

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – FURG
FACULDADE DE MEDICINA – FAMED
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DA SAÚDE

**AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA DE ELEMENTOS TRAÇO EM SOLOS DE
ÁREAS COM DIFERENTES PERFIS DE CONTAMINAÇÃO**

RIO GRANDE
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – FURG



FACULDADE DE MEDICINA – FAMED

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DA SAÚDE

**AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA DE ELEMENTOS TRAÇO EM SOLOS
DE ÁREAS COM DIFERENTES PERFIS DE CONTAMINAÇÃO**

Paula Florencio Ramires

Orientador: Prof. Dr. Flávio Manoel Rodrigues da Silva Júnior

**Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciências da
Saúde da Universidade Federal de
Rio Grande como requisito parcial
para obtenção do título de
Doutora em Ciências da Saúde.**

**Orientador: Prof. D^rFlávio Manoel Rodrigues da
Silva Júnior**

**Rio Grande
2021**

Paula Florencio Ramires

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências da Saúde da Universidade Federal de Rio Grande como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Ciências da Saúde.

AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA DE ELEMENTOS TRAÇO EM SOLOS DE ÁREAS COM DIFERENTES PERFIS DE CONTAMINAÇÃO

Banca Examinadora:

Prof^a D^{ra} Ana Luiza Muccillo-Baisch (FURG)

Prof^a D^{ra} Vera Maria Ferrão Vargas (UFRGS – externo)

Prof^a D^{ra} Samantha Eslava Gonçalves Martins (NIVA, Noruega – externo)

Prof^a Dr^a Marina dos Santos (UFPEL – externo – suplente)

Orientador: Prof. D^r Flávio Manoel Rodrigues da Silva Júnior

“Ninguém entra em um mesmo rio uma segunda vez, pois quando isso acontece já não se é o mesmo, assim como as águas serão outras.”
Heráclito

Agradecimentos

Agradeço...

A minha FÉ, que sempre me fez seguir em busca dos meus sonhos, mesmo nos momentos de angústias, dúvidas e desalento,

Aos meus familiares, pai, mãe, irmãos e sobrinhos pelo carinho e apoio, em especial, a minha MÃE pelo ombro amigo, por todo amor, conforto, colo, momentos difíceis e em que quase sucumbi, foi ela, minha MÃE e minha FÉ que me fizeram renascer,

Ao meu orientador pelo carinho, incentivo, respeito, confiança, dedicação, troca de experiências, pelas oportunidades que sempre me ofereceu, pela contribuição para meu crescimento profissional e por todas as orientações, meu enorme RESPEITO e GRATIDÃO,

Aos meus colegas de grupo de pesquisa, Laboratório de Ensaios Farmacológicos e Toxicológicos – LEFT, pela troca de vivências e experiências,

Aos meus professores da Pós-Graduação em Ciências da Saúde por todas contribuições e aprendizagens,

Aos colegas de curso por todos os momentos vividos,

Ao Prof. Dr. Nicolai Mirlean por ceder gentilmente os dados de Rio Grande para o desenvolvimento da pesquisa,

À Prof^a.D^{ra}. Diana Adamatti pela colaboração no desenvolvimento futuro da Macro de HHRA,

Ao colega, Rodrigo Brum, pela ajuda nos cálculos entre as distâncias das fontes de poluição e do risco,

À Banca de Defesa por ter aceitado contribuir com esta pesquisa,

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Super (Capes) pelo auxílio financeiro disponibilizado a esta pesquisa.

SUMÁRIO

Resumo.....	7
Abstract.....	7
LISTA DE TABELAS.....	9
LISTA DE FIGURAS.....	9
Introdução.....	12
Revisão de Literatura.....	13
Os solos urbanos.....	13
Danos à saúde pela exposição a elementos traço.....	15
Avaliação de risco à saúde humana.....	16
<i>Coleta e avaliação dos dados</i>	17
<i>Avaliação da exposição</i>	17
<i>Avaliação da Toxicidade</i>	18
<i>Caracterização do Risco</i>	18
O uso do SIG como ferramenta para auxiliar a avaliação de risco à saúde humana.....	19
Objetivos.....	20
Material e Métodos.....	20
Áreas de Estudo.....	20
Região de Candiota.....	20
Rio Grande.....	21
Avaliação do Risco à Saúde Humana.....	23
Avaliação da Exposição.....	23
Avaliação de Risco Não-Carcinogênico e Carcinogênico.....	23
Distribuição espacial.....	25
Referências.....	26
Artigo 1.....	33
Artigo 2.....	65
Referências.....	95
Conclusão.....	108

Resumo

As atividades antropogênicas (industriais, agrícolas, mineração, despejo de resíduos urbanos e construção de solos) e as fontes naturais podem liberar metais e metaloides para o meio ambiente. A contaminação dos solos por metais e metaloides pode causar danos à saúde da população exposta, através das vias oral, dérmica, inalatória e/ou alimentar. A avaliação de risco à saúde humana (ARSH) (ferramenta que estima o potencial risco que a população está sujeita a substâncias químicas), associada ao sistema de informações geográficas (SIG) pode identificar áreas prioritárias para o gerenciamento. A contaminação dos solos por metais e metaloides na região de Candiota é oriunda das atividades de exploração do carvão e em Rio Grande (solos originais e construídos) das fontes recentes (complexo industrial ativo dominado por indústrias de fertilizantes, petroquímica e de grãos) e pretéritas. O objetivo do estudo foi realizar a avaliação e espacialização do potencial risco à saúde humana de metais e metaloides no solo para crianças e adultos, na região de Candiota (Candiota, Hulha Negra, Pedras Altas e Pinheiro Machado) e na cidade de Rio Grande, no sul do Brasil. Nas áreas de estudo os riscos não carcinogênicos do Cu, Pb, Zn, Ni, Cr, Fe, Mn, Cd, As e Se e os riscos carcinogênicos do As, na região de Candiota, e em Rio Grande (Cu, Pb, Zn, Cr, Fe, Ni e Hg) foram estimados e espacializados. Na região de Candiota (primeiro estudo), os resultados demonstraram potencial risco do Mn, em crianças, sendo o Mn e o Fe os metais com maior contribuição para o risco à saúde humana na população estudada. As não apresentou risco carcinogênico para adultos. O quociente de risco não carcinogênico para Cr, As, Fe, Pb, Ni, Zn e Cu foi maior em áreas mais próximas à mineração de carvão, enquanto Mn, Se e Cd apresentam os maiores valores de quociente de risco nas cidades circunvizinhas. Em Rio Grande (segundo estudo), 63, 81% das amostras de solos originais e 57,14% das amostras dos solos construídos apresentaram risco não carcinogênico de pelo menos um metal. Aproximadamente 10% das amostras apresentaram risco carcinogênico para o Cr, na forma hexavalente. O potencial risco foi maior nas vias de exposição dérmica (Hg, Ni e Cr) e oral (Fe, Cu e Zn). O risco não carcinogênico para Hg, Cr (VI) e Pb apresentou distribuição heterogênea entre os solos originais e solos de aterro. Houve associação entre as distâncias de algumas fontes atuais de poluição e o potencial risco de alguns metais, quanto menor a distância maior o potencial risco. As áreas estudadas demonstraram que a utilização de ARSH identifica áreas prioritárias com potencial risco à saúde da população, contaminadas passíveis de gerenciamento.

Palavras-chave: Solo contaminado; U.S.EPA; ARSH; metais; SIG; aterros; industrialização; urbanização; carvão; mineração e termelétrica

ODS 3 Saúde e Bem-estar: Garantir o acesso à saúde de qualidade e promover o bem-estar para todos, em todas as idades.

ODS 11 Cidades e comunidades sustentáveis: Tornar as cidades e os assentamentos humanos inclusivos, seguros, resilientes e sustentáveis

Abstract

Anthropogenic activities (industrial; agricultural; mining; urban waste and soil construction) can release contaminants, for example, trace elements into the environment. The contamination of soils by trace elements can damage the health of the exposed population. through oral, dermal, inhalation

and/or food routes. The human health risk assessment (HHRA) estimates the potential risk that the population is subject to environmental contamination, associated with the geographic information system (GIS) that can identify priority management areas. Soil contamination by metals in the Candiota region comes from coal mining and the thermoelectric power plant, and in Rio Grande (original and constructed soil) from recent sources (active industrial complex dominated by fertilizer, petrochemical and grain industries) and past tense. The objective of the study was to carry out the evaluation and spatialization of the potential risk to human health of metals and metalloids in soil for children and adults, in the region of Candiota (Candiota, Hulha Negra, Pedras Altas and Pinheiro Macahado) and in the city of Rio Grande in southern Brazil. In the study areas, the non-carcinogenic risks (HQ) of Cu, Pb, Zn, Ni, Cr, Fe, Mn, Cd, As and Se and the carcinogenic risks of As, in the region of Candiota, and in Rio Grande (Cu, Pb, Zn, Cr, Fe, Ni and Hg) were estimated and spatialized. In the region of Candiota, the results showed a potential risk to Mn in children. Mn (HQ_{derm} 72.41 to 96.09% and HQ_{inh} 40.84 to 82.52%) and Fe (HQ_o 43.90 to 81.44%) were the metals with the greatest contribution to the risk to human health in the population studied. As did not present a carcinogenic risk for adults. The potential non-carcinogenic risk for Cr, As, Fe, Pb, Ni, Zn and Cu was higher, close to coal mining areas, while Mn, Se and Cd have the highest HI_{inc} values in Pinheiro Machado; Pedras Altas and Hulha Negra. In Rio Grande, 63.81% of the original soil samples and 57.14% of the constructed soil samples presented potential non-carcinogenic risk to at least one metal. Approximately 10% of the samples presented a carcinogenic risk for the hexavalent form of Cr. The potential risk was greater in the dermal (Hg, Ni and Cr) and oral (Fe, Cu and Zn) exposure routes. The non-carcinogenic risk for Hg, Cr VI and Pb was heterogeneously distributed between original and landfill soils. There is an association between the distances of some current sources of pollution and the potential risk to some metals, the smaller the distance, the greater the potential risk. The areas studied demonstrated that the use of HHRA identifies areas with potential risk to the health of the population, contaminants that can be managed. The HHRA associated with SIG identified priority areas for managing soil contamination.

Keywords: Contaminated soil; U.S.EPA; HHRA; metals; GIS; landfills; industrialization; urbanization; coal; mining and thermoelectric

SDG 3 Health and Wellness: Ensure healthy lives and promote well-being for all at all ages

SDG 11 Sustainable cities and communities: Make cities and human settlements inclusive, safe, resilient and sustainable

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros usados para calcular a dose média diária (ADD). quociente de risco (HQ) e risco carcinogênico em crianças e adultos.....	24
--	----

Artigo 1

Table 1 Parameters used to calculate exposure doses, risk quotient and carcinogenic risk in children and adults.	42
Table 2 Non-Carcinogenic risk index (HI _{nc}) in children and adults exposed to soils contaminated by PHEs.....	Error! Indicador Não Definido .4

Artigo 2

Tabela 1 - Parâmetros usados para calcular a dose média diária (ADD). quociente de risco (HQ) e risco carcinogênico em crianças e adultos.....	74
Tabela 2 - Índice de Risco não-carcinogênico (HI _{nc}) em crianças e em adultos e carcinogênico (HI _c) em adultos em Solos Originais.....	788
Tabela 3 - Índice de Risco não-carcinogênico (HI _{nc}) em crianças e em adultos e carcinogênico (HI _c) em adultos em Aterros.....	82
Tabela 4 - Distância entre as fontes de poluição e potencial de risco à saúde humana.....	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas da avaliação de risco.....	17
Figura 2 - Região de Candiota	211
Figura 3 - Localização de Rio Grande e distribuição dos solos construídos (aterros).....	222

Artigo 1

Figure 1 - Candiota coal region and soil sampling points.....	Error! Indicador Não Definido .9
Figure 2 - Contribution of PHEs to Non-Carcinogenic Hazard Risk (HQ) in children in the oral exposure route.....	Error! Indicador Não Definido .5
Figure 3 - Contribution of PHEs to Non-Carcinogenic Hazard Risk (HQ) in children in the dermal exposure route.....	Error! Indicador Não Definido .5
Figura 4 - Contribution of PHEs to Non-Carcinogenic Hazard Risk (HQ) in children in the inhalation exposure route.	Error! Indicador Não Definido .6
Figura 5 - Spatial distribution of PHEs non-carcinogenic HI in Candiota region (a) - Cu; (b) - Pb; (c) – Ni; (d) – Zn; (e) - Cr; (f) – Fe; (g) – Cd; (h) – Se; (i) – As.	Error! Indicador Não Definido .7
Figura 6 - HI _{nc} of Mn clusters in Candiota region.....	Error! Indicador Não Definido .8

Artigo 2

Figure 1 - Localização de Rio Grande, distribuição dos aterros e as principais fontes potenciais de poluição.....	70
Figure 2 - Rosa dos Ventos de Rio Grande no período estudado.....	71
Figure 3 - Percentage of soil samples according to the soil quality class of CONAMA Resolution 420/2009.....	76
Figura 4 - Percentual de amostras com risco a pelo menos um metal (a) Solos Originais e (b) Aterros.....	77
Figura 5 - Distribuição espacial da contribuição das vias de exposição oral e dérmica para o potencial risco não-carcinogênico.....	86
Figura 6 - Distribuição espacial dos HIs em crianças.....	88

LISTA DE SIGLAS

ADD - AVERAGE DIALY DOSE

ANEEL - AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA

ARSH - AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA

As - ARSÊNIO

ASTDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS

ATP - ADENOSINA TRIFOSFATO

Cd - CÁDMIO

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

CGTEE - COMPANHIA DE GERAÇÃO TÉRMICA DE ENERGIA ELÉTRICA

CNCD - DOENÇAS NÃO TRANSMISSÍVEIS

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE

Cr - CROMO

Cr (III) - CROMO TRIVALENTE

Cr (VI) - CROMO HEXAVALENTE

Cu - COBRE

DNA - DEOXYRIBONUCLEIC ACID

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY

Fe - FERRO

GIS - GEOGRAPHIC INFORMATION SYSTEM

Hg - MERCÚRIO

HHRA - HEALTH HUMAN RISK ASSESSMENT

HI - RISK INDEX

HI_{nc} - RISK INDEX NON-CARCINOGENIC

HI_c - RISK INDEX CARCINOGENIC

HQ - HAZARD QUOTIENT

HQ_{nc} - HAZARD QUOTIENT NON-CARCINOGENIC

HQ_c - HAZARD QUOTIENT CARCINOGENIC

IARC - INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA

IDW - INVERSE DISTANCE WEIGHTED

LOAEL - LOW OBSERVED ADVERSE EFFECT LEVEL

Mn - MANGANÊS

Ni - NÍQUEL

NOAEL - NO OBSERVED ADVERSE EFFECT LEVEL

OMS - ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE

Pb - CHUMBO

PHEs - POTENTIALLY HARMFUL ELEMENTS

RfD - REFERENCE DOSE

QGis - QUANTUM GEOGRAPHIC INFORMATION SYSTEM

Se - SELÊNIO

SF - FACTOR OF CARCINOGENICITY

SIG - SISTEMA DE INFORMAÇÃO GEOGRAFIA

SQI - SUBSTÂNCIA QUÍMICA DE INTERESSE

VRQ - VALOR DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE

VP - VALOR DE PREVENÇÃO

VI - VALOR DE INVESTIGAÇÃO

Zn - ZINCO

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION

Introdução

A contaminação dos solos expõe o homem a diversas substâncias potencialmente perigosas, como por exemplo, os metais e metaloides. As fontes de contaminação por estes metais e metaloides podem ser industriais, agrícolas, mineração e despejo de resíduos urbanos. Os metais e metaloides podem causar danos à saúde humana através das vias de exposição oral, dérmica, inalatória e alimentar. A exposição a estes solos pode causar danos neurológicos (Al Osman et al., 2019; D'orea, 2018; Liu et al., 2011), problemas de pele, renais e hepáticos e asma (Hedberg, 2020), distúrbios de crescimento (Liu et al., 2011; Al Osman et al., 2019; Despres et al., 2005; Menezes-Filho et al., 2018) e genotóxicos e mutagênicos (Mishra e Bharagava, 2016).

Os danos à saúde associados à exposição a contaminantes do solo podem ser avaliados usando abordagem epidemiológica. Porém, algumas ferramentas menos custosas podem ser utilizadas para avaliar estes riscos. A Avaliação de Risco à Saúde Humana (ARSH) tem sido apontada como uma eficiente ferramenta para avaliar e gerenciar áreas contaminadas (Brum et al., 2021). Esta ferramenta é um modelo probabilístico desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) para avaliar o risco à saúde humana a exposição a substâncias químicas de interesse (SQI). Os modelos probabilísticos não relacionam a causa e o efeito de maneira exata, pois se baseam em tendências de conjunto de dados (Cathcart, 2017). Diversos estudos têm utilizado a ARSH para estimar os riscos a exposição a metais e metaloides.

Soltani-Gerdefaramarzi et al. (2021), usando a ARSH, mostraram que a contaminação de solos urbanos de uma cidade industrial do Irã estava associada aos riscos não carcinogênico e carcinogênico para a população em estudo dos metais e metaloides (Zn, Pb, Cr, Cu, Ni, As, Co e Cd). Suporn et al. (2020) avaliaram o risco não carcinogênico e carcinogênico em amostras de aterros contaminados por Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Ni, Pb e Zn. Esses autores demonstraram que a exposição prolongada aos solos contaminados causa efeitos adversos na saúde da população. Long et al. (2021) investigaram os efeitos de diferentes atividades industriais no risco à saúde humana. Guo et al. (2020) revelaram que atividades de mineração e de fundição causam alto risco à saúde dos residentes pela emissão e distribuição de metais em partículas atmosféricas em áreas do entorno dessas atividades. Ressaltaram que a geração de energia por termelétricas é uma atividade industrial com bastante influência no risco à saúde.

Estudos epidemiológicos, como mencionado anteriormente, são mais custosos em relação à ARSH, e nas regiões estudadas no presente trabalho, o número é ainda reduzido. Além deles, os pesquisadores tem conduzidos estudos com modelos experimentais. Em Candiota-RS, Da Silva Pinto et al. (2017) investigaram a genotoxicidade na população adulta residente na região das minas de carvão (Candiota, Pedras Altas, Pinheiro Machado, Hulha Negra, Herval, Bagé e Aceguá). Houve diferença no dano de DNA dos residentes na região carbonífera, no entanto não houve

diferença de micronúcleos na cavidade oral. Os autores ressaltam que fatores como local, tempo de residência e hábitos alimentares podem aumentar o risco de genotoxicidade. Dos Santos et al. (2019) investigaram a associação entre o dano de DNA e o estado nutricional, padrão alimentar e prevalência de doenças não transmissíveis (CNCD) nos mineradores de carvão. Os resultados sugerem que o estilo de vida e a prevalência de CNCD podem aumentar a extensão do dano ao DNA em mineradores de carvão. Da Silva Júnior et al. (2018) compararam a genotoxicidade em trabalhadores das minas de carvão (divididos em atividades de mineração, operador de máquinas e aqueles sem contato com o carvão) e indivíduos residentes que não tinham qualquer relação de trabalho com as minas. Os resultados demonstraram que os trabalhadores que tinham maior contato ocupacional com o carvão apresentavam mais dano mutagênico na cavidade oral.

Na cidade de Rio Grande-RS, Muccillo-Baisch et al. (2012) realizaram um estudo experimental com modelo animal (ratos) para demonstrar o potencial efeito do mercúrio na saúde da população local principalmente crianças através da ingestão involuntária de solos. O estudo comprovou que a ingestão de solos contaminados por mercúrio causou alterações na saúde dos ratos. Garcia et al. (2015) investigaram os efeitos dos elementos traço no desenvolvimento do feto. Para isto avaliaram ratas adultas durante os períodos pré-gravidez, gravidez e lactação expostas a estes elementos. Os resultados demonstraram efeitos deletérios nos parâmetros fisiológicos, hematológicos e comportamentais. Da Silva Júnior et al. (2013) estudaram os efeitos tóxicos de Zn, Cd, Cr, Pb, As, Cu e Ni pela ingestão de solos. Utilizaram modelo animal (ratos machos) com exposição ao solo contaminado através de gavagem. Os resultados demonstraram pouca diferença significativa comparado ao controle, contudo alertam que a ingestão desses solos por um longo período de tempo pode oferecer risco à saúde da população exposta.

Evidencia-se que estes estudos investigativos demandam tempo e recursos humanos, elevando os custos financeiros. Enquanto, na ARSH os custos diminuem porque sua operacionalização é simples, requer menos recursos humanos e seu poder de predição é alto. A ARSH estima o risco à saúde humana para gerenciar áreas contaminadas, a fim de reduzir ou minimizar os riscos a níveis aceitáveis. Em conjunto com o uso de sistema de informação geográfica – SIG pode ser capaz de identificar áreas prioritárias para gerenciamento do risco e consequentemente, torná-las aptas para novos usos ao adotar medidas de intervenção (CETESB, 2018), promovendo assim a saúde ambiental.

Revisão de Literatura

Os solos urbanos

O ambiente terrestre é composto por porções de terra, constituído por rochas, minerais e solos, formado pela decomposição das rochas matriz pelo intemperismo e pela ação de animais e plantas, influenciando na granulometria e na porosidade (Coelho et al., 2013). Os solos integram a paisagem e sofrem ação da biota, do clima, das condições hidrológicas e geomorfológicas sobre a rocha de origem em um determinado espaço de tempo. Quando o grau de atividade antropogênica é elevado, os processos de gênese e morfogênese são distintos daquele dos solos naturais, alterando as estruturas morfológicas, química e física dos solos em diferentes níveis formação desses solos, sendo denominados solos urbanos ou antropossolos (Araújo, 2017).

O solo urbano é aquele perturbado profundamente pelas atividades antropogênicas devido à deposição e remoção ou mistura de substratos (De Kimpe e Morel, 2000), podendo ser transportados de um lugar para outro (Craul, 1999; Bullock e Gregory, 2009). Sendo frequentemente caracterizado pela contaminação, compactação e impermeabilização do solo. De acordo com Li et al. (2018) estes solos estão distribuídos em parques, ao longo de estradas, campos esportivos, rios urbanos, áreas periurbanas, aterros sanitários, áreas de mineração e próximos a edifícios e indústrias. A expansão urbana resulta em mudanças no ambiente devido à pressão exercida pelas emissões de veículos, combustão de carvão, construção, eliminação de resíduos e incineração, metalurgia e uso de tintas em ambientes urbanos (Wong et al., 2006). Consequentemente as propriedades físicas, químicas e biológicas desse ambiente urbano são distintas do natural. A qualidade desses solos está associada à saúde e ao bem-estar dos humanos (Li et al., 2018).

As fontes antropogênicas que contribuem significativamente para o aumento das concentrações dos metais no ambiente são: as atividades extrativistas, queima de combustíveis fósseis, atividades de fundição de metal, atividades de eliminação de resíduo, atividades industriais, metalúrgicas e atividade agrícola através do uso de produtos como fertilizantes e pesticidas (Alloway, 2013). Chabukdhara e Nema (2013), Li et al. (2014) e Zhao et al. (2012) investigaram os níveis de contaminação e avaliaram o risco dos elementos traço no solo. Embora, os elementos-traço sejam encontrados no ambiente em baixas concentrações (Duffus, 2002), as atividades humanas contribuem para o enriquecimento geoquímico (Xu et al., 2013) no ambiente.

