectrometria Atômica do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. Os parâmetros instrumentais utilizados tanto para ICP OES como ICP-MS são citados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros instrumentais e acessórios utilizados nas determinações por ICP OES e ICP-MS.

Parâmetros	ICP OES	ICP-MS
Potência de radiofrequência	1500 W	1300 W
Vazão do gás principal	15 L min ⁻¹	15 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	0,2 L min ⁻¹	1,2 L min ⁻¹
Vazão do gás de nebulização	0,60 L min ⁻¹	1,03 L min ⁻¹
Nebulizador	APEX-Q	MicroMist MCN-600
Câmara de nebulização	Ciclônica	Ciclônica
Vista de observação	Axial	-
Vazão da amostra	0,6 mL min ⁻¹	1,2 mL min ⁻¹
Comprimento de onda*, nm	As – 193,696 (I); Cr – 267,716 (II); Ni – 231,604 (II); Mo – 202,031 (I); Cd – 228,802 (II); Pb – 220,353 (II)	
Isótopos		⁶ Li, ⁵³ Cr, ⁵⁵ Mn, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu, ⁶⁸ Zn, ⁷⁵ As, ⁸² Se, ⁹⁵ Mo, ¹¹² Cd, ¹¹⁹ Sn, ¹²³ Sb, ²⁰³ Tl, ²⁰⁸ Pb
Soluções da curva de calibração, µg L ⁻¹	2, 4, 6, 8, 10 e 20	0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10

*Os Símbolos (I) e (II) indicam a linha atômica e iônica, respectivamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados encontrados para o LD (limite de detecção) e LQ (limite de quantificação) são mostrados no Apêndice A, enquanto que concentrações médias dos elementos nas amostras, juntamente com a precisão das medidas, são mostrados nos Apêndices B, C e D.

O LD e o LQ foram calculados através das equações abaixo, sendo *s* o desvio padrão e *m* a média de 10 medidas consecutivas do branco.

$$LD = 3s + m$$

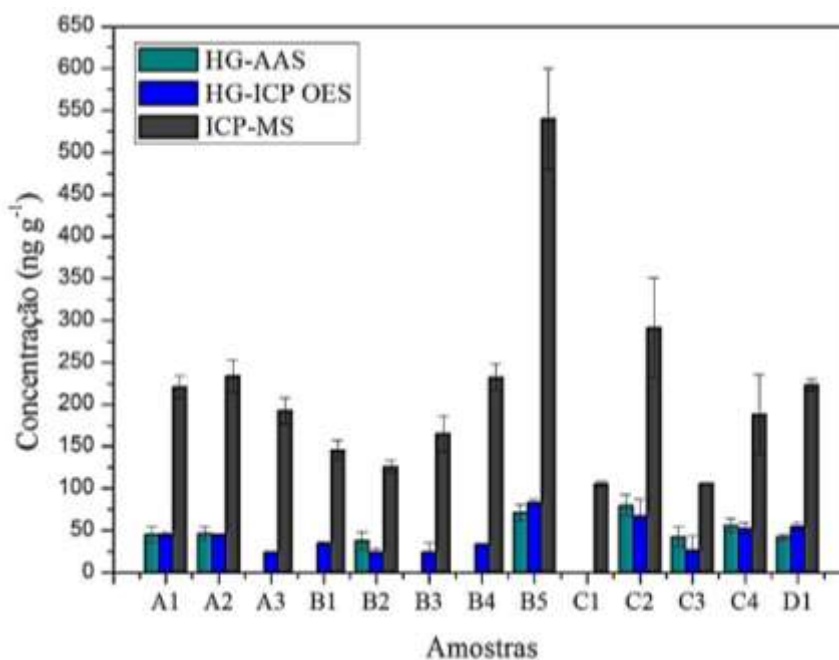
$$LQ = 10s + m$$

4.1 ARSÊNIO

Para a determinação de As, os LDs obtidos por HG-AAS, HG-ICP OES e ICP-MS foram $36,6 \text{ ng g}^{-1}$, $19,8 \text{ ng g}^{-1}$ e $10,2 \text{ ng g}^{-1}$, respectivamente. Sendo assim, o As nas amostras A3, B1, B3, B4 e C1 não foi detectado por HG-AAS. O As na amostra C1 também não foi detectado por HG-ICP OES.

Nas amostras preparadas por digestão, obtiveram-se, em geral, resultados semelhantes para as técnicas de HG-AAS e HG-ICP OES. No entanto, para a técnica de ICP-MS as concentrações de As encontradas foram, em geral, quatro vezes maiores (Figura 6). Este aumento na concentração é provavelmente devido a presença de cloreto na amostra, que gera a espécie poliatômica $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, cuja massa nominal é a mesma do ^{75}As . Esta é uma interferência bastante comum nas análises de ICP-MS (GINÉ, 1999). Para reduzir a interferência é possível o uso de uma equação matemática de correção, conforme descrito em Nardi *et al.* (2009). Ou ainda, poderia ser usada a célula de reação dinâmica para eliminar a espécie poliatômica interferente. No entanto, seriam necessários diversos testes para otimização dos parâmetros da célula de reação. Esses dois recursos não foram avaliados para reduzir a interferência porque não estavam no escopo do presente trabalho.

