

## TEORES DE CHUMBO E CÁDMIO EM SUPLEMENTOS MINERAIS PARA BOVINOS COMERCIALIZADOS NO ESTADO DO PARANÁ

*(Values of lead and cadmium in mineral supplements for cattle commercialized in Paraná State)*

BUTURE, I.O.<sup>1</sup>; MARÇAL, W.S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Médica Veterinária e Bolsista do CNPq - Mestrado – UEL ;

<sup>2</sup>Médico Veterinário Professor Associado da Universidade Estadual de Londrina-PR.

**RESUMO** – Foi realizada uma investigação em misturas minerais, foi realizada uma pesquisa quantificando os elementos chumbo e cádmio em diferentes formulações, comercializadas no estado do Paraná. Os metais pesados foram determinados pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica por plasma de indução acoplada. Considerando como parâmetro de comparação às referências do National Research Council (1996) e Association of American Feed Control Official Incorporated (2001), em 30 diferentes marcas analisadas, 21 marcas apresentaram níveis de chumbo inorgânico superiores ao limite máximo aceitável que é de 30 ppm. Em todas as amostras o nível de cádmio encontrado superou o limite de 0,5 ppm que é o valor máximo aceitável. Os resultados demonstraram a urgente necessidade de monitoramento junto aos fabricantes e/ou revendedores, pois algumas misturas minerais podem ser eminentemente perigosas, possibilitando efeitos cumulativos tóxicos de chumbo e cádmio inorgânico em bovinos.

**Palavras-chave:** Metais pesados, Chumbo, Cádmio, Suplemento mineral, Bovinos.

**ABSTRACT** – An investigation of mineral mixtures was carried out by quantifying cadmium and lead levels found in different formulas commercialized in the Paraná State. These heavy metals were assayed by the spectrophotometric technique of atomic absorption by plasma of coupled induction. Taking into consideration international parameters of reference, 21 out of 30 analyzed brands displayed levels of inorganic lead higher than the maximum acceptable limit, which is 30ppm. However, in all tested samples the cadmium levels were higher than the maximum acceptable limit of 0.05 ppm. The results indicated an urgent necessity for manufacturer and the seller monitoring, since some of the mineral mixtures might be extremely dangerous and may cause cumulative toxic effects of lead and inorganic cadmium in cattle.

**Keywords:** Heavy metals, Lead, Cadmium, Mineral supplement, Cattle.

### Introdução

A comercialização de sal mineral para consumo animal no Brasil, particularmente em alguns estados onde a exploração pecuária é bem desenvolvida, como é o caso do estado do Paraná, representa uma significativa parcela de renda nos agronegócios. Por esse motivo, as indústrias produtoras e/ou misturadoras, visando baratear custos, para ganhar mercado e garantir suas vendas, utilizam fontes de matérias-primas escolhidas pelo preço mais acessível, inclusive aquelas advindas de importação.

Os aspectos de preço e qualidade representam constantes preocupações entre nutricionistas, clínicos veterinários e técnicos voltados a saúde e produção animal. Entretanto, acredita-se que algumas novas formulações minerais possam estar contaminadas por elementos tóxicos, sobretudo metais pesados e substâncias radioativas. Essa suspeita, aliada ao fato de que o governo brasileiro, através do Ministério da Agricultura (Portaria SRD n.º 20 de 06/07/1997), liberou o uso de fontes alternativas de fósforo a partir de fosfatos de rochas, reiteram a necessidade de se monitorar as formulações minerais

destinadas ao consumo animal no país. Além disso, existem no mercado nacional aproximadamente 5.500 diferentes misturas minerais sendo amplamente comercializadas (MARÇAL *et al.*, 1998).

O chumbo e o cádmio são considerados por muitos estudiosos como elementos químicos inorgânicos de maior risco à saúde dos animais de criação, particularmente na espécie bovina (ANDRIGUETTO *et al.*, 1990; ALLEN, 1992; VILLEGRAS-NAVARRO, 1993; NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1996; MARÇAL *et al.*, 1999; MARÇAL *et al.*, 2001; MARÇAL *et al.*, 2003b).

Do ponto de vista econômico, diferentes autores destacaram que os metais pesados, em particular o chumbo e o cádmio quando presentes em suplementos alimentares para animais podem causar alterações orgânicas importantes, modificando a performance dos animais (ASSOCIATION OF AMERICAN FEED CONTROL OFFICIALS INCORPORATED, 2001), podendo acarretar significativas alterações no sistema reprodutivo dos bovinos (McDOWELL, 1985; MARACEK *et al.*, 1998) inclusive abortamento (STUART e OEHME, 1982; McDowell, 1985; MARÇAL *et al.*, 2001).