A contaminação dos solos por elementos traço, em regiões com atividades mineradora e usinas termelétrica, está relacionada aos elementos que estão presentes no carvão e as cinzas de sua queima (Goodarzi 2006; Tang et al., 2012). Em Candiota - RS de acordo com Swaine (1990); Swaine e Goodarzi (1995) a concentração de Mn foi superior duas vezes em relação a outras amostras de carvão brasileiras. E os elementos traço de menor concentração foram Cu, Mo, Se e Zn (Pires et al., 2002) e Kalkreuth et al. (2006) identificaram a presença de Se. Da Silva Júnior et

al.(2019) identificaram a contaminação por elementos traços (Zn, As, Se, Cd, Cr, Pb, Mn, Fe, Ni e Cu). Neste estudo os mesmos autores identificaram que o potencial risco do Mn e Cd têm associação positiva e o As negativa em relação à distância da usina termelétrica a carvão.

A contaminação dos solos de Rio Grande é influenciada pela emissão atmosférica do distrito industrial. Alguns estudos identificaram a contaminação dos solos por Zn, Cd, Cr, As, Pb, Ni e Cu (Da Silva Júnior et al., 2013), por Hg, em solos de praças urbanas, (Gripp, 2011), Zn; Cu; Cr; Pb; Cr; Hg e Ni (Mirlean e Gripp, 2018) nos bairros: Centro, Getúlio Vargas, Santa Teresa, Mangueira, Cidade Nova e Municipal e no distrito industrial. Também foi identificada a contaminação por Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, Hg, Ni e Zn dos solos em áreas urbanas aterradas (Fragomeni et al., 2010; Garcia et al., 2010 e Conceição, 2005).

O potencial risco dos solos contaminados por elementos traço para a saúde humana ocorre pelo contato dérmico, inalatório desses solos, pela ingestão de alimentos contaminados, ou pela ingestão involuntária desses solos (EPA, 2018). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - U.S. EPA estima que involuntariamente a ingestão de solo (solos + poeira) está na ordem de 100mg/dia para crianças de 0 a 6 meses; 200mg/dia para crianças de 6 meses até 12 anos e 100mg/dia para indivíduos acima de 12 anos (EPA. 2018). O risco à saúde humana é definido pela EPA (1989) como a probabilidade que determinado contaminante pode causar efeito adverso à saúde humana. Zhang et al. (2020) estimaram o risco à saúde humana a contaminação de arsênio e cádmio liberado pela usina de carvão no noroeste da China. Neste estudo os autores observaram que a ingestão oral é a principal via de exposição, além disso a localização da usina e a direção dos ventos contribuem para o aumento do risco à saúde humana. Cai et al. (2015) avaliaram o risco à saúde da população residente perto da mina de Tonglushan em Hubei - China pela exposição a elementos traço. A ingestão diária de As e Cd excederam ao limites recomendados, demonstrando os riscos do consumo de grãos cultivados em solos contaminados (Cai et al., 2015). Em Istambul Guney et al. (2010) avaliaram o risco à saúde de crianças pela ingestão de solos com elementos traço (As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) em praças, parques, playgrounds e áreas para piquenique. E observaram risco ao As pela ingestão involuntária, principalmente se houver comportamento de pica.

Danos à saúde pela exposição a elementos traço

Mesmo em quantidades traços, os metais e metaloides, podem causar poluição ambiental e toxicidade ao homem e em alguns casos danos irreversíveis à saúde. Os efeitos adversos dos elementos traço são conhecidos e os estudos têm demonstrado efeitos neurológicos (Al Osman et al., 2019; D'orea, 2018; Liu et al., 2011), problemas de pele, renais e hepáticos e asma (Hedberg,

2020). distúrbios de crescimento (Liu et al., 2011; Al Osman et al., 2019; Despres et al., 2005; Menezes-Filho et al., 2018) e genotóxicos e mutagênicos (Mishra e Bharagava, 2016). O arsênio está associado ao desenvolvimento de neurotoxicidade afetando a cognição e com consequências comportamentais (Tolins et al., 2014). Lima; Colon e Souza (2009) identificaram alterações auditivas em trabalhadores expostos ao mercúrio. Lemire et al. (2008) identificaram a diminuição da atividade mitocondrial produzida pelo zinco e a diminuição na produção de ATP em hepatócitos. Arsênio, cádmio e chumbo segundo estudos de Rai et al. (2010) quando em sinergismo prejudicam o funcionamento neuronal e a glial. O chumbo causa efeitos deletérios neurológicos, metabólicos, comportamentais, nos processos bioquímicos e gastrointestinais (Moreira e Moreira, 2004). O cobre em excesso induz ao estresse oxidativo, dano no DNA e diminuição no crescimento celular (Royer e Sharman, 2020). O ferro pode causar doenças neurodegenerativas (Liu et al., 2019) e doenças cardiovasculares (Klaassen, 2012). Chumbo pode causar danos digestivos, imunológicos, ósseos, hematológicos, renais e cardiovasculares (Klaassen, 2012). Além de problemas cognitivos, distúrbio comportamental, retardo no crescimento e problemas auditivos (Ihedioha; Ukoha e Ekere, 2017; WHO, 2006); neurotoxicidade (OMS, 2004).

O níquel em excesso pode causar problemas pulmonares como fibrose, bronquite crônica e enfisema (ASTDR, 2005). O cromo pode causar dermatite alérgica (Broadhurst e Domenico, 2006). A exposição crônica ao cádmio causa problemas renais, anemia, hipertensão, doenças cardiovasculares e perda do sentido e do olfato; e doença de Itai-itai (Plant e Thornton, 1983; OMS, 2006). O zinco, em excesso, causa problemas gastrointestinais, febre, dor no peito, dispneia, dor muscular, fadiga, leucocitose e neurotoxicidade (Klaassen, 2012). O selênio pode causar selenose, problemas gastrointestinais, danos neurológicos e diabetes tipo 2 (Huang et al., 2013; EPA, 2015 e Vinceti et al., 2017). O manganês pode causar, em crianças, alterações cognitivas na memória e no aprendizado (Park et al., 2018; Schneider et al., 2006; Guilarte et al., 2006). Também pode causar hiperatividade, déficit de atenção (Barlow, 1983; Bouchard et al., 2007; Erikson et al., 2007) e danos neurológicos em crianças (Hernandez-Bonilla, 2016). O arsênio é carcinogênico (IARC, 2020) e causa danos oxidativos ao DNA, ao reparar os danos ao DNA. Também causa neuropatia, dor abdominal, icterícia e danos ao fígado (Klaassen, 2012).

Avaliação de risco à saúde humana

O primeiro modelo para medir a contaminação ambiental e orientar ações para reduzir e minimizar os riscos à saúde humana foi o *Superfund Public Health Evaluation Manual* (U.S.EPA, 1986) da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) (U.S.EPA, 1989). Em 1989

EPA revisou o manual e elaborou o *Risk Assessment Guidance for Superfund*. Esse guia reforçou a relação entre contaminação ambiental e saúde humana (U.S.EPA 1989). O guia orienta como deve ser realizada a avaliação de risco à saúde humana (ARSH). Outras agências também organizaram manuais com a finalidade de propor ações corretivas para áreas contaminadas (ASTM, 2005). A relação entre exposição e toxicidade é a base de todos os manuais para quantificar e caracterizar o potencial risco à saúde humana. A ARSH está dividida em 4 etapas: Coleta de dados; avaliação da exposição; avaliação da toxicidade e caracterização do potencial risco (Figura 1).

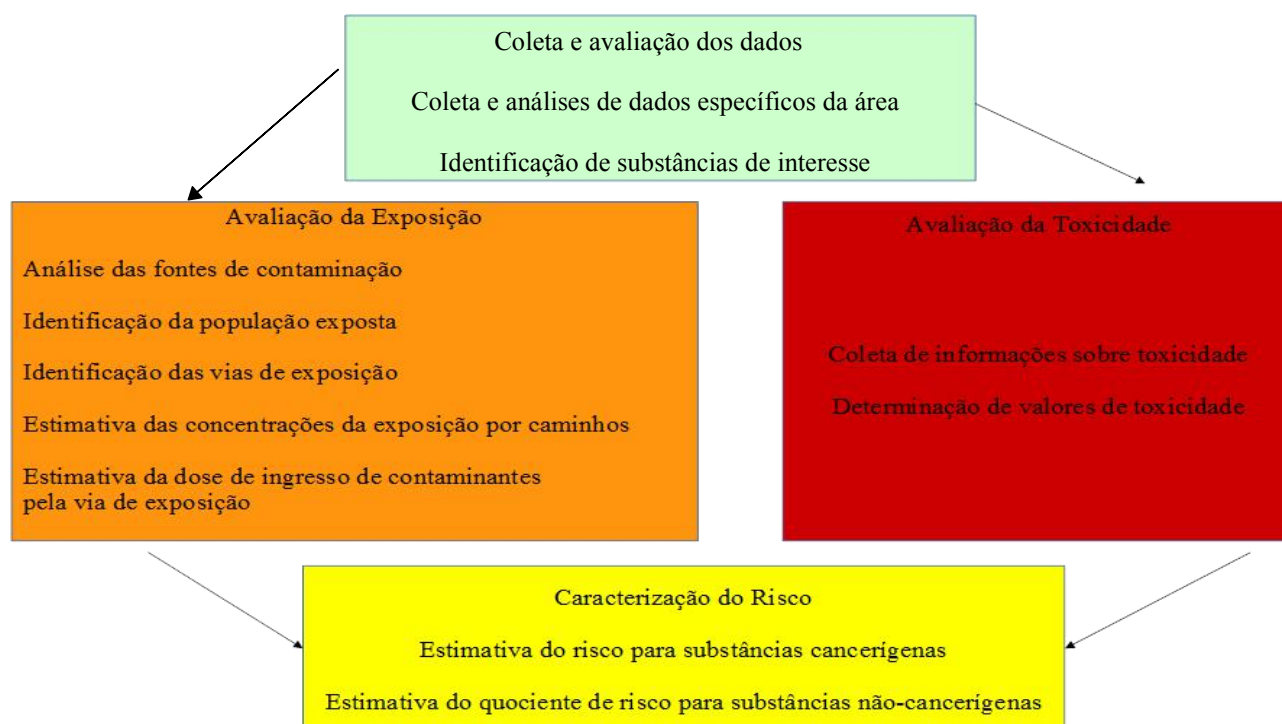


Figura 1- Etapas da avaliação de risco

Fonte: EPA, 1989

Coleta e avaliação dos dados

Na coleta e avaliação dos dados é realizada a caracterização da área de estudo, dados de atividade econômica, populacional, geoambientais e histórico. Identifica-se a substância química de interesse - SQI, identifica-se as formas específicas de toxicidade (neurotoxicidade, genotoxicidade, teratogenicidade, etc) e os meios de contaminação, os caminhos de exposição (água, ar, solo, sedimentos e biota).

Avaliação da exposição

Na avaliação da exposição ocorre a análise das fontes de contaminação para identificar se a fonte é primária ou secundária; a identificação da população potencialmente exposta à contaminação, se é residencial, agrícola ou ocupacional. Também é identificada a via de exposição à contaminação (oral, dérmica ou inalatória) para poder estimar a dose de ingresso de acordo com o caminho de exposição; a estimativa da concentração do contaminante por caminho de exposição é a

concentração encontrada (no solo, água, sedimento ou no alimento) e estimativa da dose de ingresso dos contaminantes por via de exposição conforme o caminho de exposição. A concentração do contaminante no meio pode ser quantificada a partir de dados coletados em campo ou de literatura anterior sobre a área de estudo. Taxa dérmica, oral, inalatória de ingresso do contaminante no corpo humano é estimada pela permeabilidade do contaminante, pela área de superfície em contato com a substância química, pelo tempo de exposição (EPA, 1989) e na fase de desenvolvimento humano, por exemplo, a taxa de ingestão de solo em crianças acima de 6 meses a 12 anos de idade é 200mg/dia e para adultos é de 100mg/dia (EPA, 2018).

Avaliação da Toxicidade

Na etapa de avaliação de toxicidade é realizada a coleta de informações sobre a toxicidade da SQI, órgãos e agências nacionais e internacionais; determinação do fator de carcinogenicidade (SF) e determinação de valores de toxicidade, esses são valores da dose de referência da toxicidade da SQI não carcinogênica. Caso não tenha esta informação em órgãos ou agências de toxicidade pode-se pesquisar na literatura. A avaliação dose-resposta é determinada pelo NOAEL (nível de efeito não observado) que representa a dose-limite em que a resposta não há probabilidade de ocorrer efeitos adversos observáveis para o homem a determinado contaminante. O NOAEL é limiar de tolerância da ocorrência dos efeitos adversos (Azevedo e Chasin, 2004).

Se não tiver o valor de NOAEL, pode-se determinar a dose-resposta pelo LOAEL (nível mais baixo de efeito adverso observado) de acordo com EPA (1989). Assim, obtêm-se a dose de referência da toxicidade para substâncias não carcinogênicas. A dose de referência da toxicidade é estimada de acordo com a via de exposição e a avaliação dose-resposta dividida pelo fator de incerteza na ordem de 1 a 10.000. Para substâncias carcinogênicas é adotado o fator de carcinogenicidade (SF) e não há limiar de tolerância para a ocorrência do dano.

Caracterização do Risco

Realizadas as etapas anteriores é caracterizado o risco através da estimativa do risco carcinogênico e da estimativa do quociente de risco - HQ. O HQ indica a probabilidade de um indivíduo ter ou não efeitos adversos na sua saúde quando exposto a determinado contaminante. Se HQ for maior ou igual que 1 é provável a ocorrência de efeitos adversos não carcinogênicos. E o risco carcinogênico indica a probabilidade de um indivíduo de uma população desenvolver ou não câncer ao longo da sua vida pela exposição contínua a determinado contaminante carcinogênico. Estimativa de risco maior ou igual a 10^{-4} , significa que 1 a cada 10 mil pessoas pode desenvolver câncer. Valores de risco carcinogênico entre 1.10^{-6} a 1.10^{-5} indica risco aceitável para aquela população.

A ARSH pode ser integrada ao uso de sistemas de informações geográficas - SIG. Com a ARSH estima-se o risco à saúde humana para gerenciar áreas contaminadas, enquanto o uso do SIG identifica áreas prioritárias para o gerenciamento e a extensão da contaminação ambiental.

O uso do SIG como ferramenta para auxiliar a avaliação de risco à saúde humana

Os SIGs são capazes de armazenar as informações de geometria e os atributos dos dados que estão georreferenciados (Câmara e Medeiros, 1998). Podemos delimitar fontes emissoras de contaminação, áreas de aterros, áreas residenciais, identificar pontos de contaminação dentre outras geometrias de acordo com o objetivo do estudo. Demonstrar as informações distribuídas espacialmente permite identificar a ocorrência dos fenômenos, a sua intensidade, se os fenômenos ocorrem homogênea ou heterogeneamente no espaço geográfico. Ao integrar dados e informações espaciais podem ser realizadas consultas e análises geográficas através da estatística espacial. A estatística espacial contribui na tomada de decisão na gestão porque busca definir padrões espaciais dos lugares e dos valores, identificando regiões ao identificar as associações espaciais existentes entre os valores dos fenômenos localizados e sua variação (Anselin, 1992).

O uso da estatística espacial ou da geoestatística pode identificar padrões dos fenômenos no espaço, enquanto na estatística pura identifica-se a maior ou menor incidência ou prevalência dos fenômenos. Para mostrar os fenômenos no espaço é necessário inserir as coordenadas geográficas para os identificar através de um ponto, uma linha ou um polígono. A espacialização vai além da localização pura dos fenômenos a partir desta é possível cruzar as informações dos lugares com os valores dos fenômenos a fim de averiguar se eles têm relação entre si. A existência ou não de agrupamento espacial dos valores dos fenômenos é importante porque indica áreas prioritárias para a gestão.

Através da interpolação dos dados podemos visualizar a distribuição espacial e a intensidade dos fenômenos estudados. No nosso caso, podemos identificar onde as concentrações mais elevadas dos metais e metaloides se encontram na região de Candiota. Também podemos visualizar a intensidade onde o potencial de risco à saúde da população em estudo ocorre. Bem como identificar áreas onde os percentuais de contribuição das vias de exposição aos metais e metaloides são maiores, mostrando a intensidade.

Em algumas partes do mundo, estudos aplicando ARSH em conjunto com SIG, também demonstraram o potencial risco à saúde dos metais presentes nos solos através da espacialização desse fenômeno. Montañó-Lopez e Biswas (2021) mostraram o aumento da intensidade do

potencial risco em áreas de baixa renda através da distribuição espacial. No Irã (Mohammadi et al., 2022) mostrou pela espacialização do potencial de risco que as áreas próximas as atividades industriais têm maior risco. Abbas et al. (2021) mostraram que o potencial risco à saúde tem dependência espacial moderada a forte com os solos de agricultura.

Objetivos

Objetivo Geral

Avaliar o risco à saúde humana pela exposição a metais e metaloides presentes no solo em duas regiões com diferentes perfis de contaminação ambiental

Objetivos Específicos

Estimar o potencial risco não carcinogênico e carcinogênico oral, dérmico, inalatório, o índice de risco não carcinogênico e carcinogênico e o somatório do potencial de risco dos metais e metaloides à saúde de crianças com idade de 6 anos e adultos com idade de 30 anos na região de Candiota-RS e na cidade de Rio Grande-RS;

Espacializar as potenciais fontes de contaminação da região de Candiota e de Rio Grande, e mostrar a distribuição espacial do Índice de risco não carcinogênico (HI_{nc}) em crianças e Índice de risco carcinogênico (HI_c) em adultos nas regiões de estudo;

Identificar a autocorrelação espacial do HI não carcinogênico na região de Candiota a fim de identificar áreas prioritárias para o gerenciamento da contaminação, identificar espacialmente os aterros em Rio Grande; e identificar a distribuição espacial da contribuição das principais vias de exposição em Rio Grande

Calcular os percentuais das contribuições dos potenciais riscos não carcinogênico dos metais e metaloides nas vias de exposição na região de Candiota e calcular os percentuais das contribuições das vias de exposição dos potenciais riscos em Rio Grande.

Material e Métodos

Áreas de Estudo

Região de Candiota

A área de estudo é a região de Candiota (Candiota, Hulha Negra, Pedras Altas e Pinheiro Machado) localizada na Campanha Gaúcha do Rio Grande do Sul (Figura 2). Candiota possui a maior jazida de carvão mineral do Brasil com reserva de 1.7 bilhão de toneladas (ANEEL, 2008;

Eletrobrás CGTEE, 2015). A cidade também abriga uma usina termelétrica a carvão. Pedras Altas, Hulha Negra e Pinheiro Machado distam, respectivamente, 29 km; 35 km e 37 km da cidade de Candiota. A população da região foi estimada em 9.707 hab (Candiota); 1.928 hab (Pedras Altas); 6.894 hab (Hulha Negra) e 12.122 hab (Pinheiro Machado) (IBGE, 2021). A região de Candiota desenvolve atividades de agropecuária, extração e queima de carvão para produção de energia (Candiota), extração de calcário para a produção de cimento (Candiota e Pinheiro Machado) (Prefeitura de Candiota, 2021; FEE, 2012). Hulha Negra desenvolve indústria de transformação no setor alimentício (Bertê et.al., 2016).

A região é formada geologicamente por rochas sedimentares e vulcânicas cuja geomorfologia é a depressão do Rio Ibicuí recoberta pela sedimentação dos depósitos continentais após o evento de vulcanismo (Dalcin et al., 2015). Os ventos predominantes são nas direções norte e sudeste, sendo de fraca intensidade (Da Silva Júnior et al., 2019). As concentrações de elementos potencialmente perigosos (PHEs) (Cr, As, Fe, Pb, Mn, Ni, Zn, Se, Cd e Cu) no solo foram extraídas de Da Silva Júnior et.al. (2019). Trinta e três amostras de solo superficial (0-10 cm de profundidade) (Material Suplementar 1) Fig. 1.

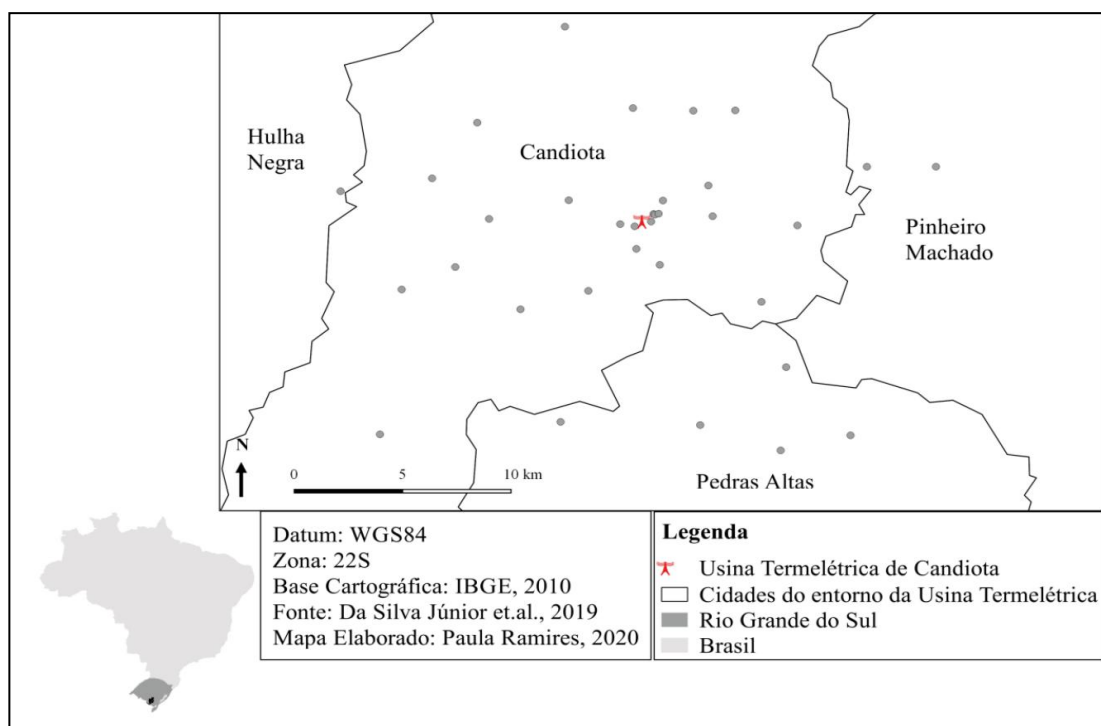


Figura 2 – Distribuição dos pontos amostrais e localização da Região de Candiota

Rio Grande

Rio Grande é um município com aproximadamente 210 mil habitantes situado a sudeste do Rio Grande do Sul (Figura 3). A economia está atrelada às atividades industriais, portuárias e pesqueiras, sendo que as indústrias de fertilizantes e de pescado têm destaque no setor industrial do

município (IBGE, 2010). Geograficamente é uma península estreita formada pelo Sistema Barreira, cujos sedimentos continentais (Bacia Sedimentar de Pelotas) e marinhos (Oceano Atlântico) foram depositados pelo processo de transgressão e regressão do nível do mar (Calliari, 1998). Os solos são predominantemente arenosos e com áreas úmidas e alagadas devido ao lençol freático próximo à superfície. Rio Grande é cercada pelas águas da Lagoa dos Patos, maior lagoa costeira do Brasil, (Castelão e Moller, 2003) e do Oceano Atlântico. O aporte de sedimentos do sistema rio Guaíba e da Lagoa Mirim drenam para a Lagoa dos Patos 199.000km² (Hartmann e Schettini, 1991). O regime de marés também contribui no aporte de sedimentos do sistema lagunar. Na porção sul da laguna está localizada Rio Grande.