Figura 6 - Concentração de As encontrada nas amostras de arroz digeridas, determinada mediante as diferentes técnicas; barras não mostradas referem-se a As abaixo do LD.



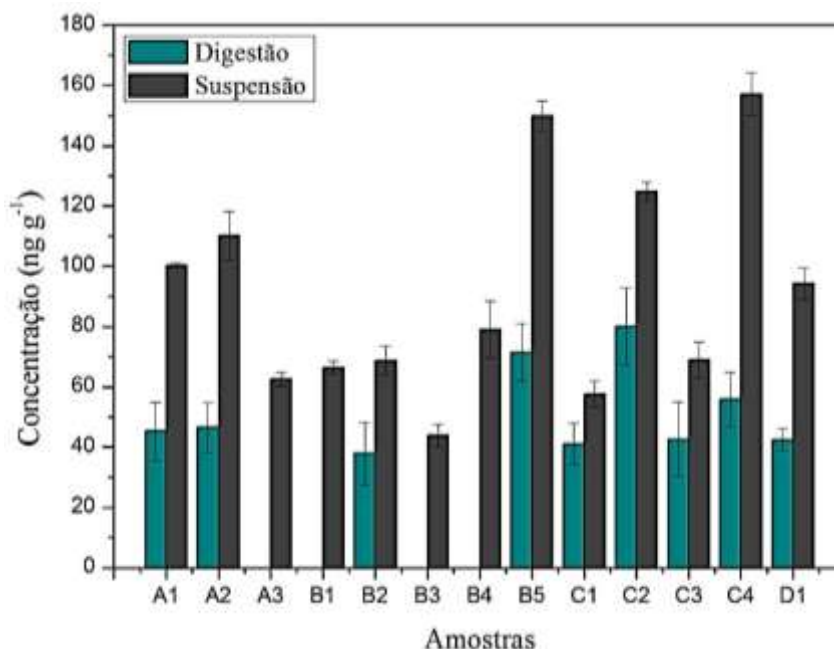
Na Figura 7 são comparadas as concentrações de As encontradas nas amostras digeridas e analisadas na forma de suspensão, sendo o analito quantificado por HG-AAS.

Verifica-se na Figura 7, que a concentração de As na amostra digerida é cerca de duas vezes menor e isto pode ser devido à perda de As durante a digestão, uma vez que os frascos de PTFE poderiam não estar completamente vedados. Outro fator que deve ser considerado é que o meio com uma concentração alta de HNO_3 no procedimento da digestão pode acarretar a formação de óxidos de nitrogênio, compostos que dificultam a formação do hidreto.

Desta forma, foram considerados exatos apenas os resultados obtidos para As na amostra preparada na forma de suspensão, como sendo o teor total de As, uma vez que existe a evidência de que mediante o método utilizado é possível detectar o teor total (FRAGA et al., 2011).

Em todas as amostras a concentração de As foi menor que a concentração máxima estabelecida pela legislação, que é de 300 ng g^{-1} . No entanto, verifica-se que as amostras de arroz integral (A2, B5, C2, C4 e D1) são as que contem o maior teor de As, indicando que o As provavelmente está presente em maior quantidade no farelo, já que parte deste é preservada no beneficiamento do arroz integral.

Figura 7 - Concentração de As encontrada nas amostras de arroz digeridas ou em forma de suspensão, ambas analisadas por HG-AAS; barras não mostradas referem-se a As abaixo do LD.