Sob essa ótica, pesquisadores de vários locais do mundo demonstraram a possibilidade de formulações minerais contaminadas por metais pesados, atingirem a cadeia trófica alimentar atingindo os bovinos e, por conseguinte, o homem através do consumo de produtos e/ou subprodutos de origem animal notadamente tóxicos, o que representa potencial risco à saúde pública (ANDRIGUETTO *et al.*, 1990; ALLEN, 1992; JUNQUEIRA, 1993; CAMPOS NETO e MARÇAL 1996; MARÇAL *et al.*, 1998; MARÇAL *et al.*, 2001).

GRAIG *et al.* (1991), realizaram análise de tecidos do fígado e rins de animais abatidos de várias espécies e encontraram a presença de cádmio e chumbo nos tecidos de todas as espécies, reiterando o perigo de acúmulo e efeito residual desses elementos metálicos. OSKARSSON *et al.* (1992), estudaram a transferência do chumbo para o leite em vacas expostas ao metal pesado e verificaram uma correlação de nível de chumbo no sangue e no

leite. Segundo os autores essa observação compromete a cadeia produtiva, pois o homem pode se intoxicar através do consumo de produtos de origem animal.

Em relação ao aspecto toxicológico o cádmio causa severas alterações patológicas como disfunção renal, tumor e necrose testicular, arteriosclerose, lesões no sistema nervoso central e inibição de crescimento em seres humanos e animais (ANDRIGUETTO *et al.*, 1990). O cádmio ainda se acumula no leite, ovos e carne, sendo que sua concentração nos tecidos é proporcional a sua ingestão (SHIRLEY, 1985). CHURCH e POND (1977) destacaram que o cádmio é perigoso para a saúde pública por causar problemas de esterilidade, lesões renais e testiculares, além de anemia. TAKEBAYASHI *et al.* (2000) confirmaram que o cádmio foi responsável por problemas renais em pacientes humanos, induzindo osteomalácia pela atrofia no túbulo proximal com alterações na reabsorção de fósforo. O chumbo por sua vez manifesta seus efeitos tóxicos de três formas: encefalopatia, gastroenterite e degeneração dos nervos periféricos (BLOOD *et al.* 1991).

O objetivo do presente trabalho foi investigar a presença de chumbo e cádmio em diferentes suplementos minerais para bovinos mais comercializados no estado do Paraná, visando contribuir com as ações de rastreabilidade e produção orgânica de bovinos.

## Material e Métodos

As amostras de sal mineral foram coletadas diretamente do estoque disponível em estabelecimentos comerciais, além de propriedades rurais colaboradoras. As amostras foram acondicionadas em recipientes de plástico transparente, previamente identificados, com aproximadamente 200 gramas de cada marca comercial. As análises foram efetuadas no Laboratório Rodes Química, na cidade de Cajati, Estado de São Paulo.

Na metodologia analítica empregada para a determinação dos elementos no sal mineral, as amostras foram previamente secas a 110º C por aproximadamente duas horas. A solubilização foi feita com os ácidos nítrico,

perclórico e fluorídrico. Procedeu-se a determinação dos metais por espectrofotometria de absorção atômica por plasma de indução acoplada, empregando-se um equipamento Varian, modelo 220 FS, de alta sensibilidade. Os elementos chumbo e cádmio foram separados da amostra por extração com pirrolidina ditiocarbamato de amônia (APDC) p.a. em pH 2,3 + 0,1. A metodologia de análise empregada, baseou-se no manual da AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1980) e na descrição de EATON, GREENBERG e TRUSSELL (1995). As análises foram executadas com uma única amostragem, pois

o laboratório citado mantém padrão de excelência no controle de qualidade dos equipamentos, com aferições e calibragens constantes. O limite mínimo de determinação do método para o chumbo é 1,5 ppm e para o cádmio é 0,5 ppm.

## Resultados e Discussão

Os resultados obtidos estão apresentados na TABELA 1. Observa-se que os valores encontrados de chumbo variaram de 16 ppm (amostra 15) a 625 ppm (amostra 17). Para o cádmio os valores oscilaram entre 2 ppm (amostras 15, 28 e 30) a 57 ppm (amostra 19).