A fundação de Rio Grande foi em 1735 (Alves e Torres, 1997; Alves e Torres, 1995). As áreas alagáveis e os ventos constantes dificultavam o estabelecimento da ocupação territorial. Os solos foram aterrados para elevar o nível dos terrenos durante a colonização. A medida em que ocorria a expansão urbana, áreas eram aterradas com sedimentos contaminados pelo lixo urbano, entulho, resíduos de varrição das ruas da cidade e sedimentos dragados da laguna. No século XVIII e XIX, período de expansão urbana e industrial, foram construídos aterros urbanos contaminados pelas atividades têxteis. E também com elementos metálicos utilizados para produzir armas, munições, tubulações e corantes e nas fachadas da arquitetura local (Fragomeni et.al., 2010). Os solos aterrados no século XX, estavam contaminados devido às atividades com aço galvanizado (Mirlean e Gripp, 2018). As atividades antropogênicas pretéritas e recentes contribuem para a contaminação ambiental expondo a população dessas áreas contaminadas aos riscos à saúde.

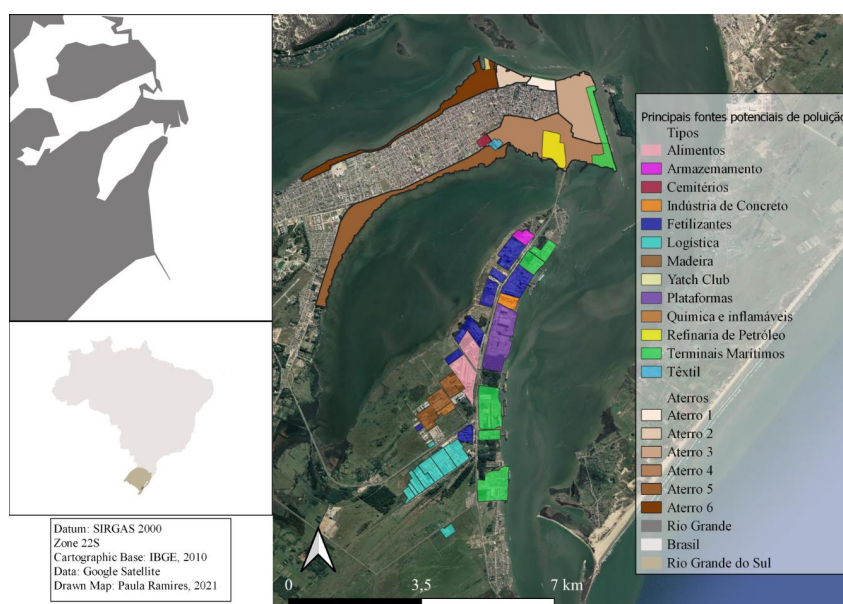


Figura 3 – Localização de Rio Grande, distribuição dos solos construídos (aterros urbanos) e potenciais fontes de poluição.

As concentrações de metais e metaloides (Cr, Fe, Pb, Ni, Zn, Hg e Cu) no solo foram

extraídas de Mirlean e Gripp (2018), ao todo foram 203 amostras de solos(S1). As concentrações foram frealizadas em medida única.

Avaliação do Risco à Saúde Humana

A avaliação de risco à saúde humana calcula a probabilidade de ocorrer um dano à saúde humana quando exposta a determinada substância química (EPA, 1989). O estudo estimou e analisou o potencial risco à saúde de crianças e de adultos expostos aos solos contaminados por elementos traço (As, Mn, Cd, Se, Ni, Zn, Pb, Cr, Cu e Fe) na região de Candiota e por Hg, Ni, Fe, Cr (III e VI), Pb, Zn e Cu na cidade de Rio Grande. Foram estimados os potenciais riscos não carcinogênicos (HQnc) de cada via de exposição (oral; dérmica e de inalação) de cada elemento traço e o potencial risco carcinogênico do As (na região de Candiota), Ni e Cr (VI), em Rio Grande, em adultos em cada via de exposição.

Avaliação da Exposição

As doses médias diárias (ADD) foram estimadas nas vias de exposição oral, dérmica e de inalação em crianças e adultos. A partir das concentrações dos elementos traço no solo foram estimadas as doses médias diárias usando as Eqs. (1). (2) e (3), baseado na EPA (1989, 2001, 2004)

Oral:

$$ADD_{oral} \text{ (mg/Kg - dia)} = \frac{C \times IR \times EF \times FI \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad (1)$$

Dérmica:

$$ADD_{dermal} \text{ (mg/Kg - dia)} = \frac{C \times SA \times AF \times EF \times ABS \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad (2)$$

Inalação do solo

$$ADD_{inh} \text{ (mg/kg - dia)} = \frac{C \times 1 / PEF \times IRa \times EF \times ET \times ED}{BW \times AT} \quad (3)$$

Avaliação de Risco Não-Carcinogênico e Carcinogênico

Após estimada as doses médias diárias nas vias inalatória, oral e dérmica foram calculados o quociente de risco (HQ) e o risco carcinogênico dos elementos traço à saúde da população de Rio Grande (Eqs 4; 5; 6; 7; 8 e 9). Também foi calculado o Índice de Risco (HI) do HQnc e do risco

carcinogênico (Eqs 10 e 11) e o somatório dos riscos de todos os metais, exceto para Cr VI.

Oral:

$$HQ_{oral} = \frac{ADD_{oral}}{RfD} (4)$$

$$Risco = ADD_{oral} \times SF (5)$$

Dérmica:

$$HQ_{dermal} = \frac{ADD_{dermal}}{RfD} (6)$$

$$Risco = ADD_{dermal} \times SF (7)$$

Inalação do solo

$$HQ_{inh} = \frac{ADD_{inh}}{RfD} (8)$$

$$Risco = ADD_{inh} \times SF (9)$$

Índice de Risco (HInc) não carcinogênico

$$HInc = HQ_{oral} + HQ_{dermal} + HQ_{inh} (10)$$

Índice de Risco (Hlc) Carcinogênico

$$Hlc = RISCO_{oral} + RISCO_{dermd} + RISCO_{inh} (11)$$

Valores de HQ e HInc acima de 1 indicam risco à saúde humana. Para risco carcinogênico, Hlc com valores maiores de 10^{-4} (EPA, 1989), indicam probabilidade de risco de câncer num indivíduo de determinada população ao longo da vida. Também foram calculados a contribuição nos HQs de cada via de exposição (Eq. 12). Os parâmetros utilizados para estimar a dose média diária (ADD) de exposição e o risco à saúde humana estão listados na Tabela 1.

$$\frac{HQ}{HQ_{total}} \times 100\% (12)$$

Tabela 1 Parâmetros usados para calcular a dose média diária (ADD), quociente de risco (HQ) e risco carcinogênico em crianças e adultos.

Parâmetros	Unidade
C - Concentração de metais e metaloides no solo	mg.Kg ⁻¹

IR - Taxa de ingestão do solo	200mg.dia ⁻¹ (crianças) and 100mg.dia ⁻¹ (adultos)
IRa - Taxa de inalação do solo	7,6m ³ .dia ⁻¹ (crianças) and 20m ³ .dia ⁻¹ (adultos)
EF - Frequência de Exposição	350 dias.anos ⁻¹
ET - Tempo de Exposição	8horas.dia ⁻¹
PET - Partículas suspensas no ar	1,36 x10 ⁺⁹ kg.m ⁻³
AF - Fator de aderência do solo na pele	0,07 mg.cm ² (crianças) and 0,2mg.cm ² (adultos)
SA - Superfície corpórea de contato da pele com o solo	4,783cm ² (crianças) e 10,367cm ² (adultos)
ED - Duração da Exposição	6 anos (crianças) e 30 anos (adultos)
CF - Fator de Conversão	10 ⁻⁶ kg.mg ⁻¹
BW - Peso Corporal	15kg (crianças) e 70kg (adultos)
AT -Tempo médio para efeitos não-cancerígenos	Dias (EDx 365 dias)
AT - Tempo médio para efeitos cancerígenos	25.550 dias (70 anos x 365 dias)
ABS- Fator de absorção dérmico	(sem unidade)
FI - Fração de ingestão	1 (sem unidade)
SF - Fator de carcinogenicidade	mg.kg.dia ⁻¹
RfD - Dose de Referência	mg.kg.dia ⁻¹
ADD - Dose média diária	mg.kg.dia ⁻¹
HI - Índice de Risco	Sem unidade
HQ - Quociente de Risco	Sem unidade

Data: EPA, 1989; 2001; 2004; 2009; CETESB, 2009

Distribuição espacial

A distribuição espacial das concentrações dos metais e metalóides (Cr, As, Fe, Pb, Mn, Ni, Zn, Se, Cd e Cu) da região de Candiota extraídas de Da Silva Júnior et al. (2019) e do HI_{nc} e HI_c foi realizada no programa QGIS 2.14.11 por meio da interpolação IDW. A interpolação é uma análise geoestatística onde são atribuídos valores entre os valores dos pontos dos vizinhos mais próximos. Para verificar a autocorrelação espacial do HI_{nc} foi aplicado o índice de Moran. Se o HI_{nc} vizinho tiver autocorrelação espacial entre os seus vizinhos (autocorrelação positiva), há formação de clusters. A autocorrelação espacial negativa indica que não há autocorrelação espacial, o fenômeno ocorre de forma aleatória, indicando dispersão espacial dos valores (Bailey e Gatrell 1995; Almeida, 2012).

Em Rio Grande, as áreas estudadas (solos originais e solos de aterros) foram espacializadas de acordo com os dados de Mirlean e Oliveira (2006) através da imagem Google satélite. Os aterros foram espacializados e suas coordenadas geográficas foram identificadas. Também foram delimitadas as potenciais fontes de contaminação e identificadas as coordenadas geográficas. As distâncias entre as potenciais fontes de contaminação e os riscos foram realizadas no Excel a partir de suas coordenadas geográficas, usando a fórmula de Haversine. A associação entre as distâncias e os riscos foram realizadas através da correlação de Pearson. Também foi calculada, no Excel, o percentual de solos construídos da área estudada a partir das áreas calculadas no QGIS 3.16.

Referências

- Abbas, T., Akmal, M., Aziz, I. *et al.* Risk assessment and GIS-based mapping of heavy metals in the secondary rock deposits derived soils of Islamabad, Pakistan. *Environ Earth Sci* **80**, 102 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09397-w>
- Alloway, B. J. Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. EPOL. 2013. v. 22
- Almeida, E. **Econometria espacial**. Campinas. SP: Ed. Alínea. 2012. 498 p.
- Al Osman, M., Yang, F., Massey, I.Y., 2019. Exposure routes and health effects of heavy metals on children. *BioMetals* 32, 563–573. <https://doi.org/10.1007/s10534-019-00193-5>.
- Anselin, L. Local indicators of spatial association - LISA Geographical analysis. 1992 n.2 v.27 p. 93-115
- Antoniadis, V., Shaheen, S. M., Levizou, E., Shahid, M., Niazi, N. K., Vithanage, M., ... & Rinklebe, J. (2019). A critical prospective analysis of the potential toxicity of trace element regulation limits in soils worldwide: Are they protective concerning health risk assessment?-A review. *Environment international*, 127, 819-847. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.039>
- Araújo, R. D.; Souza, J. B. D. Solos Urbanos e Antropossolos: uma revisão bibliográfica de conceitos. In: 8ª Jornada Científica da Unemat. 8ª. (JC). 2017. Cáceres/MT. Anais... Cáceres/MT: Pró-reitoria de Pesquisa e Pós Graduação. Pró-reitoria de Ensino de Graduação. Pró-reitoria de Extensão e Cultura e Pró-reitoria de Assuntos Estudantis. 2017. Vol. 8 (2017). ISSN ONLINE 2178-7492.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. 2005
- Azevedo, F. e Chasin, A. A.M.. As bases de toxicológicas da ecotoxicologia. São Carlos: RiMA. 2004. São Paulo: Intertox. 2004. 340p.
- Bailey, T. C.; Gatrell, A. C. **Interactive spatial data analysis**. Essex: Longman Scientific: Longman Scientific & Technical Essex. 1995. 413 p.
- Balkhair, K. S.. e Ashraf, M. A. Field accumulation risks of heavy metals in soil and vegetable crop irrigated with sewage water in western region of Saudi Arabia. *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2016. 23(1). S32–S44.
- Barlow, P.J. (1983). A pilot study on the metal levels in the hair of hyperactive children. *Medical Hypotheses*, 11(3), 309–318.
- Baumgarten, Maria da Graça Zepka e NIENCHESKI, Luis Felipe Hax. Avaliação da Qualidade hidroquímica da área portuária da cidade do Rio Grande (RS). Rio Grande: FURG. 1998. 66 p
- Bavec, S. et al.. A risk assessment of human exposure to mercury-contaminated soil and household dust in the town of Idrija (Slovenia). *J. of Geochemical Exploration*.. 2017.
- Bertê, A.M.A.. Lemos, B.O., Testa, G., Zanella, M.A.R., Oliveira, S.B. Perfil Socioeconômico - COREDE Campanha. **Boletim Geográfico do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre. n. 26. p. 75-111. fev. 2016

Bouchard M. et. al. (2007). Hair manganese and hyperactive behaviors: pilot study of school-age children exposed through tap water. *Environmental Health Perspectives*, 15(1), 122–127.

BRASIL.IBGE – Censo Demográfico. 2010.

BRASIL.IBGE – Estimativa Populacional. 2021.

Brum, R.L., Penteado, J.O., Ramires, P.F. *et al.* Recommended Guidance and Checklist for Human Health Risk Assessment of Metal(loid)s in Soil. *Expo Health* (2021). <https://doi.org/10.1007/s12403-021-00440-6>

Bullock, P. e Gregory, P.J. 2009. *Soils in the Urban Environment*. John Wiley & Sons, Chichester

Cai, Li-Mei et al. Assessment of exposure to heavy metals and health risks among residents near Tonglushan mine in Hubei, China. *Chemosphere*, v. 127, p. 127-135, 2015.

Calliari, L. J. Características geológicas. In: SELIGER. U.; ODEBRECHT. C.; CASTELLO. J. P. (org.). Os ecossistemas costeiro e marinho do extremo sul do Brasil. *Ecoscientia*.. 1998. p. 11-18. Rio Grande.

Câmara, G.; Medeiros, J.S. Princípios básicos em Geoprocessamento. In: ASSAD. E.; SANO. E.E. Sistema de informações geográficas. 2. ed. rev. Brasília: Embrapa – SPI. 1998. cap. 1. 3-11.

Cathcart, D. Análise comparativa de modelos de avaliação de risco à saúde humana para o gerenciamento de áreas contaminadas. Trabalho de Conclusão de Curso Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC: Florianópolis. 2014. 168p

Castro, C. M; Peixoto, M. N. O e Rio, G.A.P. Riscos Ambientais e Geografia: Conceituações. Abordagens e Escalas. *Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ* v. 28 - 2/2005 p. 11-30

Castelão, R. M.; Möller, O. O. Sobre a circulação tridimensional forçada por ventos na Lagoa dos Patos. *Atlântica* 25(2):91-106, 2003.

Cerveira, C. ET.AL. Avaliação de metais em peixes do trecho inferior do rio dos Sinos. RS. FEPAM em Revista. Porto Alegre. v. 7. n. 1 e n. 2. p.19-26. 2013

Chabukdhara, M. & Nema, A.K. 2013. Heavy metals assessment in urban soil around industrial clusters in Ghaziabad. India: probabilistic health risk approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **87**. 57–64.

Coelho, R.M. et.al. Solos: tipos. suas funções no ambiente. como se formam e sua relação com o crescimento das plantas. Lavras: Ed. UFLA. 2013 Cap. 3 p.45-62.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB. Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. CETESB: São Paulo. 2018. Disponível em:< <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/>> Acesso em: 15 mai 2018

Conceição, C. Metais pesados em aterros urbanos no município de Rio Grande–RS. Dissertação de Mestrado. Oceanografia Física. Química e Geológica. Fundação Universidade Federal do Rio Grande. 2005. 108p.

Cortês, P. L. A deposição de resíduos industriais organoclorados no litoral do Estado de São Paulo: um estudo de caso. *RAI: Revista de Administração e Inovação*. 2011. v.8. n.2. p 132-163.

Craul, P.J. *Urban Soils: Applications and Practices*. John Wiley & Sons. Inc.. New York 1999.

Cunha, et al. DINÂMICA DO CHUMBO NO AMBIENTE TERRESTRE. ACSA – Agropecuária Científica no Semi-Árido. v.10. n.3. p.01-10. 2014

DALCIN, M.; HOFF, R. Caracterização geológica e geomorfológica na Região Vitivinícola da Campanha (RS), Brasil, por meio de geotecnologias e imagens orbitais e aéreas. In: Embrapa Uva e Vinho-Resumo em anais de congresso (ALICE). In.: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 13., 2015. Bento Gonçalves. Resumos... Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2015., 2015.

da Silva Júnior, F. M. R. (2017). " De olho no que pisa": os perigos da contaminação do solo. *Revista Pan-Amazônica de Saúde*. 8(4). 3-3.

DA Silva Júnior, F. M. R.; Vargas, V. M. F. Using the Salmonella assay to delineate the dispersion routes of mutagenic compounds from coal wastes in contaminated soil. *Mutation Research*. v.673. 116-123. 2009.

Da Silva Júnior, FMR. et al. Toxic effects of the ingestion of water-soluble elements found in soil under the atmospheric influence of an industrial complex. *Environ Geochem Health*. 2013 Jun;35(3):317-31.

da Silva Júnior, F. M. R. et al. (2017). Genotoxicity in Brazilian coal miners and its associated factors. *Human & Experimental Toxicology*. <https://doi.org/10.1177/0960327117745692>.

DA SILVA JÚNIOR, Flavio Manoel Rodrigues et al. Distribution of potentially harmful elements in soils around a large coal-fired power plant. *Environmental Geochemistry and Health*, v. 41, n. 5, p. 2131-2143, 2019.

De Kimpe, C.R. & Morel, J.L. 2000. Urban soil management: a growing concern. *Soil Science*. **165**. 31–40.

D'orea, J.G., 2018. Multiple low-level exposures: Hg interactions with co-occurring neurotoxic substances in early life. *Biochim. Biophys. Acta Gen. Subj*. <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2018.10.015>.

Dos Santos, M. et al. Association between DNA damage, dietary patterns, nutritional status, and non-communicable diseases in coal miners. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2019 May;26(15):15600-15607. doi: 10.1007/s11356-019-04922-8.

Duffus, J. H. "Heavy Metals" – A meaningless term? *Pure applied chemistry*. 74 p. 793-807. 2002. ELETROBRÁS CGTEE. Unidade Candiota. Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica - Eletrobras CGTEE

EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 2002. Supplemental Guidance for Developing Soil Screening Levels for Superfund Sites

EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 2001. Drinking water standards and health advisories.

EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Office of Research and Development. Update for chapter 5 of the Exposure Factors Handbook: Soil and Dust Ingestion. Washington: United States Environmental Protection Agency; 2018.

EcoRISCO Saúde (Relatório Projeto) Avaliação de Metais Pesados nos Solos da Região Urbana e Industrial de Rio Grande. (Não publicado)

Erikson, J. E. et.al. (2007). Prenatal manganese levels linked to childhood behavioral disinhibition. *Neurotoxicology and Teratology*, 29(2), 181–187.

Fundação de Economia e de Estatística - FEE. Faixa de fronteira do Rio Grande do Sul: economia, infraestrutura e gestão do território. 2012

Franco, M.F.A e Cavalcante, S. Profissão perigo: percepção de risco à saúde entre os catadores do Lixão do Jangurussu. *Revista Mal-estar e subjetividade – Fortaleza – vol. vii – Nº 1 – MaR/2007 – p. 211-231*

Garcia, EM. et.al. Developmental effects of parental exposure to soil contaminated with urban metals. *Sci Total Environ*. 2015 Jul;520:206-12.

Giri, Soma e Singh, Abhay Kumar. Ecological and human health risk assessment of agricultural soils based on heavy metals in mining areas of Singhbhum copper belt. India. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*. 2017.

Giller, K. E.; et al. Heavy metals and soil microbes. *Soil Biology and Biochemistry*. 41 p. 2031-2037. 2009.

Goodarzi, F. (2006). Characteristics and composition of fly ash from Canadian coal-fired power plants. *Fuel*. 85(10–11). 1418–1427.

Gripp, M. L. Indicadores Geoquímicos de Desenvolvimento Urbano-industrial em uma Cidade Portuária – Rio Grande (RS) Dissertação de Mestrado. Oceanografia Física. Química e Geológica. Fundação Universidade Federal do Rio Grande. 2011. 68 p

Guilarte, T. R. et.al. (2006). Evidence for cortical dysfunction and widespread manganese accumulation in the nonhuman primate brain following chronic manganese exposure: a 1H-MRS and MRI study. *Toxicological Sciences*, 94(2), 351–358. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfl106>.

Guney, Mert et al. Exposure assessment and risk characterization from trace elements following soil ingestion by children exposed to playgrounds, parks and picnic areas. *Journal of hazardous materials*, v. 182, n. 1-3, p. 656-664, 2010.

Hedberg YS (2020) Chromium and leather: a review on the chemistry of relevance for allergic contact dermatitis to chromium. *J Leather Sci Eng* 2(1):1–15

Hernández-Bonilla, D. et al. Effects of manganese exposure on visuoperception and visual memory in schoolchildren. *Neurotoxicology*, v. 57, p. 230-240, 2016.

Huang Y. et al (2013) Daily dietary selenium intake in a high selenium area of Enshi, China. *Nutrients* 5:700–710. <https://doi.org/10.3390/nu5030700>

Jiang, X. et al.. Assessment and prediction of soil heavy-metal pollution around coal gangue dump. *Nat. Hazards Earth Syst. Sci.*. 14. 1599–1610. 2014.

Jiang, Y. et al. Source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil for a

township in Jiangsu Province. China. *Chemosphere*. 2017 Feb;168:1658-1668.

Kalkreuth, W.; Holz, M.; Kern, M.; Machado, G.; Mexias, A.; Silva, M. B. et al. (2006). Petrology and chemistry of Permian coals from the Parana' Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butia' and Candiota Coalfields. Rio Grande do Sul. Brazil. *International Journal of Coal Geology*. 68(1–2). 79–116.

Kawahara, M.; Negishi, K. Link between aluminum and the pathogenesis of Alzheimer's disease: the integration of the aluminum and amyloid cascade hypotheses. *International Journal of Alzheimer's Disease*; ID 276393. 2011.

Khan, S.; Cao, Q.; Zheng, Y.M.; Huang, Y.Z.; Zhu, Y.G. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with waste water in Beijing, China. *Environ. Pollut.*. 2008 152. 686-692.

Klaassen, C. D E Watkins III, J.B. *Fundamentos Em Toxicologia de Casarett e Doull*. McGrawHill . 2012 2ª Ed.472p.

Lanna, A.C. *Impacto ambiental de tecnologias. indicadores de sustentabilidade e metodologias de aferição: uma revisão*. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão. 2002. 31p.

Larcher, W. *Ecofisiologia Vegetal*. Rima Artes e Textos. São Carlos. 531p. 2010.

Lemire, J. et al. Zinc toxicity alters mitochondrial metabolism and leads to decreased ATP production in hepatocytes. *Journal of Applied Toxicology*; 28 (2): 175-182. 2008.

Li, H.B.; Cui, X.Y.; Li, K.; Li, J.; Juhasz, A.L. & Ma, L.Q. 2014. Assessment of in vitro lead bioaccessibility in house dust and its relationship to in vivo lead relative bioavailability. *Environmental Science & Technology*. **48**. 8548–8555.