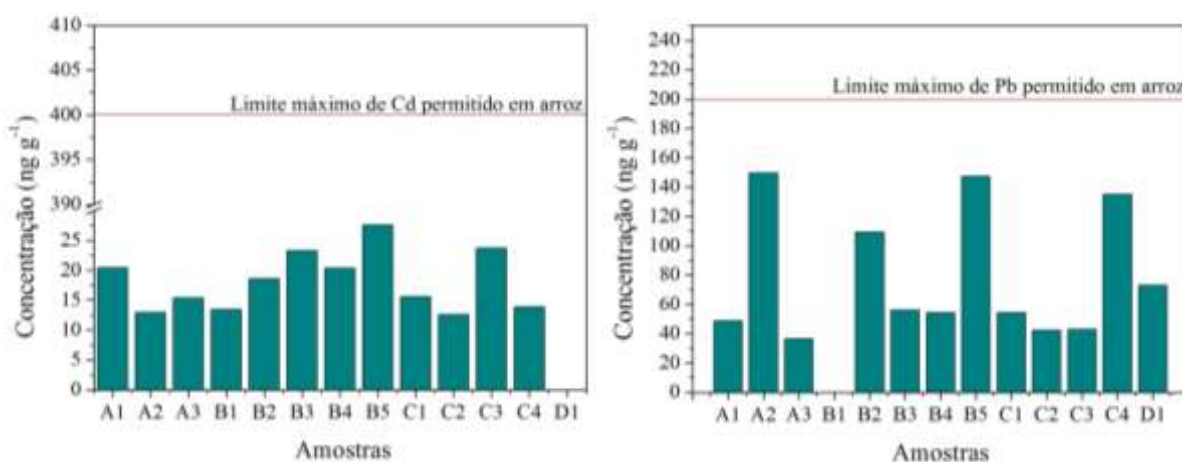
4.2 CÁDMIO E CHUMBO

Estes elementos não puderam ser determinados por ICP OES, pois suas concentrações nas amostras eram menores que os respectivos LDs; $9,8 \text{ ng g}^{-1}$ para Cd e 278 ng g^{-1} para Pb. Desta forma, o Cd e Pb foram quantificados por ICP-MS, cujos LDs foram de $5,6 \text{ ng g}^{-1}$ para

Cd e $29,9 \text{ ng g}^{-1}$ para Pb. A concentração de Cd na amostra D1 e de Pb na amostra B1 não foram determinadas por estarem abaixo dos respectivos LDs.

Conforme mostra a Figura 8, em todas as amostras as concentrações médias de Pb e Cd ficaram abaixo das máximas permitidas pela legislação. Esta estabelece que as concentrações máximas de Cd e Pb permitidas no arroz são 400 ng g^{-1} e 200 ng g^{-1} , respectivamente. Com respeito ao Cd, não se observa grandes diferenças para a concentração do elemento nas amostras. Por outro lado, verificou-se que nas amostras de arroz integral (A2, B5 e C4) a concentração de Pb é maior, sendo a menor encontrada no arroz parboilizado (B1).

Figura 8 - Concentrações de Cd e Pb encontradas nas amostras de arroz analisadas; barras não mostradas referem-se a teores abaixo do LD.



4.3 NÍQUEL, TÁLIO, LÍCIO, ESTANHO E ANTIMÔNIO

De acordo com a tabela mostrada no Apêndice C, as concentrações de Ni, Tl, Li, Sn e Sb nas amostras de arroz analisadas foram baixas, indicando que não existe a possibilidade de intoxicação por estes elementos através de consumo de arroz brasileiro, conforme previsto pela FAO/WHO. Para estes elementos, além do Li, não se observou prevalência de maiores ou menores teores dos mesmos, segundo o tipo e cultivar do arroz. Na maioria das amostras as concentrações de Li e Tl estavam abaixo do LD, de $30,1 \text{ ng g}^{-1}$ e $0,2 \text{ ng g}^{-1}$, respectivamente. O Sn e o Sb não foram detectados nas amostras analisadas, sendo os LDs de 485 ng g^{-1} e 173 ng g^{-1} , respectivamente.

4.4 MICRONUTRIENTES

As concentrações de Zn, Mn, Cu, Mo, Cr, Se e Co encontradas nas amostras de arroz são mostradas nas Figuras 9, 10 e 11. Pode ser verificado que os maiores teores de Zn, Mn e Cu foram encontrados nas amostras A2, B5, C2, C4 e D1, que são todas de arroz integral. A

exceção é o arroz da variedade agulhinha, no qual o teor de Mn foi maior na amostra de arroz polido (A1) que na integral (A2). Resultados que indicam um maior teor destes elementos em arroz integral brasileiro também foram encontrados por Oliveira, Baccan e Cadore (2012). No entanto, as concentrações de Zn, Mn e Cu encontradas por eles foram um pouco mais baixas.

Figura 9 - Concentrações de Zn e Mn encontradas nas amostras de arroz analisadas.