TABELA 1 – TEORES DE CHUMBO E CÁDMIO (MÉDIA E DESVIO PADRÃO) EM SUPLEMENTOS MINE-RAIS COMERCIALIZADOS NO ESTADO DO PARANÁ. (n=30), 2004.

Amostra	Município	Chumbo em ppm	Cádmio em ppm
01	Rio Bom	68 ± 3,2	6 ± 0,9
02	Apucarana	29 ± 1,3	4 ± 0,3
03	Joaquim Távora	89 ± 4,2	3 ± 0,2
04	Nova Santa Bárbara	41 ± 1,9	9 ± 0,9
05	São Jerônimo da Serra	44 ± 2,1	4 ± 0,5
06	Curiúva	117 ± 5,6	28 ± 4,2
07	Santana do Itararé	24 ± 1,0	5 ± 0,6
08	São José da Boa Vista	70 ± 3,4	5 ± 0,7
09	Ibaiti	44 ± 2,0	3 ± 0,3
10	Borrazópolis	83 ± 4,0	3 ± 0,1
11	Lindópolis	69 ± 3,0	4 ± 0,5
12	Manoel Ribas	29 ± 1,2	6 ± 0,9
13	Castro	44 ± 2,2	5 ± 0,6
14	Cornélio Procópio	33 ± 1,5	5 ± 0,6
15	Maringá	16 ± 0,9	2 ± 0,1
16	Maringá	194 ± 9,0	40 ± 6,1
17	Cascavel	625 ± 30,1	7 ± 0,8
18	Toledo	68 ± 3,2	3 ± 0,4
19	Londrina	27 ± 1,2	57 ± 8,5
20	Umuarama	104 ± 5,0	2 ± 0,1
21	Jandaia do Sul	26 ± 1,1	4 ± 0,5
22	Londrina	363 ± 18,0	6 ± 0,7
23	Catanduvas	524 ± 25,1	9 ± 1,0
24	Piraí do Sul	36 ± 1,6	3 ± 0,2
25	Paranavaí	45 ± 2,1	4 ± 0,3
26	Jaguariaíva	27 ± 1,3	4 ± 0,2
27	Ventania	30 ± 1,4	3 ± 0,3
28	Ponta Grossa	40 ± 2,1	2 ± 0,2
29	Jataizinho	37 ± 1,6	4 ± 0,4
30	Sapopema	29 ± 1,4	2 ± 0,1

Os resultados contidos na TABELA 1 demonstram que em 21 das 30 diferentes amostras, os valores de chumbo inorgânico extrapolaram o limite máximo aceitável de 30 ppm referenciado pelo NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1996) e ASSOCIATION OF AMERICAN OF FEED CONTROL INCORPORATED (2001). Em todas as amostras analisadas os valores de cádmio extrapolaram o limite máximo aceitável de 0,5 ppm.

A suspeita maior da presença de metais pesados nas misturas minerais analisadas é a de que estejam incorporados às fontes de macroelementos, sobretudo fósforo, porque este mineral representa o maior custo na composição de um sal mineral (SOUSA, 1981; ROSA, 1989). Em função disso, os fabricantes buscam esse elemento essencial em fontes alternativas mais baratas, como por exemplo, nos fosfatos naturais de rocha (AMMERMAN *et al.*, 1977; VIANA, 1985; ROSA, 1989; CAMPOS NETO, 1992; MARÇAL *et al.*, 1999), ou no ácido fosfórico importado (BRITO, 1993; MARÇAL *et al.*, 1998). Todavia, deve ser lembrado que os metais pesados podem ser oriundos de matérias-primas de microelementos (CAMPOS NETO e MARÇAL, 1996). Estudos complementares poderão evidenciar a origem da contaminação, já que o presente trabalho pode ser considerado como uma triagem neste propósito.

Com a quantificação dos dois elementos tóxicos da presente pesquisa, a próxima etapa poderá oportunizar a investigação de desempenho dos rebanhos consumidores dos sais minerais contaminados. Sabe-se que há aspectos subclínicos ou silenciosos que devem ser observados como alerta: os bovinos que consumem sal mineral com níveis considerados tóxicos pela presença de chumbo e cádmio podem ter alterações no sistema reprodutivo, interferências no ciclo reprodutivo das vacas, anestro, aumento no intervalo entre-partos e alterações de desempenho, como referem STUART e OEHME (1982), McDOWELL (1985), MARACEK *et al.* (1998), MARÇAL *et al.* (1999) e MARÇAL *et al.* (2001).