Li, G.; Sun, G.-X.; Ren, Y.; Luo, X.-S. & Zhu, Y.-G. Urban soil and human health: a review. *European Journal of Soil Science* · January 2018 DOI: 10.1111/ejss.12518

Lima, E. R. Z.; Colon, J. C.; Souza, M. T. Alterações auditivas em trabalhadores expostos ao mercúrio. *Rev CEFAC*; 11 (1): 62-67. 2009

Liu, Y., McDermott, S., Lawson, A., Aelion, C.M., 2011. The relationship between mental retardation and developmental delays in children and the levels of arsenic, mercury and lead in soil samples taken near their mother's residence during pregnancy. *Int J. Hyg. Env. Heal* 213, 116–123. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2009.12.004>

Lu, Y.; Yin, W.; Huang, L.B.; Zhang, G.L.; Zhao, Y.C. Assessment of bioaccessibility and exposure risk of arsenic and lead in urban soils of Guangzhou City, China. *Environ. Geochem. Health*. 2011 33. 93-102

Mahmood, A.; Malik, R.N. Human health risk assessment of heavy metals via consumption of contaminated vegetables collected from different irrigation sources in Lahore, Pakistan. *Arab. J. Chem*. 2014. 7. 91-99

Menezes-Filho, J.A., Carvalho, C.F., Rodrigues, J.L.G., Philibert, A., Mergler, D., 2018. Environmental co-exposure to lead and manganese and intellectual deficit in school aged children. *Int J. Env. Res Public Heal*. 15, 1–13. <https://doi.org/10.3390/>

- Miranda, M.S. et al. Automação residencial. A tecnologia em nosso favor. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. jul2009.
- Mirlean, N. et. al. The effect of accidental sulphuric acid leaking on metal distributions in estuarine sediment of Patos Lagoon. *Marine Pollution Bulletin* 42. 1114-1117. 2001.
- Mirlean, N. e Gripp, M. L. R. (2019). Geochemical mapping and environmental indexing of an urban area (Rio Grande. RS). *Geochimica Brasiliensis*. 32(2). 199-208.
- Mohammadi, A., Mansour, S.N., Najafi, M.L., Toolabi, A., Abdolahnejad, A., Faraji, M., Miri, M. Probabilistic risk assessment of soil contamination related to agricultural and industrial activities. *Environmental Research* 203 (2022) 111837. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111837>
- Monarca, S. et al. Soil contamination detected using bacterial and plant mutagenicity tests and chemical analyses. *Environmental Research*. v.88. p.64–69. 2002.
- Montaño-López, F., Biswas, A. Are heavy metals in urban garden soils linked to vulnerable populations? A case study from Guelph, Canada. *Sci Rep* 11, 11286 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90368-3>
- Moraes, S. L.; Teixeira, C. E.; Maximiano, A. M. S. (Org) Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas. São Paulo : IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. 2014. 398p.
- Moreira, FR. Moreira, JC. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Rev Panam Salud Publica*. 2004;15(2):119–29.
- Muccillo-Baisch, A.L. et al. Health effects of ingestion of mercury-polluted urban soil: an animal experiment. *Environmental Geochemistry and Health*.. 2011. v.34. p.43 – 53
- Obiora, S.C.; Chukwu, A.; Davies, T.C. Heavy metals and health risk assessment of arable soils and food crops around Pb-Zn mining localities in Enyigba. southeastern Nigeria. *J. Afr. Earth. Sci.*. 2016 116. 182-189
- Obiri, S. et al. Exposure to toxicants in soil and bottom ash deposits in Agbogbloshie. Ghana: human health risk assessment. *Environ Monit Assess*. 2016 188:583
- Park, R. M. & Berg, S. L. Manganese and neurobehavioral impairment. A preliminary risk assessment. *Neurotoxicology*, 64, 159-165. <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2017.08.003>
- Plant A. e Thornton, I. (1983) Geochemistry applied to agriculture. *Applied Environmental Geochemistry*, I. (Ornton, Ed., pp. 231–266, Academic Press, London, UK, 1st edition.
- Pinto, E. A. D. S. et. al. (2017). Genotoxicity in adult residents in mineral coal region—a cross-sectional study. *Environmental Science and Pollution Research*. 24(20). 16806-16814.
- Pires, M.; Fiedler, H. & Teixeira, E.C. (2002a). Distribuição geoquímica de elementos traço no carvão: Modelamento e aspectos ambientais. In E. C. Teixeira & M. Pires (Eds.). *Carvão e Meio ambiente* (p. 450) FEPAM/PUCRS/UFSC.

- Pires, M.; Teixeira, E.C.. e Querol, X. (2002b). Testes de lixiviação e extração sequencial em sistemas aberto e fechado das cinzas leves do carvão de Candiota—RS. em preparação.
- Schneider, J.S. et.al. (2006). Effects of chronic manganese exposure on cognitive and motor functioning in non-human primates. *Brain Research*, 118(1), 222-231. <https://doi.org/10.1016/j.brainres.2006.08.054>
- Stefanowic, A. M. et al. Soil fertility and plant diversity enhance microbial performance in metal-polluted soils. *Science of the total environment*. 439: 211-219. 2012
- Swaine, D. J. (1990). Trace elements in coal (p. 278). London: Butterworths.
- Swaine, D. J.. & Goodarzi, F. (1995). Environmental aspects of trace elements in coal (p. 312). Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- Taiz, L e Zeiger, E. *Fisiologia Vegetal*. 3ed Edition. Editora Artmed. Porto Alegre. 719p. 2004.
- Tang, Q.; Liu, G.; Yan, Z. & Sun, R. (2012). Distribution and fate of environmentally sensitive elements (arsenic, mercury, stibium and selenium) in coal-fired power plants at Huainan, Anhui, China. *Fuel*. 95. 334–339.
- Teixeira, E. C. et.al.(2008). Study of wet precipitation and its chemical composition in South of Brasil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. 80(2). 381–395.
- Tolins, M. et al. The Developmental Neurotoxicity of Arsenic: Cognitive and Behavioral Consequences of Early Life Exposure. *Annals of Global Health*; 80 (4): 303-314. 2014.
- Vargas, V. M. F. et al. Atividade mutagênica como parâmetro ambiental para avaliar a qualidade em bacias hidrográficas. *FEPAM em Revista*. Porto Alegre. v.1. n.1. p.4-11. 2007.
- Vinceti M, et.al. (2017) Health risk assessment of environmental selenium: emerging evidence and challenges (Review). *Mol Med Rep* 15:3323–3335. <https://doi.org/10.3892/mmr.2017.6377>
- Wong, C.S.C.; Li, X. e Thornton, I. 2006. Urban environmental geochemistry of trace metals. *Environmental Pollution*. **142**. 1–16.
- Wu, Z. et al. Aluminum induces neurodegeneration and its toxicity arises from increased iron accumulation and reactive oxygen species (ROS) production. *Neurobiology of Aging*; 33 (1): 199.e1–199.e12. 2012.
- Xu, D. et al. 2013. Assessment of trace metal bioavailability in garden soils and health risks via consumption of vegetables in the vicinity of Tongling mining area, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 90: 103-111.
- Zhao, D., Li, F., Wang, R.S., Yang, Q.R. & Ni, H.S. 2012. Effect of soil sealing on the microbial biomass, N transformation and related enzyme activities at various depths of soils in urban area of Beijing, China. *Journal of Soils and Sediments*. **12**. 1004–1006

Artigos

Artigo 1

Multiple exposure pathways and health risk assessment of potentially harmful elements for children and adults living in a coal region in Brazil

Aceito na
Environmental Geochemistry and Health

Multiple exposure pathways and health risk assessment of potentially harmful elements for children and adults living in a coal region in Brazil

Paula Florencio Ramires^{1,2}, Marina dos Santos^{1,2}, Soraya Paz-Montelongo³, Carmen Rubio-Armendáriz³, Diana Adamatti⁴, Maria Laura Fiasconaro^{1,5}, Flávio Manoel Rodrigues da Silva Júnior^{1,2*}

1 Programa de Pós-Graduação em Ciências Da Saúde, Faculdade de Medicina, Rio Grande, RS, Brazil

2 Laboratório de Ensaios Farmacológicos e Toxicológicos, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal Do Rio Grande, Rio Grande, RS, Brazil

3 Área de Toxicología, Universidad de La Laguna, 38200 La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain

4 Centro de Ciências Computacionais, Universidade Federal Do Rio Grande, Rio Grande, RS, Brazil

5 Instituto de Desarrollo Tecnológico para La Industria Química (Intec) ; (CONICET - UNL), Ruta Nacional - Paraje "El Pozo", Santa Fe, Argentina

*corresponding author – f.m.r.sivajunior@gmail.com + 55 5332935249

Funding: This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001, the Institutional Program for Internationalization (CAPES-PrInt) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - 310856/2020-5.

Conflict of interest: The authors declare no competing interest

Availability of data and material: All relevant data and material are visible in the manuscript

Code availability Not applicable

Authors' contributions The study is part of Paula Ramires' Doctoral Thesis. All authors read and approved the final version of the article. PFR was responsible for collecting and interpreting the data, preparing the maps and writing the text. MS and MLF were responsible for reviewing the data, analyzing and interpreting the data. DA was responsible for reviewing the equations, calculations and values used in the Risk Assessment model. SPM and CRA were responsible for correcting the text, discussing the results. FMRSJ was the study supervisor.

Ethics approval: Not applicable

35 **Consent to participate:** Not applicable

36 **Consent for publication:** The manuscript is reviewed and approved by all authors.

37

Abstract

Energy generated by coal can contaminate the environment by releasing toxic elements, including metals. The human health risk assessment (HHRA) associated with geographic information system (GIS) tools can assist the management of contaminated areas, such as coal mining areas. The objective of the study was to carry out the assessment and spatialization of the risk to human health of potentially hazardous elements (PHEs) in the soil for children and adults, from multiple exposure routes (oral, inhalation and dermal) in the Candiota mines, largest coal mining region of Brazil. The non-carcinogenic risks (HQ) of PHEs (Cu, Pb, Zn, Ni, Cr, Fe, Mn, Cd, As and Se) and carcinogenic risks of As were estimated and spatialized. The results revealed a risk for children exposure to Mn, with greatest contribution through dermal route. Mn (HQ_{derm} 72.41 to 96.09% and HQ_{inh} 40.84 to 82.52%) and Fe (HQ_o 43.90 to 81.44%) were the metals with greatest contribution to human health risk among studied population. As did not present carcinogenic risk to adults. The spatial distribution of non-carcinogenic risk showed that Cr, As, Fe, Pb, Ni, Zn and Cu have higher $HInc$ close to the coal mining areas, while Mn, Se and Cd have the highest $HInc$ values in surrounding municipalities (Pinheiro Machado; Pedras Altas and Hulha Negra). The use of HHRA associated with GIS tools provides important elements for decision making in the management of contaminated sites, indicating chemical elements, locations, routes of exposure and priority target populations.

Keywords: Contaminated soil; probability; metals; GIS; Candiota.

Introduction

Candiota coal mines located in the extreme south of Brazil represent 40% of the total national coal reserves and the local coal-fired power plant has the capacity to generate 796 MW of energy (ANEEL, 2008). In the world, coal provides 40% of the world's electricity. Excessive dependence on coal for energy production results in the emission of potentially hazardous elements (PHEs). These PHEs released into the air have adverse effects on human health (George et al., 2020). There is a paradox between benefits and harms generated in this area. Although, coal activity generates jobs and consequently improves socioeconomic status and quality of life in this region, there is a potential polluting activity impact in the environmental and human health (EPA, 2016). Coal activities release several toxic elements to the environment,

including metallic elements (Rodriguez-Iruretagoiena et al., 2015). During the burning of coal, the PHEs are transformed into different species. The volatility of PHEs also influences speciation and its behavior during combustion (Senior et al., 2020). The presence of PHEs in fly ash can contaminate the soil, surface and groundwater, through the leaching process, representing a risk to the environment and human health (Zhao et al. 2018).

Soil contamination by trace elements in coal mining regions are related to the present of those elements in ore and ashes from coal burning (Goodarzi, 2006; Tang et al., 2012). According to Teixeira (2008), fifty-four chemical elements were found in Candiota coal, with exception of Sb, Se and Sc. Candiota coal has Mn levels twice above the average of other regions of the country (Swaine, 1990; Swaine & Goodarzi, 1995) and lower concentrations of Cu, Mo, Se and Zn (Pires & Querol, 2004). A previous study identified positive (Mn and Cd) and negative (As) associations between potentially harmful elements and distance from the coal-fired power plant (Da Silva Júnior et al., 2019).

Chemical elements can be potentially harmful elements (PHE) to human health causing physiological, carcinogenic and neurodegenerative damages (Kawahara & Kato-Negishi, 2011; Wu et al., 2012). In addition, these elements may also cause behavioral disorders (Tolins et al., 2014). Candiota region had been invested by the effects of environmental (Da Silva Pinto et al., 2017; Dos Santos et al., 2021; Bigliardi et al., 2021) and occupational exposure (Da Silva Júnior et al., 2018; Dos Santos et al., 2019) on human health. Finally, Silva Júnior and Vargas (2014) reported mutagenic risk due ingestion of contaminated soil by coal mining.

PHEs can cause various damage a human health, the copper in excess can induce oxidative stress, damage to DNA and decrease cell multiplication (Royer & Sharman, 2020), hepatic damage (WHO, 2004), Wilson's diseases, and gastrointestinal disorders (Klaassen, 2012). The iron accumulation can cause neurodegenerative (Liu et al., 2019), and cardiovascular disease (Klaassen, 2012). Lead is considered a neurotoxic element (WHO 2004) and causes problems in the cognitive function, behavioral disorder, retard in growth and problems hearing (Ihedioha; Ukoha & Ekere, 2017; WHO, 2006). Also cause damage to the digestive systems, immune system, bone system, hematological system, renal system and cardiovascular system (Klaassen, 2012).

Nickel cause problems pulmonary as fibrosis, chronic bronchitis and

emphysema (ASTDR, 2005). Broadhurst and Domenico (2006) the excess of chromium can cause allergic dermatitis. Plant and Thornton (1983) the chronic exposure of the cadmium cause kidney problems; anemia; hypertension; cardiovascular diseases and loss of sense and smell, and Itaitai disease (WHO, 2006). Zinc causes gastrointestinal problems; fever; chest pain; dyspnoea; muscle pain; fatigue; leukocytosis and neurotoxicity (Klaassen, 2012). Selenium can cause selenosis; gastrointestinal problems; neurological damage and type 2 diabetes (Huang et al., 2013; EPA, 2015 & Vinceti et al., 2017; 2018).

Manganese can cause tremor, gait disorders, irritability (Hubbs-Tait et al., 2005). Children exposed to Mn can cognitive changes in memory and learning (Park et al., 2018; Schneider et al., 2006; Guilarte et al., 2006). Also, can cause hyperactivity, attention deficit (Barlow, 1983; Bouchard et al., 2007; Erikson et al., 2007) and neurological damage in children (Hernandez, 2016). Arsenic is carcinogenic (IARC, 2020) cause oxidative damage to DNA, in repairing DNA damage. It also causes neuropathy; abdominal pain; jaundice and liver damage (Klaassen, 2012).

Human health risk assessment (HHRA) is widely identified as a way to estimate the nature and probability of adverse health effects in humans. This tool has been strongly used worldwide, including in coal mining areas (Chen et al., 2014; Kusin et al., 2018; Yang et al., 2018). Exposure to PHE occur by multiple pathways, inhalation, ingestion and dermal contact. Chen et al. (2014) and Kusin et al. (2018) pointed out oral route as the main exposure route to PHEs, while Yang et al. (2018) report dermal contact. According to Xiao et al. (2019) As, Cr, Pb, Ni, Hg, Cu, Cd and Zn are the most relevant PHEs in soil around coal powerplants and oral route is the major contributed route to PHEs human exposure.

The use of mathematical models in HHRA studies is common worldwide, as this methodology allows the management of contaminated areas and the prevention/reduction of environment and human risks. Additionally, risk model is highly accurate, as well as, it is not an expensive method (CETESB, 2018). Furthermore, when combined with geographic information, it reveals priority contaminated areas for management (Škrbić et al., 2017, Škrbić & Marinković, 2019). Thus, the present study aimed to combine HHRA and Geographic Information System (GIS) to quantify and spatialize the health risks for children and adults of PHEs (Cr, As, Fe, Pb, Mn, Ni, Zn, Se, Cd and Cu) in the largest coal mining region in Brazil.

Material and methods

Study area and PHEs data in soil

This study was carried out in four cities in the south of Brazil. Candiota owns the largest mineral coal deposit in Brazil with a 1.7 billion tons reserve (ANEEL, 2008; Eletrobrás CGTEE, 2015) in a territorial area of 933,628 km². The city of Candiota also hosts a coal-fired power plant. The three neighbor's municipals Pedras Altas, Hulha Negra, and Pinheiro Machado were respectively approximated 29 km, 35 km and 37 km away from Candiota. The predominant winds direction in the region is north and southwest (Da Silva Júnior et al., 2020).

The PHEs (Cr, As, Fe, Pb, Mn, Ni, Zn, Se, Cd and Cu) concentrations in soil were extracted from Da Silva Júnior et al. (2019). Thirty-three samples of topsoil (0-10cm deep) (Supplementary Material 1) evaluated were presented in Fig. 1. Soil collection was carried out in 2014.

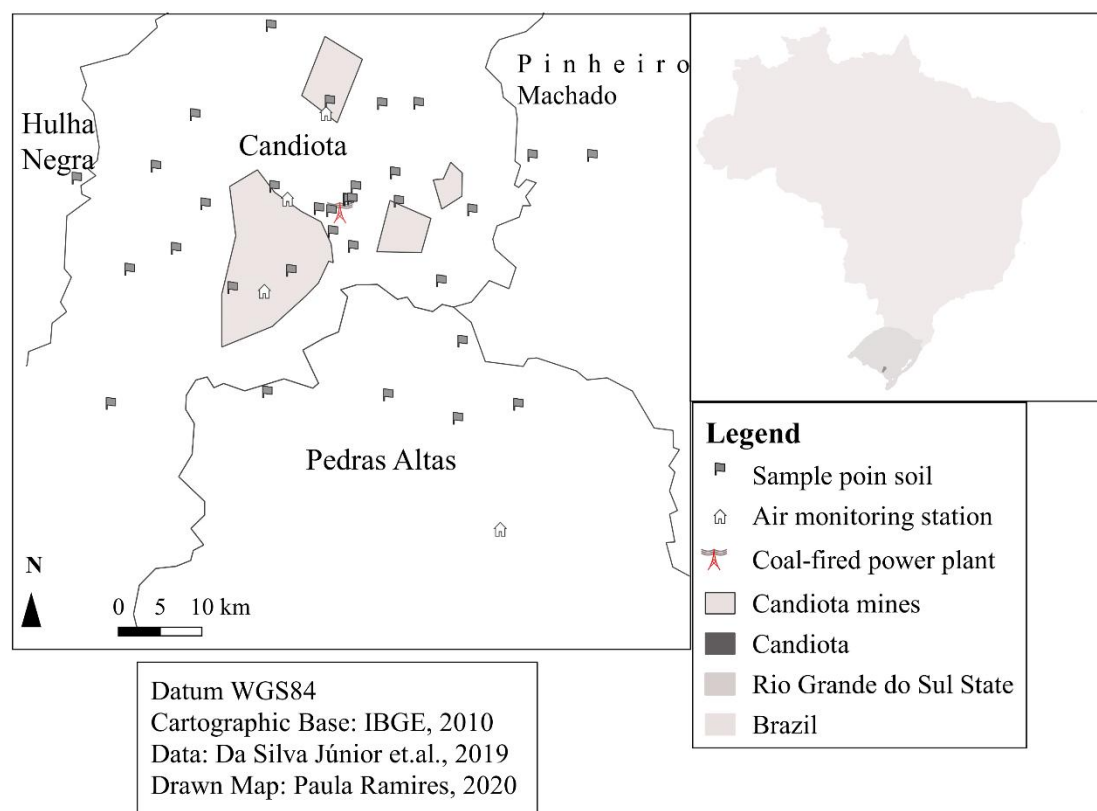


Figure 1 Candiota coal region and soil sampling points.

Human Health Risk Assessment

The HHRA indicates the probability of harm to human health occur when exposed to a particular chemical. The mathematic model of USEPA was used to assess the exposure and to estimate the toxicity risk (EPA, 1989). The checklist items proposed by Brum et al (2021) for HHRA of metal(loid)s in soil were followed.

Exposure Assessment

The average daily dose (ADD) of exposure were estimated for oral, dermal and inhalation routes in children and adults. The doses were estimated using the PHEs concentration in the soil (Fig 1). The ADD for each route of exposure was calculated using the equations Eqs. (1), (2) and (3) based on the EPA (1989, 2001, 2004).

$$ADD_{oral} \text{ (mg.kg}^{-1} \text{.day}^{-1}) = \frac{C \times IR \times EF \times FI \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad (1)$$

$$ADD_{dermal} \text{ (mg.kg}^{-1} \text{.day}^{-1}) = \frac{C \times SA \times AF \times EF \times ABS \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad (2)$$

$$ADD_{inh} \text{ (mg.kg}^{-1} \text{.day}^{-1}) = \frac{C \times IRa \times EF \times ET \times ED}{PEF \times BW \times AT} \quad (3)$$

Non-Carcinogenic and Carcinogenic Risk Assessment

The Hazard risk (HQ) of each PHEs and the Carcinogenic Risk of As in adults (Eqs 4, 5, 6, 7, 8 and 9) were calculated. Non-carcinogenic risk index (HIInc) and carcinogenic risk (HIc) accumulated were also calculated considering the three exposure routes (Eqs 10 and 11).

$$HQ = \frac{ADD_{oral}}{RfDo} \quad (4)$$

$$Risk = ADD_{oral} \times SFo \quad (5)$$

$$HQ = \frac{ADD_{dermal}}{RfDd} \quad (6)$$

$$Risk = ADD_{der} \times SFd \quad (7)$$

$$HQ = \frac{ADD_{inh}}{RfC} \quad (8)$$

$$Risk = ADD \times IUR \quad (9)$$

Non-carcinogenic Risk Index (HIInc)

$$\sum HQ = HQ_{oral} + HQ_{dermal} + HQ_{inh} \quad (10)$$

Carcinogenic Risk Index (Hlc)

$$\sum Risk = RISK_{oral} + RISK_{dermal} + RISK_{inh} \quad (11)$$

HQ values and HInc values were above 1 indicate risk of adverse effects to the population's health. Carcinogenic risk values and Hlc values above 1×10^{-4} (EPA, 1989), indicate cancer risk of the population exposed to carcinogenic contaminants. Table 1 lists all parameters used in this mathematic model. The contribution of each PHEs to HQ of each exposure route was also calculated (Eq. 12).

$$\frac{HQ}{HQ_{total}} \times 100\% \quad (12)$$

Table 1 Parameters used to calculate exposure doses, risk quotient and carcinogenic risk in children and adults.

Parameters	Unit
C - Concentration of heavy metals in soils	mg.kg ⁻¹
IR - Ingestion rate of soil	200mg.day ⁻¹ (children) and 100mg.day ⁻¹ (adults)
IRa - Inhalation rate of soil	7.6m ³ .day ⁻¹ (children) and 20m ³ .day ⁻¹ (adults)
EF - Exposure Frequency	350 day.year ⁻¹
ET - Exposure Time	8hour.day ⁻¹
PET - Particles suspended in the air	$1.36 \times 10^{+9}$ kg.m ⁻³
AF - Skin adherence factor for soil	0.07 mg.cm ² (children) and 0.2mg.cm ² (adults)
SA - Surface area of the skin that contacts the soil	4,783cm ² (children) e 10,367cm ² (adults)
ED - Exposure Duration	6 year (children) e 30 year (adults)
CF - Conversion Factor	10 ⁻⁶ kg.mg ⁻¹
BW - Body weight	15kg (children) and 70kg (adults)
AT - Average time for non-carcinogenic effects	Days (ED × 365 days)

AT - Average time for carcinogenic effects	25,550 days (70 years × 365 days)
ABS- Dermal absorption factor	0.1 (unitless)
FI - Intake fraction	1 (unitless)
SFo - Slope factor of oral As	1.5 mg.kg.day ⁻¹
SFd - Slope factor of dermal As	1.5 mg.kg.day ⁻¹
SFinh - Slope factor of inhalation As	1.5 mg.kg.day ⁻¹
RfDo - Reference Dose oral	mg.kg.day ⁻¹
RfDd - Reference Dose dermal	mg.kg.day ⁻¹
RfC - Reference Concentration inhalation	mg.m ³
IUR - Inhalation Unit Risk	(µg/m ³) ⁻¹
ADD oral - Average daily dose oral	mg.kg.day ⁻¹
ADD dermal - Average daily dose dermal	mg.kg.day ⁻¹
ADDinh - Average daily dose inhalation	mg.kg.day ⁻¹
HI - Risk Index	unitless
HQ - Hazard Risk	unitless

Data: EPA, 1989, 2001, 2004, 2009; CETESB, 2018

Spatial distribution

The results were spatialized for HInc in children. The spatial distribution of HInc was performed in the QGIS 2.14.11 program through the IDW interpolation. Interpolation is a geostatistical analysis where values are assigned between the localized values (points) of the nearest neighbors. To verify HInc spatial autocorrelation was applied the Moran index. The Moran Index analyzes the spatial autocorrelation between neighbors. If there is positive spatial autocorrelation (formation of clusters) and if the spatial autocorrelation is negative, there is no spatial autocorrelation, as the phenomenon occurs at random, indicating spatial dispersion of the values (BAILEY & GATRELL, 1995; ALMEIDA, 2012).