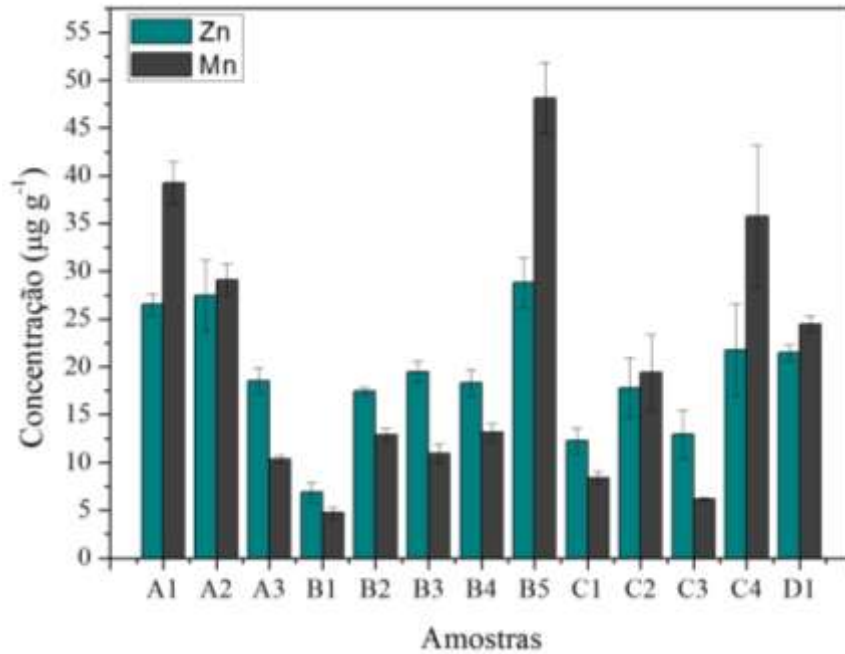


Figura 10 - Concentrações de Cu, Mo e Cr encontradas nas amostras de arroz analisadas.

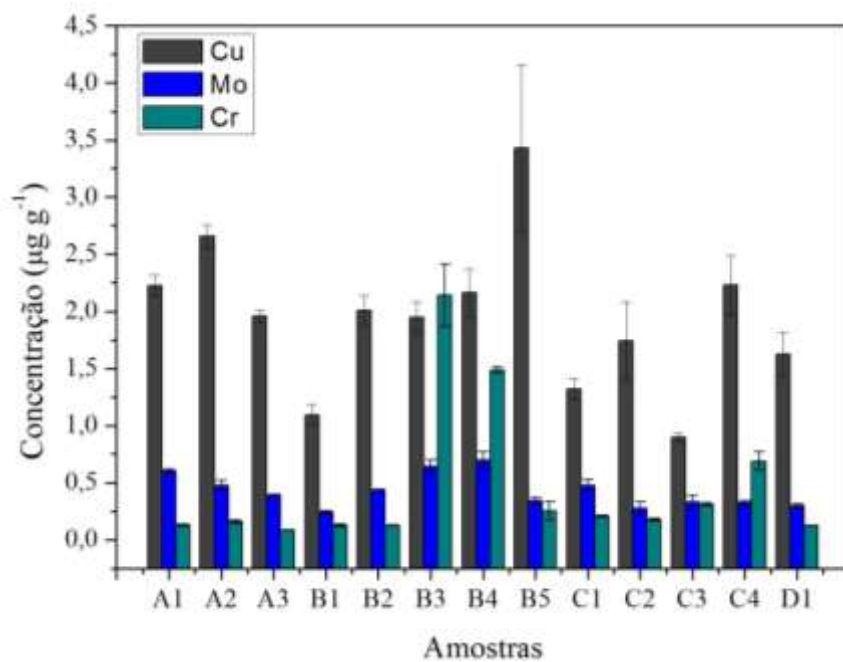
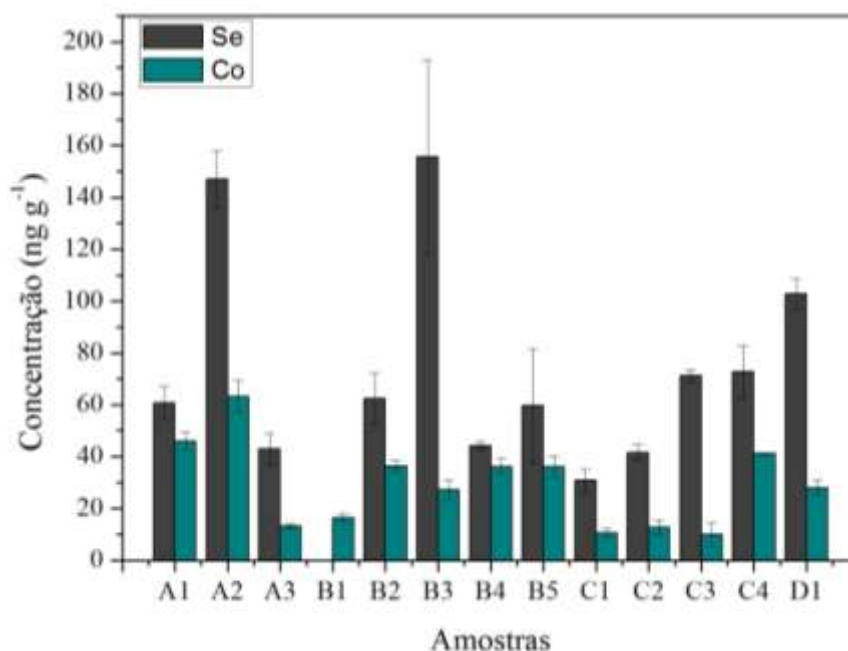


Figura 11 - Concentrações de Se e Co encontradas nas amostras de arroz analisadas; barras não mostradas referem-se a teores abaixo do LD.