Outro aspecto importante é o antagonismo mineral, onde o chumbo e o cádmio presentes em suplementos minerais induzem a deficiência de elementos essenciais da dieta mineral dos

bovinos, principalmente de cálcio (BARTON *et al.*, 1978; NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1996; MARÇAL, 1996; MARÇAL *et al.*, 2003). Deve-se salientar que o chumbo e o cádmio antagonizam as ações do zinco, que é um mineral essencial no metabolismo de algumas enzimas, sendo um constituinte específico da anidrase carbônica, agindo também como catalisador das aldolases, enolases, fosfatases, catalases e peptidases, estando, portanto, envolvido com a síntese protéica e o metabolismo dos carbohidratos (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1996; MARÇAL *et al.*, 2003b).

É preciso destacar, contudo que há uma preocupação ambientalista da presença de metais pesados em suplementos minerais de bovinos. A ingestão de elementos inorgânicos em grandes quantidades, causada pelo alto índice de contaminação dos suplementos, leva os bovinos a defecarem grandes quantidade de fezes diariamente. Isto pode significar, em curto prazo, a contaminação itinerante do solo, da vegetação e das fontes de água potável, conforme já verificaram diferentes autores (SHIRLEY, 1985; MARÇAL *et al.*, 2003a).

## Conclusões

Os resultados permitiram as seguintes conclusões:

1º) 70% dos suplementos minerais avaliados apresentaram teores de chumbo superiores a 30 ppm, que é o limite máximo aceitável;

2º) Os teores de cádmio de todas as amostras estudadas apresentaram valores entre 2,0 e 57,0 ppm, estando acima dos teores permitidos pela legislação.

## Referências

- ALLEN, J.D. Minerals in animal feed. **Industrial Minerals**, London, n.292, p.35-39, 1992.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Annual book of ASTM Standards**. Philadelphia, 1980.
- AMMERMAN, C.B.; MILLER, S.M.; FICK, K.R.; HANSARD, S.L. Contaminating elements in mineral supplements and their potential toxicity: a review. **Journal of Animal Science**, Champaign, v.44, n.3, p.485-508, 1977.