Results

The investigated PHEs did not present a non-carcinogenic risk, with exception of Mn (Supplementary Material 2; 3 and 4). HQderm and HInc (Table 2) values of Mn were above HQ = 1, even at the lowest concentration, showing potential to cause adverse effects on children's health. In adults, the HQ and HInc values were around

10 times lower than in children and below value 1, in all scenarios. Other metallic elements had values below this threshold. The carcinogenic risk of As (Supplementary Material 5) in adults had risk values below the range of 1×10^{-4} to 1×10^{-6} , classified as insignificant risk. The risk of oral route range between 7.57×10^{-7} to 5.86×10^{-6} . While in dermal route was between 5.34×10^{-7} to 4.13×10^{-6} and in inhalation route 5.4×10^{-10} . The HIC of carcinogenic risk was 1.29×10^{-6} to 9.99×10^{-6} .

The PHEs that had the greatest contribution to HQ in oral route were Fe (44 to 82%), As (7 to 43%) and Pb (4 to 21%) (Fig. 2). Whereas, for the dermal route it was Mn (72 to 96%) and for the inhalation route it was Mn (41 to 83%), As (8 to 44%) and Ni (3 to 32%) (Fig. 3). Other elements (Cu, Se, Zn, Cd and Cr) showed a non-significant contribution in the three pathways.

232 **Table 2** Non-Carcinogenic risk index (HI_{nc}) in children and adults exposed to soils contaminated by PHEs.

233

	Cu		Pb		Ni		Zn		Cr		Fe		Mn		As		Cd		Se	
Sample	Children	Adults	Children	Adults	Children	Adults	Children	Adults	Children	Adults	Children	Adults	Children n	Adults	Children n	Adults	Children n	Adults	Children n	Adults
1	4,0E-03	5,3E-04	4,0E-02	5,1E-03	6,0E-02	9,3E-03	7,0E-03	8,9E-04	6,0E-03	9,0E-04	3,0E-01	4,0E-02	2E+00	2,7E-01	1,7E-01	2,6E-02	6,0E-03	9,9E-04	1,6E-03	2,4E-04
2	9,0E-03	1,2E-03	6,0E-02	7,3E-03	2,0E-01	2,5E-02	4,0E-03	5,1E-04	1,0E-02	2,3E-03	6,0E-01	7,5E-02	2E+00	3,4E-01	1,5E-01	2,0E-02	4,0E-03	7,1E-04	1,7E-03	2,7E-04
3	3,0E-03	4,1E-04	5,0E-02	6,1E-03	3,0E-02	5,7E-03	1,7E-03	2,5E-04	3,0E-03	4,5E-04	3,0E-01	3,8E-02	3E+00	5,7E-01	2,7E-01	2,9E-02	9,0E-03	1,4E-03	1,3E-03	1,7E-04
4	6,0E-03	6,9E-04	4,0E-02	5,5E-03	8,1E-02	1,3E-02	3,0E-03	4,4E-04	8,0E-03	1,3E-03	4,0E-01	4,8E-02	3E+00	5,0E-01	1,3E-01	1,7E-02	1,0E-02	1,9E-03	1,2E-03	1,5E-04
5	3,0E-03	4,5E-04	2,8E-02	3,1E-03	5,0E-02	7,6E-03	3,0E-03	3,7E-04	3,0E-03	4,7E-04	3,0E-01	4,4E-02	2E+00	4,1E-01	1,3E-01	1,6E-02	1,0E-02	2,4E-03	1,5E-03	1,8E-04
6	3,0E-03	3,9E-04	3,0E-02	4,3E-03	5,0E-02	8,1E-03	2,7E-03	2,8E-04	3,0E-03	4,6E-04	3,0E-01	4,1E-02	3E+00	4,2E-01	1,0E-01	1,2E-02	7,0E-03	1,2E-03	1,6E-03	2,2E-04
7	6,0E-03	7,3E-04	4,0E-02	4,8E-03	7,0E-02	1,1E-02	4,0E-03	4,6E-04	7,0E-03	1,1E-03	6,0E-01	7,2E-02	3E+00	4,4E-01	4,0E-01	5,3E-02	9,0E-03	1,5E-03	1,6E-03	2,4E-04
8	4,0E-03	4,9E-04	5,0E-02	5,9E-03	5,0E-02	7,6E-03	1,6E-03	2,3E-04	4,0E-03	6,6E-04	3,0E-01	4,2E-02	3E+00	4,7E-01	2,8E-01	3,3E-02	1,0E-02	1,9E-03	9,0E-04	1,2E-04
9	6,0E-03	7,5E-04	6,0E-02	7,2E-03	6,0E-02	1,0E-02	2,8E-03	3,1E-04	4,0E-03	7,2E-04	5,0E-01	6,3E-02	2E+00	2,8E-01	2,8E-01	3,1E-02	1,0E-02	1,6E-03	1,5E-03	2,0E-04
10	6,0E-03	6,8E-04	7,0E-02	8,9E-03	1,0E-01	1,6E-02	2,9E-03	3,5E-04	6,0E-03	9,2E-04	6,0E-01	7,9E-02	3E+00	5,3E-01	7,0E-02	9,3E-03	1,0E-02	2,0E-03	1,5E-03	1,9E-04
11	6,0E-03	6,9E-04	4,0E-02	4,7E-03	3,0E-02	5,7E-03	2,8E-03	3,2E-04	4,0E-03	7,0E-04	3,0E-01	3,8E-02	3E+00	4,1E-01	1,0E-01	1,3E-02	2,0E-02	2,7E-03	1,6E-03	2,5E-04
12	5,0E-03	5,8E-04	7,0E-02	8,6E-03	4,0E-02	6,5E-03	1,7E-03	2,5E-04	4,0E-03	6,4E-04	3,0E-01	4,6E-02	2E+00	2,9E-01	6,0E-02	7,3E-03	8,0E-03	1,2E-03	1,3E-03	1,7E-04
13	3,0E-03	4,1E-04	3,0E-02	4,2E-03	3,0E-02	5,0E-03	2,7E-03	2,7E-04	3,0E-03	5,6E-04	2,9E-01	3,4E-02	2E+00	3,3E-01	1,5E-01	1,8E-02	7,0E-03	1,2E-03	1,2E-03	1,5E-04
14	3,0E-03	4,2E-04	3,0E-02	4,4E-03	3,0E-02	4,6E-03	1,7E-03	2,6E-04	3,0E-03	5,0E-04	2,9E-01	3,5E-02	3E+00	4,9E-01	1,6E-01	2,2E-02	1,0E-02	2,1E-03	1,2E-03	1,4E-04
15	6,0E-03	8,0E-04	2,8E-01	3,1E-02	6,0E-02	1,0E-02	5,0E-03	6,0E-04	8,0E-03	1,3E-03	6,0E-01	7,7E-02	4E+00	6,3E-01	3,0E-01	3,8E-02	5,0E-02	7,4E-03	1,5E-03	2,0E-04
16	3,0E-03	3,7E-04	6,0E-02	7,6E-03	5,0E-02	8,9E-03	2,8E-03	3,0E-04	5,0E-03	8,6E-04	3,0E-01	3,9E-02	5E+00	8,1E-01	3,0E-01	3,9E-02	3,0E-02	5,1E-03	1,5E-03	1,9E-04
17	5,0E-03	6,4E-04	6,0E-02	6,6E-03	6,0E-02	9,4E-03	3,0E-03	4,0E-04	6,0E-03	1,0E-03	3,0E-01	4,5E-02	4E+00	7,2E-01	1,5E-01	1,8E-02	4,0E-02	7,2E-03	1,6E-03	2,4E-04
18	6,0E-03	7,2E-04	6,0E-02	8,2E-03	6,0E-02	9,2E-03	3,0E-03	4,3E-04	9,0E-03	1,4E-03	3,0E-01	4,5E-02	5E+00	7,6E-01	1,6E-01	2,2E-02	3,0E-02	4,2E-03	1,2E-03	1,5E-04
19	6,0E-03	7,4E-04	1,0E-01	1,2E-02	2,0E-01	3,4E-02	3,0E-03	3,9E-04	1,0E-02	1,9E-03	4,0E-01	5,5E-02	6E+00	9,5E-01	1,2E-01	1,4E-02	2,0E-02	3,6E-03	1,0E-03	1,2E-04
20	7,0E-03	9,3E-04	1,0E-01	1,2E-02	1,0E-01	1,8E-02	4,0E-03	4,7E-04	9,0E-03	1,4E-03	9,0E-01	1,1E-01	1E+00	2,1E-01	8,0E-02	1,0E-02	2,0E-02	3,8E-03	1,6E-03	2,4E-04
21	4,0E-03	5,6E-04	6,0E-02	7,3E-03	4,0E-02	5,9E-03	2,7E-03	2,8E-04	6,0E-03	9,0E-04	3,0E-01	3,8E-02	2E+00	3,8E-01	7,0E-02	9,4E-03	2,0E-02	3,0E-03	9,0E-04	1,0E-04
22	4,0E-03	4,7E-04	7,0E-02	9,3E-03	5,0E-02	8,2E-03	2,8E-03	3,0E-04	6,0E-03	9,6E-04	4,0E-01	5,5E-02	4E+00	6,8E-01	1,2E-01	1,6E-02	3,0E-02	4,4E-03	1,2E-03	1,5E-04
23	7,0E-03	8,8E-04	9,0E-02	1,0E-02	1,0E-01	1,6E-02	5,0E-03	6,2E-04	1,0E-02	1,7E-03	7,0E-01	8,4E-02	5E+00	7,4E-01	1,2E-01	1,6E-02	1,0E-02	1,7E-03	1,5E-03	1,9E-04
24	3,0E-03	4,1E-04	4,0E-02	5,5E-03	5,0E-02	7,5E-03	1,7E-03	2,7E-04	6,0E-03	9,2E-04	4,0E-01	5,7E-02	3E+00	5,1E-01	1,5E-01	2,0E-02	9,0E-03	1,5E-03	1,6E-03	2,2E-04
25	4,0E-03	5,0E-04	3,0E-02	4,0E-03	4,0E-02	5,9E-03	2,9E-03	3,5E-04	6,0E-03	1,0E-03	3,0E-01	4,4E-02	4E+00	6,3E-01	1,3E-01	1,6E-02	2,0E-02	2,8E-03	1,0E-03	1,2E-04
26	4,0E-03	4,8E-04	3,0E-02	4,6E-03	7,0E-02	1,1E-02	2,9E-03	3,4E-04	8,0E-03	1,3E-03	6,0E-01	7,8E-02	2E+00	3,6E-01	1,2E-01	1,5E-02	8,0E-03	1,4E-03	1,5E-03	2,0E-04
27	2,9E-03	3,6E-04	3,0E-02	4,0E-03	4,0E-02	7,4E-03	1,6E-03	2,4E-04	4,0E-03	6,8E-04	3,0E-01	3,7E-02	2E+00	3,7E-01	1,6E-01	2,3E-02	2,0E-02	3,7E-03	1,5E-03	1,9E-04
28	4,0E-03	5,1E-04	4,0E-02	5,1E-03	4,0E-02	6,4E-03	4,0E-03	5,2E-04	3,0E-03	5,0E-04	6,0E-01	8,2E-02	4E+00	6,7E-01	8,0E-02	1,0E-02	2,0E-02	3,8E-03	1,2E-03	1,5E-04
29	3,0E-03	4,5E-04	3,0E-02	4,0E-03	2,0E-02	3,6E-03	3,0E-03	3,9E-04	2,0E-03	3,0E-04	3,0E-01	4,1E-02	5E+00	7,4E-01	1,0E-01	1,3E-02	9,0E-03	1,5E-03	9,0E-04	1,0E-04
30	1,0E-02	1,3E-03	3,0E-02	4,6E-03	9,1E-02	1,4E-02	4,0E-03	5,3E-04	6,0E-03	9,6E-04	2,9E-01	3,3E-02	5E+00	7,5E-01	1,2E-01	1,4E-02	1,0E-02	1,9E-03	9,0E-04	1,1E-04
31	6,0E-03	8,0E-04	6,0E-02	7,0E-03	9,1E-02	1,4E-02	2,8E-03	3,0E-04	6,0E-03	9,7E-04	4,0E-01	5,2E-02	4E+00	6,8E-01	7,0E-02	8,5E-03	3,0E-02	5,1E-03	2,7E-03	2,7E-04
32	6,0E-03	6,8E-04	7,0E-02	8,9E-03	5,0E-02	8,7E-03	3,0E-03	3,9E-04	6,0E-03	8,9E-04	4,0E-01	5,5E-02	3E+00	4,6E-01	7,0E-02	8,9E-03	2,0E-02	2,9E-03	1,5E-03	1,9E-04
33	6,0E-03	8,2E-04	7,0E-02	8,7E-03	5,0E-02	7,5E-03	2,8E-03	3,0E-04	6,0E-03	9,2E-04	5,0E-01	6,0E-02	1E+00	2,0E-01	6,0E-02	6,9E-03	1,0E-02	1,9E-03	1,6E-03	2,2E-04

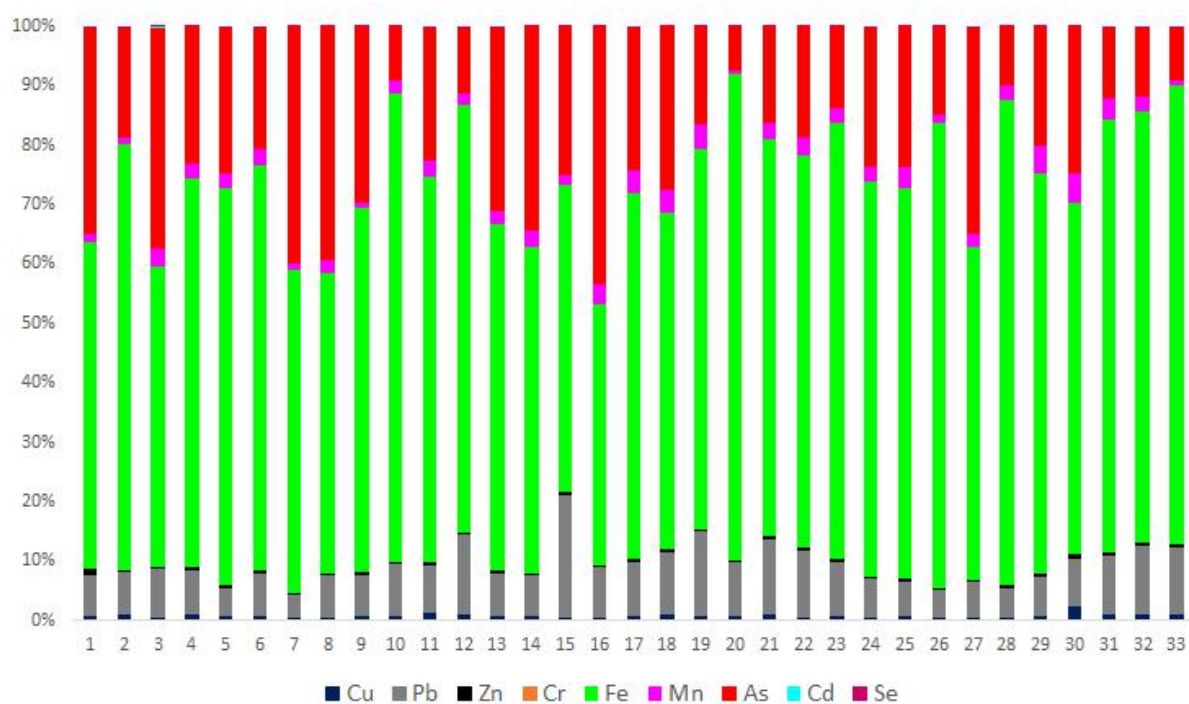


Figure 2 Contribution of PHEs to Non-Carcinogenic Hazard Risk (HQ) in children in the oral exposure route.

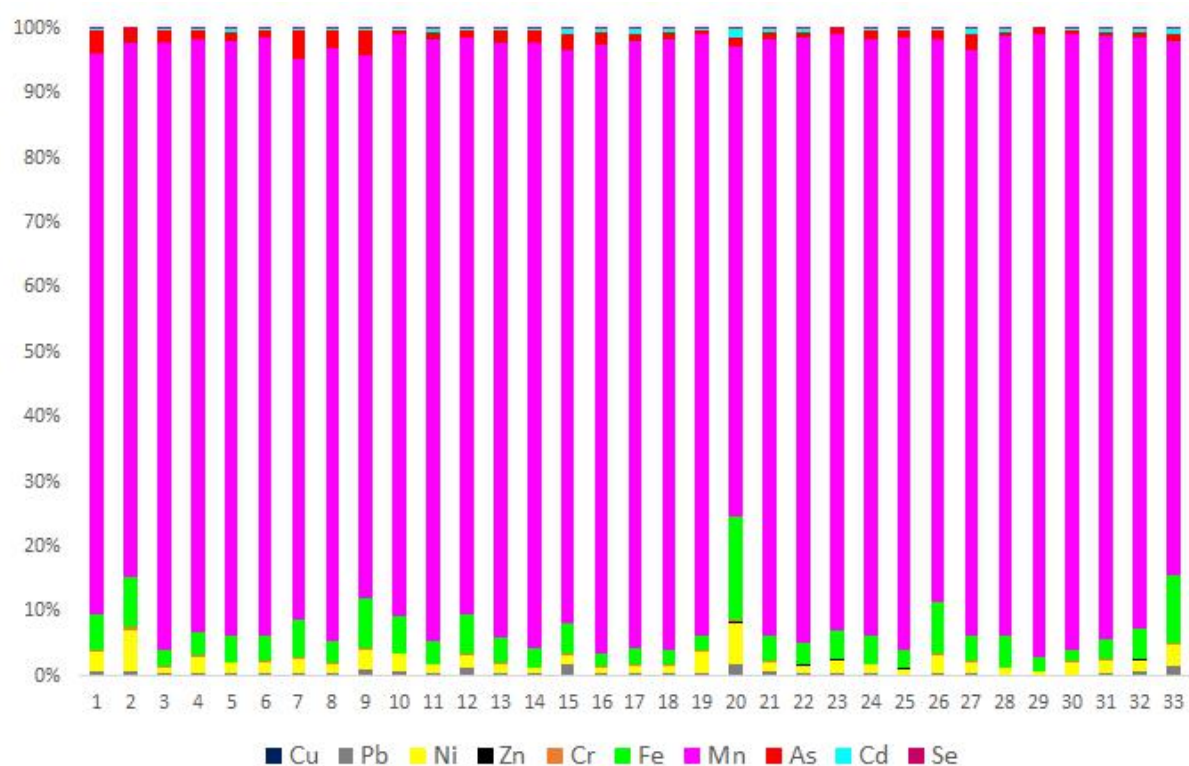


Figure 3 Contribution of PHEs to Non-Carcinogenic Hazard Risk (HQ) in children in the dermal exposure route.

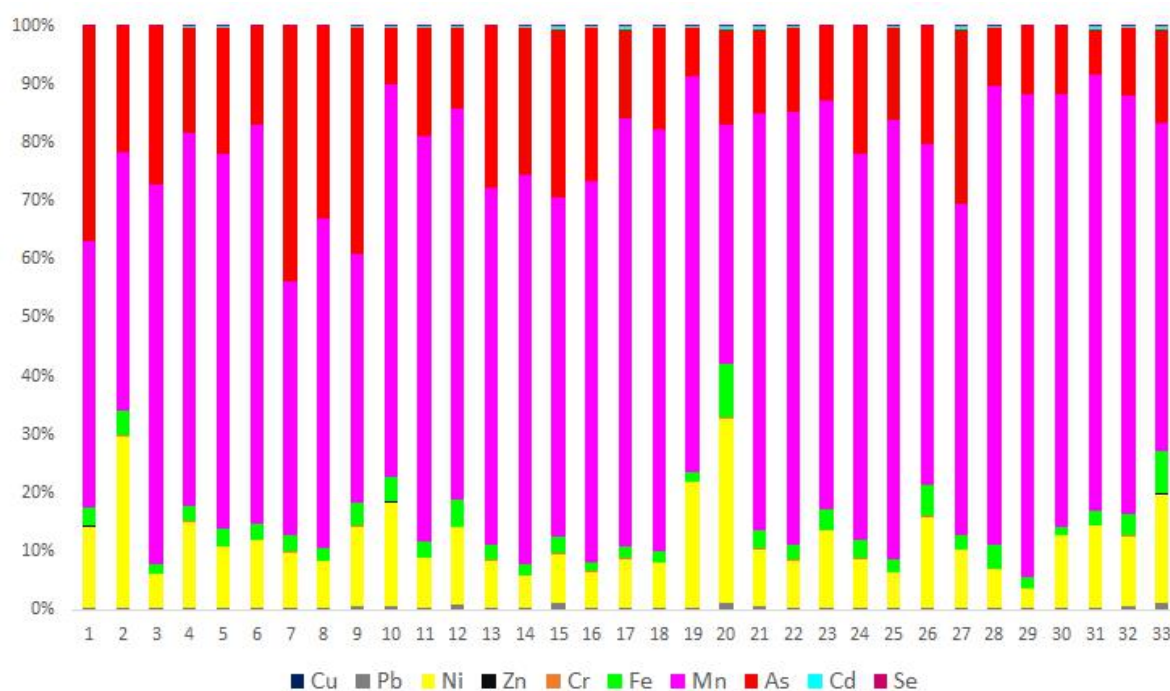


Figure 4 Contribution of PHEs to Non-Carcinogenic Hazard Risk (HQ) in children in the inhalation exposure route.

The spatial distribution of non-carcinogenic HI in children of Cr, As, Fe, Pb, Ni, Zn and Cu revealed that higher HInc values were observed near the coal mining activities. While, the non-carcinogenic HI of Mn, Se and Cd were higher as the distance from the coal mines increased (**Fig. 5 a, b, c, d, e, f, g, h and i**). In addition, the HQ of Mn showed a spatial autocorrelation between the risks of this element, which demonstrates that in neighboring cities the risk to Mn did not occur randomly in space. The risks formed clusters, which were grouped spatially according to the degree of risk (**Fig. 6**).