Quanto aos teores Mo, Cr, Se e Co encontrados, não é possível fazer uma associação destes com o processamento do arroz e/ou sua variedade e forma de cultivo. Porém, é interessante salientar que os menores teores de Zn, Mn, Mo, Se e Cu foram encontrados no arroz branco parboilizado (B1).

5 CONCLUSÕES

Para a determinação de As, o procedimento de preparo de amostra na forma de suspensão mostrou-se mais eficiente que a digestão com ácido nítrico. Este elemento pode ser quantificado no arroz, tanto por HG-AAS quanto HG-ICP OES. Quanto aos demais elementos investigados, o Cr, Ni, Mo, Zn, Mn e Cu podem ser quantificados por ICP OES. Para os demais elementos, devido às baixas concentrações nas amostras, é necessário o uso do ICP-MS para que possam ser detectados e quantificados.

As concentrações de As, Cd e Pb estão de acordo com a legislação. Verificaram-se maiores teores de As, Cd, Pb, Zn, Mn e Cu nas amostras de arroz integral, quando comparadas com as outras amostras de arroz da mesma variedade, indicando a prevalência destes elementos no farelo do arroz. Os menores teores de Pb, Mo, Cr, Se e Co foram encontrados no arroz parboilizado.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAL, H.; VECCHIO-SADUS, A. Toxicity of lithium to humans and the environment – A literature review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.70, p.349-356, 2008.
- BANDEIRA, D.L.; QUINCOZES, E.D.R.F. (Eds.). *Cultivo do Arroz Irrigado no Brasil*. Embrapa, 2005.
- BATISTA, B.L. et al. Speciation of arsenic in rice and estimation of daily intake of different arsenic species by Brazilians through rice consumption. **Journal of Hazardous Materials**, v.191, p.342-348, 2011.
- CALLE, M.B. et al. Does the determination of inorganic arsenic in rice depend on the method? **Trends in Analytical Chemistry**, v.30, n.4, p.641-651, 2011.
- D'ULIVO, A. Mechanism of generation of volatile species by aqueous boranes toward the clarification of most controversial aspects. **Spectrochimica Acta Part B**, v.65, p.360-375, 2010.
- DULLEY, R.D. Agricultura orgânica, biodinâmica, natural, agroecológica ou ecológica? **Informações Econômicas**, SP, v.33, n.10, out. 2003.
- ELLINGSEN, D.G.; HORN, N.; AASETH, J. Copper. In: NORDBERG, G.F. et al. **Handbook on the Toxicology of Metals 3E**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. Cap. 26, p.529-546.
- FANGMIN, C. et al. Cadmium and lead contamination in japonica rice grains and its variation among the different locations in southeast China. **The Science of the Total Environment**, v.359, p.156-166, 2006.
- FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Rice Market Monitor, 2012**. Disponível em: <<http://www.fao.org/economic/est/publications/rice-publications/rice-market-monitor-rmm/en/>>. Acesso em: 25 maio 2012.
- FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Statistical Databases 2010**. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>. Acesso em: 25 maio 2012.
- FOWLER, B.A. et al. Arsenic. In: NORDBERG, G.F. et al. **Handbook on the Toxicology of Metals 3E**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. Cap. 19, p.367-807.
- FRAGA, M.V.B. et al. Determinação de arsênio em alimentos de origem vegetal empregando amostragem em suspensão e HG-ICP OES. In: ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 16°. 2011, Campos do Jordão/SP, **Livro de resumos**. Campos do Jordão. 2011.
- GINÉ, M.F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente: ICP-AES**. Piracicaba: CENA, 1998. 148 p.
- GINÉ, M.F. **Espectrometria de massas com fonte de plasma: ICP-MS**. Piracicaba: CENA, 1999. 118 p.
- GONZÁLVEZ, A.; ARMENTA, S.; GUARDIA, M. Geographical traceability of “Arròs de Valencia” rice grain based on mineral element composition. **Food Chemistry**, v.126, p.1254-1260, 2011.
- HUANG, J.H.; ILGEN, G.; FECHER, P. Quantitative chemical extraction for arsenic speciation in rice grains. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.25, p.800-802, 2010.

HÖGBERG, J.; ALEXANDER, J. Selenium. In: NORDBERG, G.F. et al. **Handbook on the Toxicology of Metals 3E**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. Cap. 38, p.783-406.

IRGA. Instituto Rio Grandense do Arroz. Disponível em: <<http://www.irga.rs.gov.br/>>. Acesso em: 25 maio 2012.

KAZANTZIS, G. Thallium. In: NORDBERG, G.F. et al. **Handbook on the Toxicology of Metals 3E**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. Cap. 41, p.827-837.

KLEIN, C.; COSTA, M. Nickel. In: NORDBERG, G.F. et al. **Handbook on the Toxicology of Metals 3E**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. Cap. 35, p.487-758.