- ANDRIGUETO, J. M.; PERLY, L.; MINARDI, I.; GEMAEL, A.; FLEMMING, J.S.; SOUZA, G.A.; BONA FILHO, A. Os princípios nutritivos e suas finalidades. In: **Nutrição animal**. 4.ed. São Paulo: Nobel, 1990. p.189-255.
- ASSOCIATION OF AMERICAN FEED CONTROL OFFICIALS INCORPORATED. **Official guidelines for contaminant levels permitted in mineral feed ingredients**. Indiana, 2001.
- BARTON, J.C.; CONRAD, M.E.; HARRISON, L. Effects of calcium on the absorption and retention of lead. **Journal of Laboratory Clinical Medicine**, Saint Louis, v.91, p.366-76, 1978.
- BLOOD, D.C.; HENDERSON, J.A.; RADOSTITS, M. **Clínica Veterinária**. 7.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1991.
- BRITO, J. **Fosfato bicálcico feed grade**. Cajati: Serrana, 1993. Apostila mimeo.
- CAMPOS NETO, O. Pesquisa esclarece dúvidas sobre déficit na nutrição animal. **O Corte**, São Paulo, v.24, p.14, 1992.
- CAMPOS NETO, O.; MARÇAL W.S. Os fosfatos na nutrição mineral de ruminantes. **Revista dos Criadores**, São Paulo, n.793, p.8-10, 1996.
- CHURCH, D.C.; POND, W.G. **Bases científicas para la nutricion y alimentación de los animales domésticos**. Zaragoza: Acríbia, 1977.
- CRAIG, D.C.S.; CHAN, W.; SASCHENBRECKER, P.W. Multielement concentrations in liver and kidney tissues from five species of canadian slaughter animals. **Journal of Association of Official Analytical Chemists**, Arlington, v.74, n.4, p.587-591, 1991.
- JUNQUEIRA, O.M. Metais pesados contaminam carne. **Avicultura & Suinocultura Industrial**, São Paulo, n.38, p.27-29, 1993.
- McDOWELL, L.R. **Nutrition of grazing ruminants in warm climates**. Orlando: Academic Press, 1985.
- MARACEK, I.; LAZAR, L.; DIETZOVA, I.; KORENEKOVA, B.; CHOMA, J.; DAVID, V. Residues of heavy metals in cow reproductive organs and morbidity of cattle in the fallout region of a metallurgical plant. **Veterinarni Medicina Czech**, Praga, n.43, v.9, p.283-287, 1998.
- MARÇAL, W.S. **Valores sangüíneos de bovinos nelore em pastejo de Brachiaria decumbens, suplementados com sal mineral naturalmente contaminado por chumbo**. Botucatu, 1996. Tese (Doutorado) – Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, Universidade Estadual Paulista.
- MARÇAL W.S.; VILLEGRAS-NAVARRO, A.; NASCIMENTO, M.R.L.; GUERRA, A.P.; FUJIHARA, C.J.; BRUSCHI, A.B.M. Bovinos e equinos como bioindicadores da poluição ambiental. **Revista Brasileira de Ciência Veterinária**, Niterói, v.10, n.1, p.16-20, 2003a.
- MARÇAL W.S.; GASTE, L.; NASCIMENTO, M.R.L.; LIBONI, L.; GOMES, G.P. Cadmium concentration in mineral salt mixtures used as supplementation in beef cattle food. **Veterinarski Arhiv**, Zagreb, v.73, n.1, p.47-53, 2003.
- MARÇAL, W.S.; GASTE, L.; LIBONI, M.; PARDO, P.E.; NASCIMENTO, M.R.; HISASI, C. Concentration of lead in mineral salt mixtures used as supplements in cattle food. **Experimental and Toxicologic Pathology**, Jena, v.53, p.7-9, 2001.
- MARÇAL, W.S.; GASTE, L.; LIBONI, M.; PARDO, P.E.; NASCIMENTO, M.R.; HISASI, C. Lead concentration in mineral salt mixtures used in beef cattle food supplementation in Brazil. **Veterinarski Arhiv**, Zagreb, v.69, n.6, p.349-355, 1999.
- MARÇAL, W.S.; CAMPOS NETO, O.; NASCIMENTO, M.R.L. Valores sangüíneos de chumbo em bovinos Nelore suplementados com sal mineral naturalmente contaminado por chumbo. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.28, n.1, p.53-57, 1998.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL. Subcommittee on Mineral Toxicity in Animals **Nutrient requirements of beef cattle**. Washington: National Academy of Science, 1996.
- OSKARSSON, A.; JORHEM, L.; SUNDBERG, J.; NILSSON, N.G.; ALBANUS, A. Lead poisoning in cattle – transfer of lead to milk. **The Science of the Total Environment**, Michigan, v.111, p.83-94, 1992.
- ROSA, I.V. Fosfato natural como suplemento de fósforo para bovinos. In: VALLE, E.R. *et al.* **Coletânia de seminários técnicos 1986/88**. Campo Grande: Embrapa, 1989. p.59.
- SHIRLEY, R.L. Water requirements for grazing ruminants and water as a source of minerals. In: McDowell, L.R. **Nutrition of grazing ruminants in warm climates**. Orlando: Academic Press, 1985. p.182-186.
- SOUZA, J.C. **Aspectos da suplementação mineral de bovinos de corte**. Campo Grande: EMBRAPA/CNPG, 1981. (Circular Técnica, 5).
- STUART, L.D.; OEHME, F.V. Environmental factors bovine and porcine abortion. **Veterinary and Human Toxicology**, Manhattan, v.24, p.435-41, 1982.

TAKEBAYASHI, S.; JIMI, S.; SEGAWA, M.; KIYOSHI, Y. Cadmium induces osteomalacia mediated by proximal tubular atrophy and disturbances of phosphate reabsorption: a study of 11 autopsies. **Pathology Research and Practice**, Stuttgart, v.196, n.9, p.653-663, 2000.

VIANA, J.A.C. Fontes de sais minerais para bovinos e o desafio de suplementos de fósforo no Brasil. In: SIMPÓSIO SOBRE NUTRIÇÃO DE BOVINOS, 3., 1985, Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: FEALQ, 1985. p.462-464. VILLEGAS-NAVARRO, A. Determination of lead in paired samples of blood and synovial fluid of bovines. **Experimental and Toxicologic Pathology**, Jena, v.45, p.47-9, 1993.

Recebido para publicação: 15/09/2004  
Aprovado: 21/03/2005