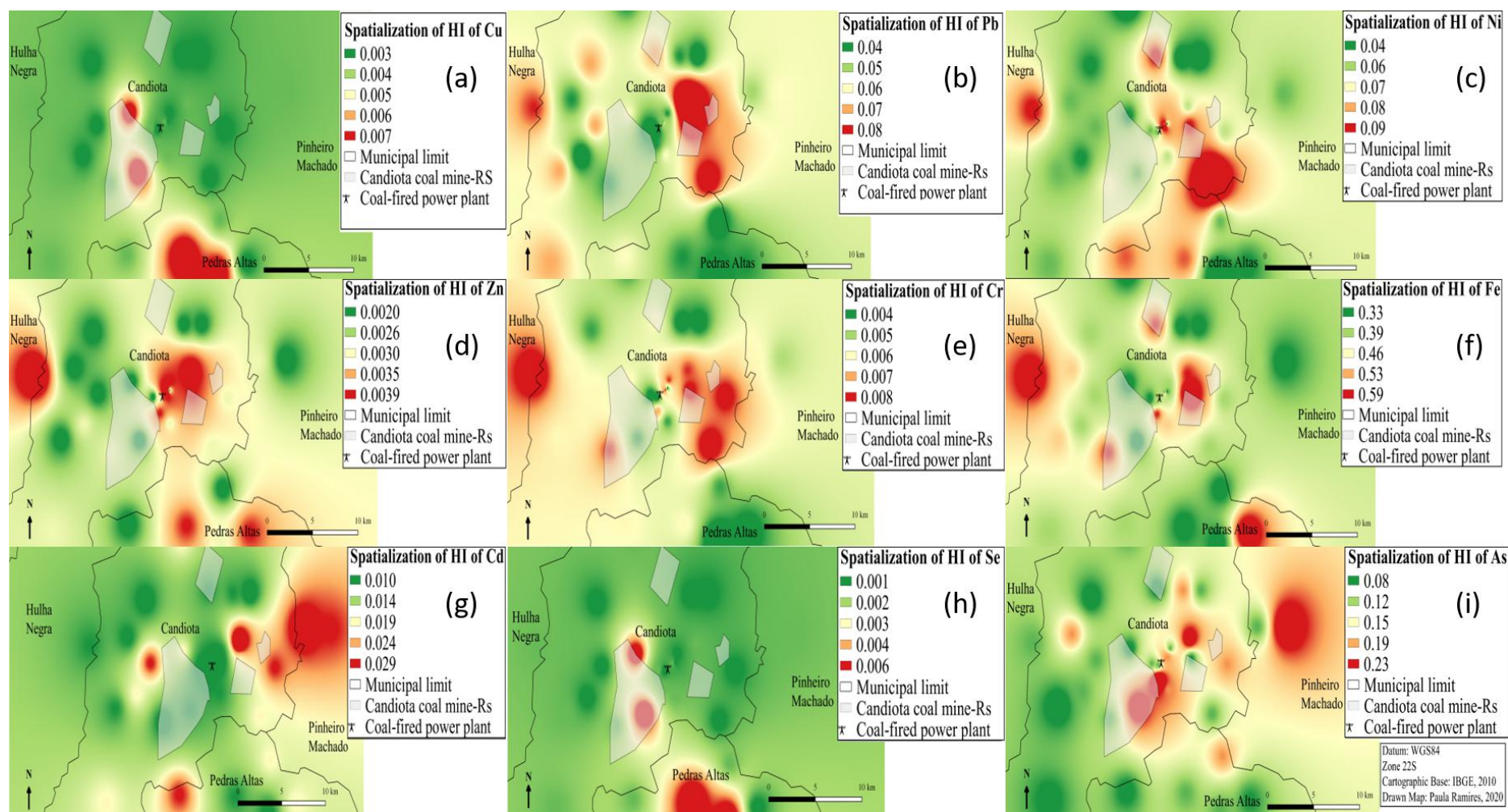


Figure 5. Spatial distribution of PHEs non-carcinogenic HI in Candiota region (a) - Cu; (b) - Pb; (c) – Ni; (d) – Zn; (e) - Cr; (f) – Fe; (g) – Cd; (h) – Se; (i) – As.

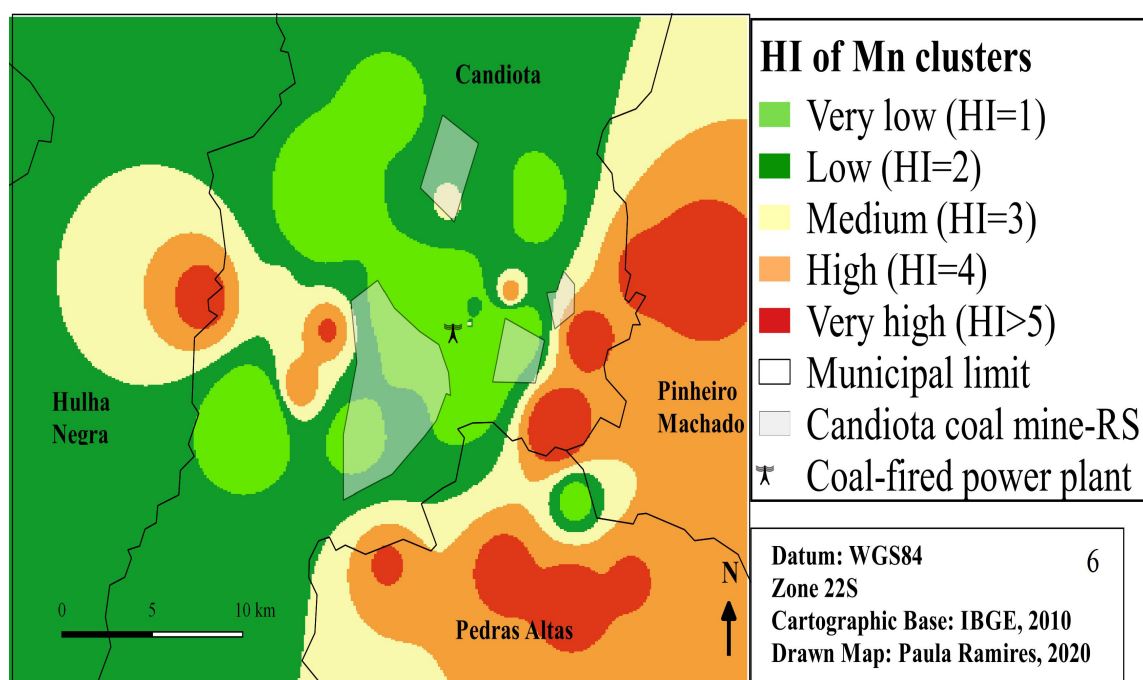


Fig. 6 HIInc of Mn clusters in Candiota region.

Discussion

There are numerous epidemiological studies that indicate that living in coal mining area represent a risk to human health (Liao et al., 2010; Ahern et al., 2011; Lamm et al., 2015; Pinto et al., 2017; Casey et al., 2018; da Silva Júnior et al., 2018; Dos Santos et al., 2020). Mining areas release PHEs contaminating the environment and endangering the health of the population, especially children (Cortés et al., 2019). The present study found that children were at risk up to 10 times (oral, dermal and inhaled) above adults. Exposure to pollutants in pediatric populations is worrisome because their anatomy, physiology, and neurologic and metabolic systems are developing. Additionally, children are unable to recognize environmental hazards (Amster & Levy, 2019).

The greatest vulnerability among children to PHEs exposure was also pointed out in the studies by Hu et al. (2016), Jiang et al. (2017), Dehghani et al. (2017), Yang et al. (2018). This vulnerability to PHEs was also reported in studies using the HHRA model (Chen et al., 2015; Tang et al., 2017; Kusin et al., 2018). The performance of outdoor activities for a long time may represent a greater risk to children's health than adults (Ahmad et al., 2019; Penteado et al. 2021) mainly in playgrounds where they were in contact with soil (Miguel et al., 2007). Children tend to play on the floor and put their hands and objects in their mouths (Du et al., 2013; EPA, 2011; Wang et al., 2016; Škrbić et al., 2017, Škrbić & Marinković, 2019; Kravchenko & Lyerly, 2018), which may pose a health risk in case of contaminated soil (Da Silva Júnior, 2020). Although most of the evaluated

PHEs did not present a non-carcinogenic risk, chronic exposure may cause health problems of this population.

Mn the only element that present a non-carcinogenic risk presented high risk to children's health. Mn has been already observed in high concentrations in coal mining areas. In addition, this element can be transported from soil to groundwater (Adhikari & Mal, 2021), consequently contaminating water sources constitute and additional risk to human health (Neogi et al., 2018). Kullar and et al. (2019) identified an association between drinking water contaminated with Mn and the reduction of children's intellectual capacity. However, in this study the main contributions to Mn exposure were dermal and inhalation pathways. Another study conducted in an abandoned manganese mining area in Hunan, China, studied the non-carcinogenic and carcinogenic risk of some PHEs and concluded that Mg was the biggest contributor to the non-carcinogenic risk and that oral ingestion was the main route of exposure (Luo et al 2020).

Mn exposure among children can cause neurotoxicity, reduce absorption of essential metals (Fe, K and Ca), cellular apoptosis (Hernandez, 2016), cognitive changes in memory and learning (Park et al., 2018; Schneider et al., 2006; Guilarte et al., 2006), as well as, hyperactivity and attention deficit (Barlow, 1983; Bouchard et al. 2007; Erikson et al., 2007). A previous study pointed out higher Mn concentration in this coal mining region (Da Silva Júnior et al., 2019). It is important to highlight the absence of reference values for Mn in Brazilian soil (CONAMA, 2009), which is a limiting factor for the evaluation and management of this risky exposure in children. Thus, risk estimation based on mathematical models is essential (Antoniadis et al., 2019).

Regarding As, even if the risk values are insignificant, it is necessary to address attention to the direct relationship of its concentrations with the power plant's activities. Da Silva-Júnior et al. (2019) demonstrated that As levels in soil was related to particulate material deposited by burning coal in the thermoelectric plant. Additionally, there are other potential pathways besides the soil exposure, which made the carcinogenic risk of As in this coal region considerable (Müller et al., 2021). In the same way, other studies developed in coal regions also report low risk to As. However, most of them emphasize that particulate matter contributes to the As enrichment of soils (Zhang et al., 2020; Tong et al., 2020). As is a carcinogenic element of group 1 (IARC, 2020), Therefore, dimensioning the extent of contamination and the spatial distribution of risk can assist environmental monitoring and public health actions.

The spatial distribution of higher non-carcinogenic HIs around the coal-fired power plant and/or coal mines shows the link between soil enrichment and coal exploration activities. Soil contamination occurs by releasing the metallic elements present in the coal and in the ash from its burning (Goodarzi, 2006; Tang et al., 2012). For this reason, the spatial distribution of health risks of PHE exposure population tends to be greater around mining activities (Xião et al., 2019; Zhang

et al., 2018; Yang et al., 2017; Zhang et al., 2015; Guo et al., 2012). Some elements in this study, such as Mn and Cd, present higher HI_{nc} even away from the primary coal mining areas (power plant and mines), which may be related to other potential sources of contamination in the region, regional background, environmental and climatic factors. Recently, Minkina et al. (2020) found an association between atmospheric circulation and spatial distribution on soil of metallic elements released by coal plants. The authors revealed a greater risk of metals closer to power plant and concluded that wind direction and circulation have influence in these findings. Power and thermoelectric stations seem to have an impact on the deposition of metals in the soil even at distances greater than 2 km (Chaplygin et al 2021). Thus, spatial distribution of metallic element must be deeply studied to generate consistent data.

The use of GIS associated with HHRA allows the assessment of the contamination and its risks and the identification of priority areas for management and risk minimization (Miao et al 2022, Nag et al 2022). Although only Mn presented a health risk to Candiota region, the spatial distribution of HI_{nc} showed that it is important to assess the risk of permanently contaminated soils with PHEs. This study emphasizes the need of establishing Mn soil quality parameters for the management of regions contaminated by this element..

Conclusion

The study showed that non-carcinogenic risk of Mn is above acceptable and children are the most vulnerable group to health risk, especially by dermal and inhalation exposure routes. For the oral exposure/route, the greatest contributors to the HQ of PHEs were Fe, As and Pb. For the dermal route, Mn was the main contributor to the HQ and for the inhalation route Mn, As and Ni were identifying as the main HQ contributors. The spatial distribution of non-carcinogenic HI revealed that while PHEs (Cr; As; Fe; Pb; Ni; Zn and Cu) present have higher HI_{nc} values when closer to coal mining activities, Mn and Cd show higher HI_{nc} in areas farther from the coal mining activities. The use of HHRA associated with GIS tools assists in the management of contaminated areas. HHRA provides important information about the sources, exposure routes and target population, as well as, the spatial distribution of contaminated areas to indicate the management of priority areas.

References

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for arsenic. Atlanta: ATSDR, 2005.

Adhikari, K. & Mal, U. (2021). Evaluation of contamination of manganese in groundwater from overburden dumps of Lower Gondwana coal mines. *Environ Earth Science*, 80, 23. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09293-9>

Ahmad, I. et al. (2019). Traffic-related lead pollution in roadside soils and plants in Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan: implications for human health. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 8015–8022. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02216-7>.

ALMEIDA, E. *Econometria espacial*. Campinas, SP: Ed. Alínea, 2012. 498 p.

ANEEL, AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. (2008). Fontes Não renováveis: Carvão Mineral. In: ANEEL Atlas de Energia Elétrica do Brasil. Brasília, 129-141.

Antoniadis, V. et al. (2019). A critical prospective analysis of the potential toxicity of trace element regulation limits in soils worldwide: Are they protective concerning health risk assessment? - A review. *Environment International*, 127, 819-847. doi: 10.1016/j.envint.2019.03.039.

BAILEY, T. C. & GATRELL, A. C. *Interactive spatial data analysis*. Essex: Longman Scientific: Longman Scientific & Technical Essex, 1995. 413 p.

Barlow, P.J. (1983). A pilot study on the metal levels in the hair of hyperactive children. *Medical Hypotheses*, 11(3), 309–318.

Bigliardi, A.P. et al. (2021). Blood markers among residents from a coal mining area. *Environmental Science and Pollution Research International*, 28(2), 1409-1416. doi: 10.1007/s11356-020-10400-3.

Bouchard M. et al. (2007). Hair manganese and hyperactive behaviors: pilot study of school-age children exposed through tap water. *Environmental Health Perspectives*, 115(1), 122–127.

Broadhurst, C. L. & Domenico, P. Clinical studies on chromium picolinate supplementation in diabetes mellitus-a review, *Diabetes Technology & Therapeutics*, vol. 8, no. 6, pp. 677–687, 2006.

Brum, R.L et al. (2021). Recommended Guidance and Checklist for Human Health Risk Assessment of Metal (loid) s in Soil. *Exposure and Health*, 1-10. <https://doi.org/10.1007/s12403->

CONAMA. (2018). RESOLUÇÃO Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009.

Chaplygin, V. et al (2021). Sustainability of agricultural and wild cereals to aerotechnogenic exposure. *Environmental geochemistry and health*, 43(4), 1427-1439. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00411-6>

Chen, H. et al. (2015). Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. *Science of The Total Environment*, 512-513, 143–153. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.01.025

CETESB. (2018). Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. From <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/>

Da Silva Júnior, F. M. R. et al. Toxic effects of the ingestion of water-soluble elements found in soil under the atmospheric influence of an industrial complex. *Environmental Geochemistry and Health*, 35(3), 317-331.

Da Silva Júnior, F. M. R. et al. (2017). Genotoxicity in Brazilian coal miners and its associated factors. *Human & Experimental Toxicology*, 37(9), 891-900. <https://doi.org/10.1177/0960327117745692>.

Da Silva Júnior F. M. R. et al. Distribution of potentially harmful elements in soils around a large coal-fired power plant. *Environmental Gechemistry and Health*, 41, 2131-2143. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00267-w>

Da Silva Júnior, F. M. R. (2020). Brazil:“The Continent” That Does Not Look at Its Ground. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 39(10), 1859-1860.

Da Silva Júnior FMR. et al. (2020). Air quality in cities of the extreme south of Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Contamination*, 15(1), 61-67. <https://doi.org/10.5132/eec.2020.01.08>

Da Silva Pinto, E. A. et al. (2017). Genotoxicity in adult residents in mineral coal region a cross-sectional study. *Environment Science and Pollution Research*, 24(20), 16806-16814.

<https://doi.org/10.1007/s11356-017-9312-y>

Dehghani, S., et al. (2017). Health risk implications of potentially toxic metals in street dust and surface soil of Tehran, Iran. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 136, 92–103. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.10.037>

De Miguel, E., Iribarren, I., Chacón, E., Ordoñez, A. & Charlesworth, S. (2007). Risk-based evaluation of the exposure of children to trace elements in playgrounds in Madrid (Spain). *Chemosphere*, 66(3), 505–513. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.065>.

Dos Santos, M., Penteado, J. O., Soares, M. C., Muccillo-Baisch, A. L. & Da Silva Júnior, F. M. R. (2019). Association between DNA damage, dietary patterns, nutritional status, and non-communicable diseases in coal miners. *Environmental Science and Pollution Research International*, 26(15), 15600-15607. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04922-8>.

Dos Santos M, Ramires, P. F., Gironés, M. C. R., Armendáriz, M. D. C. R, Montelongo, S. P., Baisch-Muccillo, A. L. & Da Silva Júnior, F. M. R. (2020). Multiple exposure pathways and health risk assessment of selenium for children in a coal mining area. *Environmental Science and Pollution Research International*. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11514-4>.

Dos Santos, M. et al. Selenium dietary intake, urinary excretion, and toxicity symptoms among children from a coal mining area in Brazil. *Environmental Geochemistry Health*, 43(1), 65–75. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00672-6>

Du, Y., Gao, B., Zhou, H., Ju, X., Hoa, H. & Yin, S. (2013). Health risk assessment of heavy metals in road dusts in Urban Parks of Beijing, China. *Procedia Environmental Science*, 18, 299–309.

EPA. (1989). Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume 1, Part A. Office of Emergency and Remedial Response, Washington, D.C. EPA/540/1-89/002. <http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/ragsa/index.htm>

EPA (2001). Risk Assessment Guidance for Superfund: Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment. Vol III - Part A. Office of Emergency and Remedial Response Washington, DC.

EPA. (2002). Supplemental Guidance for Developing Soil Screening Levels for Superfund Sites

EPA. (2001). Drinking water standards and health advisories.

EPA. (2004). Air Quality Criteria for Particulate Matter: Volume II. Office of Research and Development, Washington, D.C. EPA/600/P-95/001bF.

EPA (2011) Exposure Factors Handbook: 2011 Edition, 2011. USEPA, pp. 1–1466

EPA Agency Environmental Protection (2015) Selenium Compounds. Technology Transfer Network. Air Toxics Web Site

EPA (2016). Agency Environmental protection National emissions inventory.

EPA. (2018). Office of Research and Development. Update for chapter 5 of the Exposure Factors Handbook: Soil and Dust Ingestion. Washington: United States Environmental Protection Agency.

Erikson, J. E. et al. (2007). Prenatal manganese levels linked to childhood behavioral disinhibition. *Neurotoxicology and Teratology*, 29(2), 181–187.

George, A. et al. (2020). Emission control strategies of hazardous trace elements from coal-fired power plants in China. *Journal of Environmental Sciences*, 93, 66-90. doi: [10.1016/j.jes.2020.02.025](https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.02.025)

Goodarzi, F. (2006). Characteristics and composition of fly ash from Canadian coal-fired power plants. *Fuel*, 85(10–11), 1418–1427.

Guilarte, T. R. et al. (2006). Evidence for cortical dysfunction and widespread manganese accumulation in the nonhuman primate brain following chronic manganese exposure: a 1H-MRS and MRI study. *Toxicological Sciences*, 94(2), 351–358. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfl106>.

Guo, G. et al. (2012). Spatial distribution and pollution assessment of heavy metals in urban soils from southwest China. *Journal of Environmental Science*, 24(3), 410–418.

Hu, W. et al. (2016) Assessment of potential health risk of heavy metals in soils from a rapidly developing region of China. *Human and Ecological Risk Assessment: An International*

Huang Y. et al (2013) Daily dietary selenium intake in a high selenium area of Enshi, China. *Nutrients* 5:700–710. <https://doi.org/10.3390/nu5030700>

Hubbs-Tait, L. et al. (2005) Neurotoxicants, micronutrients, and social environments: 10 (e Scientific World Journal individual and combined effects on children's development. *Psychological Science in the Public Interest*, vol. 6, no. 3, pp. 57–121.

Ihedioha, N., Ukoha, P. O. & N. R. Ekere, "Ecological and human health risk assessment of heavy metal contamination in soil of a municipal solid waste dump in Uyo, Nigeria," *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 39, no. 3, pp. 497–515, 2017

International Agency for Research on Cancer - IARC. 2020. IARC monographs on the identification of carcinogenic hazards to humans. From <https://monographs.iarc.who.int/agents-classified-by-the-iarc/>.

Jiang, X. et al. (1997). Potencial ecological risk assessment and prediction of soil heavy-metal pollution around coal gangue dump. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 2, 1599–1610.

Jiang, Y. et al. (2017). Source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil for a township in Jiangsu Province, China. *Chemosphere*, 168, 1658-1668.

Kalkreuth, W. et al. (2006). Petrology and chemistry of Permian coals from the Parana' Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butia and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul. Brazil. *International Journal of Coal Geology*, 68(1–2), 79–116.

Kawahara, M. & Kato-Negishi, M. (2011). Link between aluminum and the pathogenesis of Alzheimer's disease: the integration of the aluminum and amyloid cascade hypotheses. *International Journal of Alzheimer's Disease*, 8. <https://doi.org/10.4061/2011/276393>

Klaassen, C. D. (2012) *Fundamentos Em Toxicologia de Casarett e Doull*. McGrawHill, 2^a Ed. 472p.

Kravchenko, J. & Lyerly, H.K.. (2018). The Impact of Coal-Powered Electrical Plants and coal ash impoundments on the health of residential communities. *North Carolina Medical Journal*, 79(5),

Kullar, S. et al. (2019). A benchmark concentration analysis for manganese in drinking water and IQ deficits in children. *Environmental International*, 130, 104889. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.05.083>

Kusin, F. M. et al. (2018). Distribution of heavy metals and metalloid in surface sediments of heavily-mined area for bauxite ore in Pengerang, Malaysia and associated risk assessment. *Catena*, 165, 454–464. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.02.029>

Liu, Y. et al. (2019). Metal Ions in Alzheimer’s Disease: A Key Role or Not?. *Accounts of Chemical Research*, acs.accounts.9b00248. [doi:10.1021/acs.accounts.9b00248](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00248)

Luo, X. et al. (2020). Soil from an abandoned manganese mining area (Hunan, China): significance of health risk from potentially toxic element pollution and its spatial context. *International journal of environmental research and public health*, 17(18), 6554. <https://doi.org/10.3390/ijerph17186554>

Minkina, T. et al. (2020). Environmental and human health risk assessment of potentially toxic elements in soils around the largest coal-fired power station in Southern Russia. *Environmental Geochemistry and Health*. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00666-4>

Miao, F., Zhang, Y., Li, Y., Fang, Q., & Zhou, Y. (2022). Implementation of an integrated health risk assessment coupled with spatial interpolation and source contribution: a case study of soil heavy metals from an abandoned industrial area in Suzhou, China. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 1-15. <https://doi.org/10.1007/s00477-021-02146-2>

Müller, L. et al. (2021). Human health risk assessment of arsenic in a region influenced by a large coal-fired power plant. *International Journal of Environmental Science and Technology*. Technol. (2021). <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03167-8>

Nag, R. et al. (2022). A GIS study to rank Irish agricultural lands with background and anthropogenic concentrations of metal (loid) s in soil. *Chemosphere*, 286, 131928. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131928>

Neogi, B. et al. (2018). Evaluation of metal contamination and risk assessment to human health in a coal mine region of India: A case study of the North Karanpura coalfield. *Human and Ecological*

Risk Assessment: An International Journal, 24(8), 2011-2023.
<https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1436434>

Park, R. M. & Berg, S. L. Manganese and neurobehavioral impairment. A preliminary risk assessment. *Neurotoxicology*, 64, 159-165. <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2017.08.003>

Plant A. & Thornton, I. (1983) Geochemistry applied to agriculture. *Applied Environmental Geochemistry*, I. (Ornton, Ed., pp. 231–266, Academic Press, London, UK, 1st edition.