LANGÅRD, S.; COSTA, M. Chromium. In: NORDBERG, G.F. et al. **Handbook on the Toxicology of Metals 3E**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. Cap. 24, p.743-510.

LISON, D. Cobalt. In: NORDBERG, G.F. et al. **Handbook on the Toxicology of Metals 3E**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. Cap. 25, p.511-528.

MEHARG, A.A.; RAHMAN, M. Arsenic Contamination of Bangladesh Paddy Field Soils: Implications for Rice Contribution to Arsenic Consumption. **Environmental Science & Technology**, v.37, n.2, p.229–234, 2003.

NARDI, E.P. et al. The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples. **Food Chemistry**, v.112, p.727–732, 2009.

NITZKE, J.A.; BIEDRZYCKI, A. **Terra de Arroz**. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/alimentus/terradearroz/index.htm>>. Acesso em: 27 maio 2012.

NORDBERG, G.F. et al. Cadmium. In: NORDBERG, G.F. et al. **Handbook on the Toxicology of Metals 3E**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. Cap. 23, p.445-486.

OKADA, I.A. et al. Validação e aplicação de metodologia analítica na determinação de nutrientes inorgânicos em arroz polido. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.3, p.492-497, 2007.

OLIVEIRA, A.; BACCAN, N.; CADORE, S. Evaluation of Metal Ions in Rice Samples: Extraction and Direct Determination by ICP OES. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.23, n.5, p.838-845, 2012.

OSTRAKHOVITCH, E.A.; CHERIAN, M.G. Tin. In: NORDBERG, G.F. et al. **Handbook on the Toxicology of Metals 3E**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. Cap. 42, p.839-859.

PETRY, C.F. **Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES**. 2005. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

POZEBON, D. et al. Biomonitoring of essential and toxic elements in small biological tissues by ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.23, p.1281-1284, 2008.

ROYCHOWDHURY, T. Impact of sedimentary arsenic through irrigated groundwater on soil, plant, crops and human continuum from Bengal delta: Special reference to raw and cooked rice. **Food and Chemical Toxicology**, v.46, p.2856-2864, 2008.

SANDSTEAD, H.H.; AU, W. Zinc. In: NORDBERG, G.F. et al. **Handbook on the Toxicology of Metals 3E**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. Cap. 47, p.925-947.

ŠARIĆ, M.; LUCCHINI, R. Manganese. In: NORDBERG, G.F. et al. **Handbook on the Toxicology of Metals 3E**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. Cap. 32, p.645-674.

- SHIMBO, S. Cadmium and lead contents in rice and other cereal products in Japan in 1998-2000. **The Science of the Total Environment**, v.281, p.165-75, 2001.
- SKERFVING, S.; BERGDAHL, I.A. Lead. In: NORDBERG, G.F. et al. **Handbook on the Toxicology of Metals 3E**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. Cap. 31, p.599-643.
- SKOOG, D.A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2006.
- TAKASE, I. et al. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**, v.25, n.6B, p.1132-1144, 2002.
- TURNLUND, J.R.; FRIBERG, L.T. Molybdenum. In: NORDBERG, G.F. et al. **Handbook on the Toxicology of Metals 3E**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. Cap. 34, p.731-741.
- TYLEND, C.A.; FOWLER, B.A. Antimony. In: NORDBERG, G.F. et al. **Handbook on the Toxicology of Metals 3E**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. Cap. 18, p.353-365.
- WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; ÁVILA, L.A. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.38, n.4, p. 1184-1192, jul, 2008.
- WILLIAMS, P.N. et al. Increase in Rice Grain Arsenic for Regions of Bangladesh Irrigating Paddies with Elevated Arsenic in Groundwaters. **Environmental Science & Technology**, v.40, n.16, p.4903-4908, 2006.
- WILLIAMS, P.N. et al. Selenium Characterization in the Global Rice Supply Chain. **Environmental Science & Technology**, v.43, n.15, p.6024-6030, 2009.
- XIAO, T. et al. Environmental concerns related to high thallium levels in soils and thallium uptake by plants in southwest Guizhou, China. **The Science of the Total Environment**, v.318, p.223-244, 2004.
- XU, J. Toxicity of copper on rice growth and accumulation of copper in rice grain in copper contaminated soil. **Chemosphere**, v.62, p.602-607, 2006.
- ZENG, F. et al. Genotypic and environmental variation in chromium, cadmium and lead concentrations in rice. **Environmental Pollution**, v.153, n.2, p.309-314, 2008.
- ZHU, Y.-G. et al. High Percentage Inorganic Arsenic Content of Mining Impacted and Nonimpacted Chinese Rice. **Environmental Science & Technology**, v.42, n.13, p.5008-5013, 2008.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Tabela com os valores de LD e LQ determinados nas análises de todos elementos investigados no trabalho

Elemento	Técnica	LD		LQ	
		$\mu\text{g L}^{-1}$	ng g^{-1}	$\mu\text{g L}^{-1}$	ng g^{-1}
As	HG-AAS	0,5	36,6	1,7	138
	HG-ICP OES	0,1	19,8	0,4	65,9
	ICP-MS	0,06	10,2	0,1	21,4
Cd	ICP OES	0,06	9,8	0,1	19,8
	ICP-MS	0,04	5,6	0,1	16,8
Pb	ICP OES	1,7	278	5,4	862
	ICP-MS	0,2	29,9	0,3	41,1
Ni	ICP OES	0,2	37,5	0,7	108
Cr	ICP OES	0,07	10,9	0,2	35,2
Mo	ICP OES	0,3	53,0	1,0	160
Li	ICP-MS	0,2	30,1	0,5	74,9
Mn	ICP-MS	0,3	44,6	0,3	44,6
Co	ICP-MS	0,01	1,4	0,01	1,4
Cu	ICP-MS	0,3	42,2	0,3	53,4
Zn	ICP-MS	4,3	683	5,5	873
Se	ICP-MS	0,2	27,7	0,4	61,3
Sn	ICP-MS	3,0	485	3,3	530
Sb	ICP-MS	1,1	173	1,2	184
Tl	ICP-MS	0,001	0,2	0,001	0,2

APÊNDICE B

Concentrações médias e precisão das medidas encontradas dos elementos As, Cd e Pb nas amostras.

As									Cd						Pb		
Decomposição						Suspensão						ICP-MS			ICP-MS		
HG-AAS			HG-ICP-OES			ICP-MS			HG-AAS			ICP-MS			ICP-MS		
Conc. (ng/g)	Desvio	RSD	Conc. (ng/g)	Desvio	RSD	Conc. (ng/g)	Desvio	RSD	Conc. (ng/g)	Desvio	RSD	Conc. (ng/g)	Desvio	RSD	Conc. (ng/g)	Desvio	RSD
45,3	9,6	21,1	45,5	3,2	7,0	221	13,9	6,3	100	0,7	0,7	20,5	1,3	6,5	48,8	11,9	24,5
46,6	8,1	17,4	45,8	0,7	1,5	234	19,9	8,5	110	8,1	7,3	13,0	2,6	20,1	150	22,3	14,9
<LD	-	-	24,6	0,2	0,7	193	15,6	8,1	62,6	2,2	3,6	15,4	1,8	11,9	36,6	8,5	23,2
<LD	-	-	34,6	2,9	8,3	146	11,3	7,7	66,4	2,1	3,1	13,5	2,4	17,9	<LD	-	-
38,0	10,4	27,4	24,1	4,5	18,8	126	7,2	5,7	68,7	4,8	6,9	18,6	1,5	8,2	109	7,8	7,1
<LD	-	-	24,5	11,4	46,4	165	21,6	13,0	43,9	3,8	8,6	23,3	4,3	18,4	56,0	25,6	45,7
<LD	-	-	34,0	4,8	14,0	233	15,4	6,6	79,1	9,4	11,9	20,4	0,7	3,6	54,4	1,5	2,8
71,6	9,6	13,4	83,9	3,1	3,7	540	59,8	11,1	150	4,9	3,2	27,6	22,0	80,0	147	66,6	45,3
41,1	6,8	16,6	<LD	-	-	106	2,7	2,6	57,6	4,3	7,4	15,6	5,8	37,0	54,1	9,6	17,7
80,0	12,7	15,8	67,9	13,4	19,7	291	59,6	20,5	125	3,0	2,4	12,6	0,4	3,1	42,3	8,7	20,6
42,7	12,3	28,7	26,7	4,5	17,0	106	0,8	0,8	68,9	5,9	8,6	23,7	25,0	105,5	42,7	23,0	53,8
55,8	9,0	16,1	52,4	3,7	7,0	189	47,1	25,0	157	7,2	4,6	13,9	1,0	7,0	135	35,2	26,1
42,5	3,8	8,9	54,5	0,7	1,3	223	6,8	3,1	94,3	5,2	5,5	<LD	-	-	72,9	56,3	77,3

APÊNDICE C

Concentrações médias e precisão das medidas encontradas dos elementos Li, Ni, Sn, Sb, Tl e Cr nas amostras.