Penteado, J. O. et al. (2021) Health risk assessment in urban parks soils contaminated by metals, Rio Grande city (Brazil) case study. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 298,111737. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111737>

Pires, M. & Querol, X. (2004). Characterization of Candiota (south Brazil) coal and combustion by-product. *International Journal of Coal Geology*, 60, 57-72.

Rodriguez-Iruretagoiena A. et al. (2015). Fate of hazardous elements in agricultural soils surrounding a coal power plant complex from Santa Catarina (Brazil). *Science of the Total Environment*; 508, 374-382. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.015>

Royer A. & Sharman T. Copper Toxicity. 2020 Oct 1. In: StatPearls [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing; 2021 Jan–. Neuropathological lesions Ejaz HW, Wang W, Lang M. Copper Toxicity Links to Pathogenesis of Alzheimer's Disease and Therapeutics Approaches. *Int J Mol Sci*. 2020 Oct 16;21(20):7660. doi: 10.3390/ijms21207660.

Schneider, J.S. et al. (2006). Effects of chronic manganese exposure on cognitive and motor functioning in non-human primates. *Brain Research*, 118(1), 222-231. <https://doi.org/10.1016/j.brainres.2006.08.054>

Senior, C., Granite, E., Linak, W., & Seames, W. (2020). Chemistry of trace inorganic elements in coal combustion systems: A century of discovery. *Energy & Fuels*, 34(12), 15141-15168.

Swaine, D. J. (1990). Trace elements in coal (p. 278). London: Butterworths.

Swaine, D. J. & Goodarzi, F. (1995). Environmental aspects of trace elements in coal (p. 312).

Netherlands: Kluwer Academic Z^z. Publishers.

Teixeira, E. C. et al. (2008). Study of wet precipitation and its chemical composition in South of Brasil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 80(2): 381-395.

Tolins, M., et al. (2014). The Developmental Neurotoxicity of Arsenic: Cognitive and Behavioral Consequences of Early Life Exposure. *Annals of Global Health*, 80(4), 303-314.
<https://doi.org/10.1016/j.aogh.2014.09.005>

Tong, S. et al. (2020) Concentration, Spatial Distribution, Contamination Degree and Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Urban Soils across China between 2003 and 2019—A Systematic Review *International Journal of Environmental Research Public Health*, 17(9), 3099.
<https://doi.org/10.3390/ijerph17093099>

Vinceti M, et al. (2017) Health risk assessment of environmental selenium: emerging evidence and challenges (Review). *Mol Med Rep* 15:3323–3335. <https://doi.org/10.3892/mmr.2017.6377>

Vinceti M, et al. (2018) Environmental selenium and human health: an update. *Curr Environmental Heal Rep* 5(4):464– 485

Wang, J., et al. (2016). Bioaccessibility, sources and health risk assessment of trace metals in urban park dust in Nanjing, Southeast China. *Ecotoxicolgy and Environmental Safety*, 128, 161–170.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.02.020>

World Health Organization (WHO), *Guidelines on Drinking-Water Quality*, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 3rd edition, 2004.

World Health Organization (WHO), *Guidelines for Drinking-Water Quality, First Addendum to Geneva*, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 3rd edition, 2006

Wu, Z. et al. (2012). Aluminum induces neurodegeneration and its toxicity arises from increased iron accumulation and reactive oxygen species (ROS) production. *Neurobiology of Aging*, 33(1), 199.e1–12. <https://doi.org/10.1016/j.neurobiolaging.2010.06.018>

Xiao, X. et al. (2019). Distribution and health risk assessment of potentially toxic elements in soils

around coal industrial areas: A global meta-analysis. *Science of The Total Environment*, 135292. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135292>

Yang, Q. et al. (2018). A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment. *Science of The Total Environment*, 642, 690–700. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.068>

Yang, Q. et al. (2017). Morphological distribution characteristics and pollution evaluation of heavy metals in the soils of Ganzhou city. *Nonferrous Metal Science and Engineering*, 8, 118–124.

Zhang, K. et al. (2020) Human Health Risk Assessment and Early Warning of Heavy Metal Pollution in Soil of a Coal Chemical Plant in Northwest China, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 29(5), 481-502. <https://doi.org/10.1080/15320383.2020.1746737>

Zhang, X. et al. (2018). Spatial distribution of metal pollution of soils of Chinese provincial capital cities. *Science of The Total Environment*, 643, 1502–1513. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.177>

Zhang, C. et al. (2015). Spatial distribution and ecological risk assessment of trace metals in urban soils in Wuhan, central China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187, 556. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4762-5>

Zhao, S., Duan, Y., Lu, J., Gupta, R., Pudasainee, D., Liu, S., ... & Lu, J. (2018). Chemical speciation and leaching characteristics of hazardous trace elements in coal and fly ash from coal-fired power plants. *Fuel*, 232, 463-469.

Škrbić, B. D. & Marinković, V. (2019). Occurrence, seasonal variety of organochlorine compounds in street dust of Novi Sad, Serbia, and its implication for risk assessment. *Science of The Total Environment*, 662, 895-902. doi: [10.1016/j.scitotenv.2019.01.133](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.133).

Škrbić B.D.; Đurišić-Mladenović N.; Tadić Đ.J. & Cvejanov JĐ. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Novi Sad, Serbia: occurrence and cancer risk assessment. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2017 Jul;24(19):16148-16159. doi: [10.1007/s11356-017-9194-z](https://doi.org/10.1007/s11356-017-9194-z)

Supplementary Material 1 PHEs concentrations (mg.kg⁻¹) in Candiota region soils.

	Cu	Pb	Ni	Zn	Cr	Fe	Mn	As	Cd	Se
1	9.0	7.8	7.4	113.5	11.8	11968.6	258.7	3.3	0.02	0.5
2	20.0	11.2	20.1	65.2	29.5	22295.8	325.5	2.5	0.02	0.6
3	7.0	9.3	4.5	32.3	5.8	11277.4	547.9	3.6	0.04	0.4
4	11.8	8.3	10.3	55.3	16.5	14063.0	478.6	2.1	0.1	0.3
5	7.6	4.7	6.0	47.1	6.1	12992.5	389.8	2.0	0.1	0.4
6	6.5	6.5	6.4	35.2	6.0	12038.4	401.3	1.5	0.03	0.5
7	12.3	7.3	8.8	58.6	14.3	21260.4	423.2	6.7	0.04	0.5
8	8.3	9.0	6.0	29.0	8.6	12407.1	456.6	4.1	0.1	0.2
9	12.7	10.9	8.1	39.5	9.4	18521.0	269.7	3.8	0.04	0.4
10	11.5	13.6	12.8	43.9	12.0	23463.6	511.0	1.2	0.1	0.4
11	11.6	7.2	4.5	40.9	9.2	11171.5	398.4	1.6	0.1	0.5
12	9.8	13.1	5.1	32.3	8.3	13633.0	277.4	0.9	0.03	0.4
13	7.0	6.4	4.0	34.1	7.3	10021.5	320.2	2.3	0.03	0.3
14	7.2	6.7	3.6	32.6	6.6	10418.7	467.8	2.8	0.1	0.3
15	13.5	46.6	8.1	76.2	17.5	22739.9	604.5	4.7	0.2	0.4
16	6.2	11.6	7.0	38.3	11.2	11631.9	778.8	4.9	0.1	0.4
17	10.8	10.0	7.4	50.9	13.6	13346.3	688.5	2.2	0.2	0.5
18	12.2	12.5	7.3	54.4	18.4	13234.6	730.2	2.7	0.1	0.3
19	12.5	18.3	27.2	49.6	24.6	16132.1	915.4	1.8	0.1	0.3
20	15.8	18.5	14.5	59.1	18.7	32155.9	200.0	1.3	0.1	0.5
21	9.4	11.1	4.7	35.4	11.8	11347.2	370.1	1.2	0.1	0.2
22	7.9	14.2	6.5	38.0	12.5	16173.7	650.2	2.0	0.1	0.3
23	14.9	15.6	12.4	79.0	22.8	24850.3	711.3	2.0	0.04	0.4
24	7.0	8.4	5.9	34.0	12.0	16803.3	493.7	2.5	0.04	0.5
25	8.4	6.1	4.7	44.2	13.1	13097.2	609.9	2.0	0.1	0.3
26	8.2	7.0	8.6	43.5	16.9	23222.2	349.0	1.9	0.03	0.4
27	6.0	6.0	5.9	30.2	8.9	11030.8	356.2	2.9	0.1	0.4
28	8.7	7.7	5.1	65.9	6.5	24330.8	642.1	1.3	0.1	0.3
29	7.6	6.2	2.8	49.4	3.9	12277.6	713.8	1.6	0.04	0.2
30	22.2	6.9	11.4	67.4	12.5	9860.0	722.1	1.8	0.1	0.2
31	13.5	10.6	11.4	38.4	12.7	15327.6	651.2	1.1	0.1	0.6
32	11.5	13.5	6.9	49.2	11.6	16178.9	441.7	1.1	0.1	0.4
33	9.0	7.8	7.4	113.5	11.8	11968.6	258.7	3.3	0.02	0.5

Supplementary Material 2 HQ of the oral exposure route in children and adults exposed to soils contaminated by PHEs

	Cu		Pb		Ni		Zn		Cr		Fe		Mn		As		Cd		Se	
	Children	Adults	Children	Adults	Children	Adults	Children	Adults	Children	Adults	Children	Adults	Children	Adults	Children	Adults	Children	Adults	Children	Adults
1	2.8E-03	3.0E-04	2.7E-02	2.9E-03	1.8E-04	2.0E-05	4.8E-03	5.1E-04	1.9E-06	2.1E-07	2.1E-01	2.3E-02	5.5E-03	5.9E-04	1.3E-01	1.4E-02	7.9E-06	8.4E-07	1.2E-03	1.3E-04
2	6.3E-03	6.8E-04	3.9E-02	4.2E-03	5.1E-04	5.5E-05	2.7E-03	2.9E-04	4.8E-06	5.2E-07	4.0E-01	4.3E-02	6.9E-03	7.4E-04	1.0E-01	1.1E-02	5.7E-06	6.1E-07	1.4E-03	1.5E-04
3	2.2E-03	1.7E-04	3.3E-02	6.0E-04	1.1E-04	1.1E-05	1.3E-03	1.0E-04	9.6E-07	1.7E-07	2.0E-01	9.1E-03	1.1E-02	7.5E-04	1.5E-01	9.0E-03	1.1E-05	6.9E-07	9.2E-04	1.0E-04
4	3.7E-03	2.3E-04	2.9E-02	3.5E-03	2.6E-04	1.2E-05	2.3E-03	1.4E-04	2.7E-06	1.0E-07	2.5E-01	2.2E-02	1.0E-02	1.2E-03	9.0E-02	1.6E-02	1.5E-05	1.2E-06	8.0E-04	9.9E-05
5	2.4E-03	4.0E-04	1.6E-02	3.1E-03	1.5E-04	2.8E-05	2.0E-03	2.5E-04	1.0E-06	2.9E-07	2.3E-01	2.7E-02	8.3E-03	1.0E-03	8.7E-02	9.6E-03	1.9E-05	1.6E-06	9.7E-04	8.6E-05
6	2.0E-03	2.5E-04	2.3E-02	1.8E-03	1.6E-04	1.6E-05	1.5E-03	2.1E-04	9.8E-07	1.0E-07	2.2E-01	2.5E-02	8.5E-03	8.9E-04	6.5E-02	9.3E-03	9.2E-06	2.0E-06	1.1E-03	1.0E-04
7	3.9E-03	2.2E-04	2.6E-02	2.4E-03	2.2E-04	1.7E-05	2.5E-03	1.6E-04	2.3E-06	1.0E-07	3.8E-01	2.3E-02	9.0E-03	9.1E-04	2.8E-01	7.0E-03	1.1E-05	9.9E-07	1.2E-03	1.2E-04
8	2.6E-03	4.2E-04	3.2E-02	2.7E-03	1.5E-04	2.4E-05	1.2E-03	2.6E-04	1.4E-06	2.5E-07	2.2E-01	4.1E-02	9.7E-03	9.6E-04	1.7E-01	3.0E-02	1.5E-05	1.2E-06	6.2E-04	1.3E-04
9	4.0E-03	2.8E-04	3.8E-02	3.4E-03	2.0E-04	1.6E-05	1.6E-03	1.3E-04	1.5E-06	1.5E-07	3.3E-01	2.4E-02	5.7E-03	1.0E-03	1.6E-01	1.8E-02	1.2E-05	1.6E-06	1.1E-03	6.6E-05
10	3.6E-03	4.3E-04	4.8E-02	4.1E-03	3.2E-04	2.2E-05	1.8E-03	1.8E-04	2.0E-06	1.6E-07	4.2E-01	3.6E-02	1.0E-02	6.1E-04	4.9E-02	1.7E-02	1.6E-05	1.3E-06	1.0E-03	1.1E-04
11	3.7E-03	3.9E-04	2.5E-02	5.1E-03	1.1E-04	3.5E-05	1.7E-03	2.0E-04	1.5E-06	2.1E-07	2.0E-01	4.5E-02	8.4E-03	1.1E-03	6.9E-02	5.3E-03	2.1E-05	1.7E-06	1.3E-03	1.1E-04
12	3.1E-03	3.9E-04	4.6E-02	2.7E-03	1.3E-04	1.2E-05	1.3E-03	1.8E-04	1.3E-06	1.6E-07	2.4E-01	2.1E-02	5.9E-03	9.1E-04	3.8E-02	7.4E-03	9.7E-06	2.3E-06	9.1E-04	1.4E-04
13	2.2E-03	3.3E-04	2.2E-02	4.9E-03	1.0E-04	1.4E-05	1.4E-03	1.4E-04	1.2E-06	1.4E-07	1.8E-01	2.6E-02	6.8E-03	6.3E-04	9.6E-02	4.1E-03	9.5E-06	1.0E-06	7.9E-04	9.8E-05
14	2.2E-03	2.3E-04	2.3E-02	2.4E-03	9.2E-05	1.0E-05	1.3E-03	1.5E-04	1.1E-06	1.3E-07	1.9E-01	1.9E-02	9.9E-03	7.3E-04	1.1E-01	1.0E-02	1.6E-05	1.0E-06	7.7E-04	8.5E-05
15	4.3E-03	2.4E-04	1.6E-01	2.5E-03	2.0E-04	9.9E-06	3.2E-03	1.4E-04	2.9E-06	1.1E-07	4.1E-01	2.0E-02	1.2E-02	1.0E-03	2.0E-01	1.2E-02	5.9E-05	1.8E-06	1.0E-03	8.2E-05
16	1.9E-03	4.6E-04	4.1E-02	1.7E-02	1.7E-04	2.2E-05	1.6E-03	3.4E-04	1.8E-06	3.1E-07	2.1E-01	4.4E-02	1.6E-02	1.3E-03	2.0E-01	2.1E-02	4.1E-05	6.3E-06	1.0E-03	1.1E-04
17	3.4E-03	2.1E-04	3.5E-02	4.4E-03	1.9E-04	1.9E-05	2.1E-03	1.7E-04	2.2E-06	2.0E-07	2.4E-01	2.2E-02	1.4E-02	1.7E-03	9.5E-02	2.2E-02	5.7E-05	4.4E-06	1.2E-03	1.0E-04
18	3.8E-03	3.6E-04	4.4E-02	3.7E-03	1.8E-04	2.0E-05	2.3E-03	2.3E-04	3.0E-06	2.4E-07	2.4E-01	2.6E-02	1.5E-02	1.5E-03	1.1E-01	1.0E-02	3.3E-05	6.1E-06	8.3E-04	1.3E-04
19	3.9E-03	4.1E-04	6.5E-02	4.7E-03	6.9E-04	1.9E-05	2.1E-03	2.4E-04	4.0E-06	3.2E-07	2.9E-01	2.5E-02	1.9E-02	1.6E-03	7.5E-02	1.2E-02	2.9E-05	3.6E-06	6.6E-04	8.9E-05
20	5.0E-03	4.2E-04	6.5E-02	6.9E-03	3.7E-04	7.4E-05	2.5E-03	2.2E-04	3.1E-06	4.3E-07	5.8E-01	3.1E-02	4.2E-03	2.0E-03	5.3E-02	8.1E-03	3.0E-05	3.1E-06	1.3E-03	7.1E-05
21	3.0E-03	5.4E-04	3.9E-02	7.0E-03	1.2E-04	3.9E-05	1.5E-03	2.7E-04	1.9E-06	3.3E-07	2.0E-01	6.2E-02	7.8E-03	4.5E-04	5.0E-02	5.7E-03	2.4E-05	3.2E-06	5.6E-04	1.4E-04
22	2.5E-03	3.2E-04	5.0E-02	4.2E-03	1.6E-04	1.2E-05	1.6E-03	1.6E-04	2.0E-06	2.1E-07	2.9E-01	2.2E-02	1.3E-02	8.4E-04	8.3E-02	5.3E-03	3.5E-05	2.6E-06	8.1E-04	6.0E-05
23	4.7E-03	2.7E-04	5.5E-02	5.4E-03	3.1E-04	1.7E-05	3.3E-03	1.7E-04	3.7E-06	2.2E-07	4.5E-01	3.1E-02	1.5E-02	1.4E-03	8.4E-02	8.9E-03	1.3E-05	3.7E-06	1.04E-03	8.7E-05
24	2.2E-03	5.1E-04	2.9E-02	5.9E-03	1.5E-04	3.4E-05	1.4E-03	3.6E-04	2.0E-06	4.0E-07	3.0E-01	4.8E-02	1.0E-02	1.6E-03	1.0E-01	9.0E-03	1.2E-05	1.4E-06	1.1E-03	1.1E-04
25	2.6E-03	2.3E-04	2.1E-02	3.2E-03	1.2E-04	1.6E-05	1.8E-03	1.5E-04	2.1E-06	2.1E-07	2.3E-01	3.2E-02	1.3E-02	1.1E-03	8.6E-02	1.1E-02	2.2E-05	1.2E-06	6.5E-04	1.2E-04
26	2.6E-03	2.8E-04	2.4E-02	2.3E-03	2.2E-04	1.2E-05	1.8E-03	2.0E-04	2.8E-06	2.3E-07	4.2E-01	2.5E-02	7.4E-03	1.3E-03	8.0E-02	9.2E-03	1.1E-05	2.4E-06	1.0E-03	7.0E-05
27	1.9E-03	2.7E-04	2.1E-02	2.6E-03	1.5E-04	2.3E-05	1.2E-03	1.9E-04	1.4E-06	3.0E-07	2.0E-01	4.5E-02	7.5E-03	7.9E-04	1.2E-01	8.5E-03	3.0E-05	1.1E-06	1.0E-03	1.1E-04
28	2.7E-03	2.0E-04	2.7E-02	2.2E-03	1.3E-04	1.6E-05	2.8E-03	1.3E-04	1.0E-06	1.5E-07	4.4E-01	2.1E-02	1.3E-02	8.1E-04	5.3E-02	1.3E-02	3.0E-05	3.2E-06	7.8E-04	1.0E-04
29	2.4E-03	2.9E-04	2.1E-02	2.9E-03	7.2E-05	1.3E-05	2.1E-03	3.0E-04	6.4E-07	1.1E-07	2.2E-01	4.7E-02	1.5E-02	1.4E-03	6.6E-02	5.7E-03	1.2E-05	3.2E-06	5.6E-04	8.4E-05
30	7.1E-03	2.6E-04	2.4E-02	2.3E-03	2.9E-04	7.7E-06	2.8E-03	2.2E-04	2.0E-06	6.9E-08	1.8E-01	2.4E-02	1.5E-02	1.6E-03	7.5E-02	7.1E-03	1.5E-05	1.3E-06	5.7E-04	6.0E-05
31	4.3E-03	7.6E-04	3.7E-02	2.6E-03	2.9E-04	3.1E-05	1.6E-03	3.0E-04	2.1E-06	2.2E-07	2.8E-01	1.9E-02	1.3E-02	1.6E-03	4.5E-02	8.0E-03	4.1E-05	1.6E-06	1.4E-03	6.2E-05
32	3.6E-03	4.6E-04	4.8E-02	4.0E-03	1.7E-04	3.1E-05	2.1E-03	1.7E-04	1.9E-06	2.2E-07	2.9E-01	3.0E-02	9.4E-03	1.4E-03	4.7E-02	4.8E-03	2.3E-05	4.4E-06	1.0E-03	1.5E-04
33	4.4E-03	3.9E-04	4.7E-02	5.1E-03	1.5E-04	1.8E-05	1.6E-03	2.2E-04	1.9E-06	2.0E-07	3.2E-01	3.1E-02	4.0E-03	1.0E-03	3.6E-02	5.1E-03	1.5E-05	2.4E-06	1.1E-03	1.0E-04

Supplementary Material 3 HQ of the dermal exposure route in children and adults exposed to soils contaminated by PHEs