Amostras	Li			Ni			Sn			Sb			Tl			Cr		
	ICP-MS			ICP-OES			ICP-MS			ICP-MS			ICP-MS			ICP-OES		
	Conc. (ng/g)	Desvio	RSD	Conc. (ng/g)	Desvio	RSD	Conc. (ng/g)	Desvio	RSD	Conc. (ng/g)	Desvio	RSD	Conc. (ng/g)	Desvio	RSD	Conc. (ug/g)	Desvio	RSD
A1	<LD	-	-	52,3	0,6	1,2	<LD	-	-	<LD	-	-	0,5	0,0	0,1	0,13	0,01	7,8
A2	<LD	-	-	85,7	4,7	5,5	<LD	-	-	<LD	-	-	0,6	0,1	20,2	0,16	0,02	9,6
A3	<LD	-	-	88,2	1,2	1,3	<LD	-	-	<LD	-	-	0,9	0,0	1,7	0,08	0,00	1,0
B1	<LD	-	-	150	12,2	8,2	<LD	-	-	<LD	-	-	<LD	-	-	0,12	0,01	8,2
B2	<LD	-	-	89,7	53,5	59,7	<LD	-	-	<LD	-	-	<LD	-	-	0,13	0,00	1,6
B3	<LD	-	-	123	36,6	29,8	<LD	-	-	<LD	-	-	<LD	-	-	2,14	0,27	12,7
B4	<LD	-	-	125	6,8	5,5	<LD	-	-	<LD	-	-	<LD	-	-	1,49	0,02	1,6
B5	37,44	6,70	17,89	122	56,0	45,9	<LD	-	-	<LD	-	-	0,3	0,1	50,9	0,25	0,08	32,4
C1	<LD	-	-	324	112,8	34,9	<LD	-	-	<LD	-	-	<LD	-	-	0,21	0,01	5,0
C2	<LD	-	-	40,6	7,8	19,3	<LD	-	-	<LD	-	-	<LD	-	-	0,17	0,01	6,6
C3	<LD	-	-	110	45,6	41,6	<LD	-	-	<LD	-	-	0,3	0,1	18,4	0,31	0,01	3,8
C4	<LD	-	-	299	45,0	15,0	<LD	-	-	<LD	-	-	<LD	-	-	0,69	0,08	11,7
D1	<LD	-	-	153	2,2	1,5	<LD	-	-	<LD	-	-	0,6	0,0	2,9	0,12	0,00	2,2

APÊNDICE D

Concentrações médias e precisão das medidas encontradas dos elementos micronutrientes Mn, Co, Cu, Zn, Se e Mo nas amostras.

Amostras	Mn			Co			Cu			Zn			Se			Mo		
	ICP-MS			ICP-MS			ICP-MS			ICP-MS			ICP-MS			ICP-OES		
	Conc. (ug/g)	Desvio	RSD	Conc. (ng/g)	Desvio	RSD	Conc. (ug/g)	Desvio	RSD	Conc. (ug/g)	Desvio	RSD	Conc. (ng/g)	Desvio	RSD	Conc. (ug/g)	Desvio	RSD
A1	39,2	2,2	5,6	45,9	3,6	7,8	2,2	0,1	4,2	26,5	1,1	4,2	60,7	6,3	10,3	0,60	0,02	2,9
A2	29,1	1,7	5,7	63,1	6,0	9,6	2,7	0,1	3,8	27,5	3,7	13,4	147	11,1	7,5	0,48	0,04	8,0
A3	10,4	0,4	3,9	13,2	0,9	7,0	2,0	0,1	2,6	18,5	1,4	7,3	42,9	6,2	14,3	0,39	0,01	1,6
B1	4,7	0,6	11,9	16,5	1,6	10,0	1,1	0,1	8,5	6,9	1,0	15,0	<LD	-	-	0,24	0,02	6,5
B2	12,9	0,6	4,6	36,4	2,1	5,8	2,0	0,1	6,6	17,4	0,4	2,2	62,4	9,8	15,7	0,44	0,00	0,7
B3	10,9	1,0	9,2	27,3	3,7	13,4	1,9	0,1	7,1	19,5	1,1	5,8	156	37,4	24,0	0,64	0,05	8,3
B4	13,1	1,0	7,5	36,1	3,1	8,6	2,2	0,2	9,6	18,3	1,4	7,7	44,3	1,6	3,6	0,70	0,07	10,6
B5	48,1	3,7	7,8	36,0	4,2	11,6	3,4	0,7	21,2	28,8	2,6	9,1	59,6	21,9	36,7	0,34	0,03	8,4
C1	8,4	0,6	7,6	10,6	1,6	15,0	1,3	0,1	6,9	12,3	1,3	10,9	30,9	4,3	14,0	0,47	0,05	10,2
C2	19,4	3,9	20,2	12,7	2,7	20,9	1,7	0,3	20,0	17,8	3,1	17,6	41,6	3,1	7,4	0,28	0,05	19,6
C3	6,1	0,2	3,0	9,9	4,5	46,0	0,9	0,0	4,4	12,9	2,5	19,6	71,2	2,5	3,5	0,33	0,06	17,2
C4	35,7	7,4	20,8	41,1	0,3	0,7	2,2	0,3	11,7	21,8	4,8	22,1	72,7	10,0	13,8	0,32	0,02	5,6
D1	24,5	0,8	3,5	28,0	2,8	9,8	1,6	0,2	11,9	21,5	0,9	4,0	103	6,1	5,9	0,30	0,01	4,4