Sample	Cu		Pb		Ni		Zn		Cr		Fe		Mn		As		Cd		Se	
	Children	Adults	Childre n	Adults	Children	Adults	Children	Adults	Children	Adults	Childre n	Adults	Childre n	Adults	Childre n	Adults	Childre n	Adults	Childre n	Adults
1	1.4E-03	2.2E-04	1.3E-02	2.1E-03	5.6E-02	9.2E-03	2.3E-03	3.8E-04	5.6E-03	9.0E-04	1.0E-01	1.7E-02	1.6E+00	2.7E-01	6.6E-02	1.1E-02	6.1E-03	9.9E-04	6.1E-04	1.0E-04
2	3.0E-03	5.0E-04	1.9E-02	3.1E-03	1.5E-01	2.5E-02	1.3E-03	2.2E-04	1.4E-02	2.3E-03	1.9E-01	3.2E-02	2.1E+00	3.4E-01	5.0E-02	8.2E-03	4.4E-03	7.1E-04	6.9E-04	1.1E-04
3	1.1E-03	1.3E-04	1.6E-02	4.4E-04	3.5E-02	5.0E-03	6.6E-04	7.3E-05	2.7E-03	7.6E-04	9.9E-02	6.7E-03	3.5E+00	3.4E-01	7.3E-02	6.6E-03	8.8E-03	8.0E-04	4.4E-04	7.3E-05
4	1.8E-03	1.7E-04	1.4E-02	2.6E-03	7.9E-02	5.6E-03	1.1E-03	1.1E-04	7.8E-03	4.5E-04	1.2E-01	1.6E-02	3.0E+00	5.7E-01	4.3E-02	1.2E-02	1.2E-02	1.4E-03	3.9E-04	7.2E-05
5	1.2E-03	2.9E-04	8.0E-03	2.3E-03	4.6E-02	1.3E-02	9.6E-04	1.8E-04	2.9E-03	1.3E-03	1.1E-01	2.0E-02	2.5E+00	5.0E-01	4.2E-02	7.0E-03	1.5E-02	1.9E-03	4.6E-04	6.3E-05
6	1.0E-03	1.9E-04	1.1E-02	1.3E-03	4.9E-02	7.4E-03	7.2E-04	1.6E-04	2.8E-03	4.7E-04	1.1E-01	1.8E-02	2.6E+00	4.0E-01	3.1E-02	6.8E-03	7.1E-03	2.4E-03	5.7E-04	7.6E-05
7	1.9E-03	1.6E-04	1.2E-02	1.8E-03	6.7E-02	8.0E-03	1.2E-03	1.2E-04	6.7E-03	4.5E-04	1.9E-01	1.7E-02	2.7E+00	4.2E-01	1.4E-01	5.1E-03	8.9E-03	1.2E-03	6.1E-04	9.2E-05
8	1.3E-03	3.1E-04	1.5E-02	2.0E-03	4.6E-02	1.1E-02	5.9E-04	1.9E-04	4.0E-03	1.1E-03	1.1E-01	3.0E-02	2.9E+00	4.4E-01	8.4E-02	2.2E-02	1.2E-02	1.5E-03	3.0E-04	9.9E-05
9	1.9E-03	2.1E-04	1.9E-02	2.5E-03	6.2E-02	7.5E-03	8.0E-04	9.6E-05	4.4E-03	6.6E-04	1.6E-01	1.8E-02	1.7E+00	4.7E-01	7.8E-02	1.4E-02	9.6E-03	1.9E-03	5.2E-04	4.9E-05
10	1.8E-03	3.2E-04	2.3E-02	3.0E-03	9.8E-02	1.0E-02	8.9E-04	1.3E-04	5.7E-03	7.2E-04	2.0E-01	2.6E-02	3.3E+00	2.8E-01	2.4E-02	1.3E-02	1.2E-02	1.6E-03	5.0E-04	8.5E-05
11	1.8E-03	2.9E-04	1.2E-02	3.7E-03	3.5E-02	1.6E-02	8.3E-04	1.5E-04	4.3E-03	9.2E-04	9.8E-02	3.3E-02	2.5E+00	5.3E-01	3.3E-02	3.8E-03	1.7E-02	2.0E-03	6.5E-04	8.0E-05
12	1.5E-03	2.9E-04	2.2E-02	2.0E-03	3.9E-02	5.6E-03	6.6E-04	1.4E-04	3.9E-03	7.0E-04	1.2E-01	1.6E-02	1.8E+00	4.1E-01	1.9E-02	5.4E-03	7.5E-03	2.7E-03	4.4E-04	1.1E-04
13	1.1E-03	2.4E-04	1.1E-02	3.6E-03	3.0E-02	6.4E-03	7.0E-04	1.1E-04	3.4E-03	6.3E-04	8.8E-02	1.9E-02	2.0E+00	2.9E-01	4.6E-02	3.0E-03	7.3E-03	1.2E-03	3.8E-04	7.1E-05
14	1.1E-03	1.7E-04	1.1E-02	1.8E-03	2.8E-02	4.9E-03	6.6E-04	1.1E-04	3.1E-03	5.6E-04	9.1E-02	1.4E-02	3.0E+00	3.3E-01	5.7E-02	7.5E-03	1.3E-02	1.2E-03	3.7E-04	6.2E-05
15	2.1E-03	1.8E-04	7.9E-02	1.9E-03	6.2E-02	4.5E-03	1.6E-03	1.1E-04	8.3E-03	5.0E-04	2.0E-01	1.5E-02	3.9E+00	4.8E-01	9.6E-02	9.2E-03	4.5E-02	2.1E-03	5.1E-04	6.0E-05
16	9.5E-04	3.3E-04	2.0E-02	1.3E-02	5.4E-02	1.0E-02	7.8E-04	2.5E-04	5.3E-03	1.3E-03	1.0E-01	3.2E-02	5.0E+00	6.3E-01	1.0E-01	1.6E-02	3.2E-02	7.3E-03	4.8E-04	8.3E-05
17	1.6E-03	1.6E-04	1.7E-02	3.2E-03	5.7E-02	8.7E-03	1.0E-03	1.3E-04	6.4E-03	8.6E-04	1.2E-01	1.7E-02	4.4E+00	8.1E-01	4.5E-02	1.6E-02	4.4E-02	5.1E-03	6.1E-04	7.8E-05
18	1.9E-03	2.7E-04	2.1E-02	2.8E-03	5.6E-02	9.2E-03	1.1E-03	1.7E-04	8.7E-03	1.0E-03	1.2E-01	1.9E-02	4.7E+00	7.1E-01	5.6E-02	7.4E-03	2.6E-02	7.2E-03	4.0E-04	1.0E-04
19	1.9E-03	3.0E-04	3.1E-02	3.5E-03	2.1E-01	9.0E-03	1.0E-03	1.8E-04	1.2E-02	1.4E-03	1.4E-01	1.9E-02	5.8E+00	7.6E-01	3.6E-02	9.1E-03	2.2E-02	4.2E-03	3.2E-04	6.5E-05
20	2.4E-03	3.1E-04	3.1E-02	5.1E-03	1.1E-01	3.4E-02	1.2E-03	1.6E-04	8.8E-03	1.9E-03	2.8E-01	2.3E-02	1.3E+00	9.5E-01	2.5E-02	5.9E-03	2.3E-02	3.6E-03	6.3E-04	5.2E-05
21	1.4E-03	3.9E-04	1.9E-02	5.1E-03	3.6E-02	1.8E-02	7.2E-04	2.0E-04	5.5E-03	1.4E-03	9.9E-02	4.6E-02	2.4E+00	2.1E-01	2.4E-02	4.1E-03	1.9E-02	3.8E-03	2.7E-04	1.0E-04
22	1.2E-03	2.3E-04	2.4E-02	3.1E-03	5.0E-02	5.9E-03	7.8E-04	1.2E-04	5.9E-03	9.0E-04	1.4E-01	1.6E-02	4.1E+00	3.8E-01	4.0E-02	3.9E-03	2.7E-02	3.0E-03	3.9E-04	4.4E-05
23	2.3E-03	2.0E-04	2.6E-02	3.9E-03	9.5E-02	8.1E-03	1.6E-03	1.3E-04	1.1E-02	9.6E-04	2.2E-01	2.3E-02	4.5E+00	6.7E-01	4.1E-02	6.5E-03	1.1E-02	4.4E-03	5.0E-04	6.3E-05
24	1.1E-03	3.7E-04	1.4E-02	4.3E-03	4.5E-02	1.5E-02	6.9E-04	2.6E-04	5.7E-03	1.7E-03	1.5E-01	3.5E-02	3.1E+00	7.4E-01	5.2E-02	6.6E-03	9.2E-03	1.7E-03	5.6E-04	8.1E-05
25	1.3E-03	1.7E-04	1.0E-02	2.3E-03	3.6E-02	7.3E-03	9.0E-04	1.1E-04	6.2E-03	9.2E-04	1.1E-01	2.4E-02	3.9E+00	5.1E-01	4.1E-02	8.4E-03	1.7E-02	1.5E-03	3.1E-04	9.1E-05
26	1.2E-03	2.1E-04	1.2E-02	1.7E-03	6.6E-02	5.8E-03	8.9E-04	1.5E-04	7.9E-03	1.0E-03	2.0E-01	1.9E-02	2.2E+00	6.3E-01	3.8E-02	6.7E-03	8.4E-03	2.8E-03	5.2E-04	5.1E-05
27	9.2E-04	2.0E-04	1.0E-02	1.9E-03	4.5E-02	1.1E-02	6.2E-04	1.4E-04	4.2E-03	1.3E-03	9.6E-02	3.3E-02	2.3E+00	3.6E-01	6.0E-02	6.2E-03	2.3E-02	1.4E-03	4.8E-04	8.5E-05
28	1.3E-03	1.5E-04	1.3E-02	1.7E-03	3.9E-02	7.3E-03	1.3E-03	1.0E-04	3.0E-03	6.8E-04	2.1E-01	1.6E-02	4.1E+00	3.7E-01	2.6E-02	9.7E-03	2.3E-02	3.7E-03	3.8E-04	7.8E-05
29	1.2E-03	2.2E-04	1.0E-02	2.1E-03	2.2E-02	6.3E-03	1.0E-03	2.2E-04	1.8E-03	4.9E-04	1.1E-01	3.5E-02	4.5E+00	6.6E-01	3.2E-02	4.2E-03	9.3E-03	3.8E-03	2.7E-04	6.1E-05
30	3.4E-03	1.9E-04	1.2E-02	1.7E-03	8.7E-02	3.5E-03	1.4E-03	1.6E-04	5.9E-03	3.0E-04	8.6E-02	1.7E-02	4.6E+00	7.4E-01	3.6E-02	5.2E-03	1.2E-02	1.5E-03	2.8E-04	4.4E-05
31	2.1E-03	5.5E-04	1.8E-02	1.9E-03	8.7E-02	1.4E-02	7.8E-04	2.2E-04	6.0E-03	9.6E-04	1.3E-01	1.4E-02	4.1E+00	7.5E-01	2.2E-02	5.8E-03	3.2E-02	1.9E-03	7.0E-04	4.5E-05
32	1.8E-03	3.3E-04	2.3E-02	2.9E-03	5.3E-02	1.4E-02	1.0E-03	1.3E-04	5.5E-03	9.7E-04	1.4E-01	2.2E-02	2.8E+00	6.7E-01	2.3E-02	3.5E-03	1.8E-02	5.1E-03	4.9E-04	1.1E-04
33	2.1E-03	2.9E-04	2.3E-02	3.7E-03	4.6E-02	8.6E-03	7.9E-04	1.6E-04	5.6E-03	8.9E-04	1.5E-01	2.3E-02	1.2E+00	4.6E-01	1.8E-02	3.7E-03	1.2E-02	2.9E-03	5.7E-04	7.9E-05

Supplementary Material 4 HQ of the inhalation exposure route in children and adults exposed to soils contaminated by PHEs

Sample	Cu		Pb		Ni		Zn		Cr		Fe		Mn		As		Cd		Se	
	Childre n	Adults	Children	Adults	Children	Adults	Children	Adults	Children	Adults	Childre n	Adults	Childre n	Adults	Childre n	Adults	Childre n	Adults	Childre n	Adults
1	6.4E-07	3.6E-07	6.2E-06	3.5E-06	2.3E-04	1.3E-04	1.1E-06	6.1E-07	2.6E-06	1.5E-06	4.9E-05	2.8E-05	7.7E-04	4.3E-04	6.2E-04	3.5E-04	2.8E-06	1.6E-06	7.2E-08	4.0E-08
2	1.4E-06	8.0E-07	8.9E-06	5.0E-06	6.4E-04	3.6E-04	6.2E-07	3.5E-07	6.5E-06	3.7E-06	9.1E-05	5.1E-05	9.7E-04	5.5E-04	4.7E-04	2.7E-04	2.0E-06	1.2E-06	8.0E-08	4.5E-08
3	5.0E-07	2.8E-07	7.4E-06	4.2E-06	1.4E-04	8.1E-05	3.1E-07	1.7E-07	1.3E-06	7.2E-07	4.6E-05	2.6E-05	1.6E-03	9.2E-04	6.8E-04	3.8E-04	4.1E-06	2.3E-06	5.2E-08	2.9E-08
4	8.4E-07	4.7E-07	6.6E-06	3.7E-06	3.3E-04	1.8E-04	5.3E-07	3.0E-07	3.6E-06	2.0E-06	5.7E-05	3.2E-05	1.4E-03	8.0E-04	4.0E-04	2.3E-04	5.5E-06	3.1E-06	4.5E-08	2.5E-08
5	5.4E-07	3.0E-07	3.8E-06	2.1E-06	1.9E-04	1.1E-04	4.5E-07	2.5E-07	1.3E-06	7.6E-07	5.3E-05	3.0E-05	1.2E-03	6.5E-04	3.9E-04	2.2E-04	6.9E-06	3.9E-06	5.4E-08	3.1E-08
6	4.7E-07	2.6E-07	5.2E-06	2.9E-06	2.0E-04	1.1E-04	3.4E-07	1.9E-07	1.3E-06	7.4E-07	4.9E-05	2.8E-05	1.2E-03	6.7E-04	2.9E-04	1.7E-04	3.3E-06	1.9E-06	6.6E-08	3.7E-08
7	8.8E-07	5.0E-07	5.8E-06	3.3E-06	2.8E-04	1.6E-04	5.6E-07	3.1E-07	3.2E-06	1.8E-06	8.7E-05	4.9E-05	1.3E-03	7.1E-04	1.3E-03	7.1E-04	4.2E-06	2.4E-06	7.1E-08	4.0E-08
8	5.9E-07	3.3E-07	7.2E-06	4.0E-06	1.9E-04	1.1E-04	2.8E-07	1.6E-07	1.9E-06	1.1E-06	5.1E-05	2.9E-05	1.4E-03	7.7E-04	7.8E-04	4.4E-04	5.4E-06	3.1E-06	3.5E-08	2.0E-08
9	9.1E-07	5.1E-07	8.7E-06	4.9E-06	2.6E-04	1.5E-04	3.8E-07	2.1E-07	2.1E-06	1.2E-06	7.6E-05	4.3E-05	8.0E-04	4.5E-04	7.3E-04	4.1E-04	4.5E-06	2.5E-06	6.1E-08	3.5E-08
10	8.2E-07	4.6E-07	1.1E-05	6.1E-06	4.1E-04	2.3E-04	4.2E-07	2.4E-07	2.6E-06	1.5E-06	9.6E-05	5.4E-05	1.5E-03	8.6E-04	2.2E-04	1.2E-04	5.8E-06	3.3E-06	5.8E-08	3.3E-08
11	8.3E-07	4.7E-07	5.7E-06	3.2E-06	1.4E-04	8.1E-05	3.9E-07	2.2E-07	2.0E-06	1.1E-06	4.6E-05	2.6E-05	1.2E-03	6.7E-04	3.1E-04	1.8E-04	7.8E-06	4.4E-06	7.6E-08	4.3E-08
12	7.0E-07	3.9E-07	1.0E-05	5.9E-06	1.6E-04	9.2E-05	3.1E-07	1.7E-07	1.8E-06	1.0E-06	5.6E-05	3.1E-05	8.3E-04	4.7E-04	1.7E-04	9.8E-05	3.5E-06	2.0E-06	5.1E-08	2.9E-08
13	5.0E-07	2.8E-07	5.1E-06	2.9E-06	1.3E-04	7.1E-05	3.2E-07	1.8E-07	1.6E-06	9.0E-07	4.1E-05	2.3E-05	9.5E-04	5.4E-04	4.3E-04	2.4E-04	3.4E-06	1.9E-06	4.5E-08	2.5E-08
14	5.1E-07	2.9E-07	5.4E-06	3.0E-06	1.2E-04	6.5E-05	3.1E-07	1.7E-07	1.4E-06	8.2E-07	4.3E-05	2.4E-05	1.4E-03	7.9E-04	5.3E-04	3.0E-04	6.0E-06	3.4E-06	4.3E-08	2.4E-08
15	9.6E-07	5.4E-07	3.7E-05	2.1E-05	2.6E-04	1.4E-04	7.3E-07	4.1E-07	3.9E-06	2.2E-06	9.3E-05	5.2E-05	1.8E-03	1.0E-03	9.0E-04	5.1E-04	2.1E-05	1.2E-05	6.0E-08	3.4E-08
16	4.5E-07	2.5E-07	9.2E-06	5.2E-06	2.2E-04	1.3E-04	3.6E-07	2.1E-07	2.5E-06	1.4E-06	4.7E-05	2.7E-05	2.3E-03	1.3E-03	9.3E-04	5.3E-04	1.5E-05	8.3E-06	5.6E-08	3.2E-08
17	7.7E-07	4.3E-07	7.9E-06	4.5E-06	2.4E-04	1.3E-04	4.8E-07	2.7E-07	3.0E-06	1.7E-06	5.4E-05	3.1E-05	2.0E-03	1.2E-03	4.2E-04	2.4E-04	2.1E-05	1.2E-05	7.2E-08	4.0E-08
18	8.7E-07	4.9E-07	9.9E-06	5.6E-06	2.3E-04	1.3E-04	5.2E-07	2.9E-07	4.0E-06	2.3E-06	5.4E-05	3.0E-05	2.2E-03	1.2E-03	5.2E-04	2.9E-04	1.2E-05	6.8E-06	4.7E-08	2.6E-08
19	8.9E-07	5.0E-07	1.5E-05	8.2E-06	8.6E-04	4.9E-04	4.7E-07	2.7E-07	5.4E-06	3.0E-06	6.6E-05	3.7E-05	2.7E-03	1.5E-03	3.4E-04	1.9E-04	1.0E-05	5.9E-06	3.7E-08	2.1E-08
20	1.1E-06	6.4E-07	1.5E-05	8.3E-06	4.6E-04	2.6E-04	5.6E-07	3.2E-07	4.1E-06	2.3E-06	1.3E-04	7.4E-05	6.0E-04	3.4E-04	2.4E-04	1.3E-04	1.1E-05	6.1E-06	7.3E-08	4.1E-08
21	6.7E-07	3.8E-07	8.8E-06	5.0E-06	1.5E-04	8.4E-05	3.4E-07	1.9E-07	2.6E-06	1.5E-06	4.6E-05	2.6E-05	1.1E-03	6.2E-04	2.2E-04	1.3E-04	8.7E-06	4.9E-06	3.1E-08	1.8E-08
22	5.7E-07	3.2E-07	1.1E-05	6.4E-06	2.1E-04	1.2E-04	3.6E-07	2.0E-07	2.7E-06	1.5E-06	6.6E-05	3.7E-05	1.9E-03	1.1E-03	3.7E-04	2.1E-04	1.3E-05	7.1E-06	4.6E-08	2.6E-08
23	1.1E-06	6.0E-07	1.2E-05	7.0E-06	3.9E-04	2.2E-04	7.5E-07	4.2E-07	5.0E-06	2.8E-06	1.0E-04	5.7E-05	2.1E-03	1.2E-03	3.8E-04	2.1E-04	4.9E-06	2.8E-06	5.8E-08	3.3E-08
24	5.0E-07	2.8E-07	6.7E-06	3.8E-06	1.9E-04	1.1E-04	3.2E-07	1.8E-07	2.6E-06	1.5E-06	6.9E-05	3.9E-05	1.5E-03	8.3E-04	4.8E-04	2.7E-04	4.3E-06	2.4E-06	6.5E-08	3.7E-08
25	6.0E-07	3.4E-07	4.8E-06	2.7E-06	1.5E-04	8.4E-05	4.2E-07	2.4E-07	2.9E-06	1.6E-06	5.3E-05	3.0E-05	1.8E-03	1.0E-03	3.8E-04	2.2E-04	8.1E-06	4.6E-06	3.7E-08	2.1E-08
26	5.8E-07	3.3E-07	5.5E-06	3.1E-06	2.7E-04	1.5E-04	4.1E-07	2.3E-07	3.7E-06	2.1E-06	9.5E-05	5.3E-05	1.0E-03	5.9E-04	3.6E-04	2.0E-04	3.9E-06	2.2E-06	6.1E-08	3.4E-08
27	4.3E-07	2.4E-07	4.8E-06	2.7E-06	1.9E-04	1.1E-04	2.9E-07	1.6E-07	2.0E-06	1.1E-06	4.5E-05	2.5E-05	1.1E-03	6.0E-04	5.6E-04	3.1E-04	1.1E-05	6.0E-06	5.6E-08	3.2E-08
28	6.2E-07	3.5E-07	6.1E-06	3.5E-06	1.6E-04	9.1E-05	6.3E-07	3.5E-07	1.4E-06	8.0E-07	9.9E-05	5.6E-05	1.9E-03	1.1E-03	2.4E-04	1.4E-04	1.1E-05	6.1E-06	4.4E-08	2.5E-08
29	5.4E-07	3.1E-07	4.9E-06	2.8E-06	9.0E-05	5.1E-05	4.7E-07	2.7E-07	8.6E-07	4.8E-07	5.0E-05	2.8E-05	2.1E-03	1.2E-03	3.0E-04	1.7E-04	4.3E-06	2.5E-06	3.2E-08	1.8E-08
30	1.6E-06	9.0E-07	5.5E-06	3.1E-06	3.6E-04	2.0E-04	6.4E-07	3.6E-07	2.8E-06	1.6E-06	4.0E-05	2.3E-05	2.1E-03	1.2E-03	3.4E-04	1.9E-04	5.6E-06	3.1E-06	3.2E-08	1.8E-08
31	9.6E-07	5.4E-07	8.4E-06	4.7E-06	3.6E-04	2.0E-04	3.7E-07	2.1E-07	2.8E-06	1.6E-06	6.3E-05	3.5E-05	1.9E-03	1.1E-03	2.0E-04	1.1E-04	1.5E-05	8.3E-06	8.2E-08	4.6E-08
32	8.2E-07	4.6E-07	1.1E-05	6.0E-06	2.2E-04	1.2E-04	4.7E-07	2.6E-07	2.6E-06	1.4E-06	6.6E-05	3.7E-05	1.3E-03	7.4E-04	2.1E-04	1.2E-04	8.3E-06	4.7E-06	5.7E-08	3.2E-08
33	9.9E-07	5.6E-07	1.1E-05	5.9E-06	1.9E-04	1.1E-04	3.7E-07	2.1E-07	2.6E-06	1.5E-06	7.2E-05	4.1E-05	5.7E-04	3.2E-04	1.6E-04	9.2E-05	5.6E-06	3.1E-06	6.7E-08	3.8E-08

Supplementary Material 5 Carcinogenic risk in oral. dermal and inhalation exposure routes and HI in adults exposed to soil contaminated by As

Sample	Risk oral	Risk dermal	Risk inh	HI
1	2.86E-06	2.02E-06	5.64E-10	4.88E-06
2	2.18E-06	1.53E-06	5.64E-10	3.71E-06
3	3.14E-06	2.22E-06	5.64E-10	5.36E-06
4	1.87E-06	1.32E-06	5.64E-10	3.18E-06
5	1.81E-06	1.27E-06	5.64E-10	3.08E-06
6	1.36E-06	9.57E-07	5.64E-10	2.31E-06
7	5.86E-06	4.13E-06	5.64E-10	9.99E-06
8	3.63E-06	2.56E-06	5.64E-10	6.19E-06
9	3.36E-06	2.37E-06	5.64E-10	5.74E-06
10	1.02E-06	7.21E-07	5.64E-10	1.74E-06
11	1.44E-06	1.02E-06	5.64E-10	2.46E-06
12	8.01E-07	5.65E-07	5.64E-10	1.37E-06
13	2.00E-06	1.41E-06	5.64E-10	3.41E-06
14	2.46E-06	1.73E-06	5.64E-10	4.19E-06
15	4.15E-06	2.93E-06	5.64E-10	7.07E-06
16	4.32E-06	3.04E-06	5.64E-10	7.36E-06
17	1.96E-06	1.39E-06	5.64E-10	3.35E-06
18	2.41E-06	1.70E-06	5.64E-10	4.12E-06
19	1.57E-06	1.11E-06	5.64E-10	2.67E-06
20	1.10E-06	7.77E-07	5.64E-10	1.88E-06
21	1.04E-06	7.33E-07	5.64E-10	1.77E-06
22	1.72E-06	1.21E-06	5.64E-10	2.93E-06
23	1.75E-06	1.24E-06	5.64E-10	2.99E-06
24	2.24E-06	1.58E-06	5.64E-10	3.82E-06
25	1.78E-06	1.26E-06	5.64E-10	3.03E-06
26	1.66E-06	1.17E-06	5.64E-10	2.82E-06
27	2.58E-06	1.82E-06	5.64E-10	4.40E-06
28	1.11E-06	7.83E-07	5.64E-10	1.89E-06
29	1.38E-06	9.75E-07	5.64E-10	2.36E-06
30	1.55E-06	1.09E-06	5.64E-10	2.64E-06
31	9.42E-07	6.65E-07	5.64E-10	1.61E-06
32	9.86E-07	6.96E-07	5.64E-10	1.68E-06
33	7.57E-07	5.34E-07	5.64E-10	1.29E-06

Artigo 2

**Avaliação de risco à saúde humana de metais no solo em uma cidade brasileira
com complexo histórico de contaminação**

Avaliação de risco à saúde humana de metais no solo em uma cidade brasileira com complexo histórico de contaminação

Paula Florencio Ramires^{1,2}, Rodrigo de Lima Brum^{1,2}, Nicolai Mirlean³, Soraya Paz-Montelongo⁴, María del Carmen Rubio Armendáriz⁴ Flávio Manoel Rodrigues da Silva Júnior^{1,2*}

1 Programa de Pós-Graduação em Ciências Da Saúde, Faculdade de Medicina, Rio Grande, RS, Brazil

2 Laboratório de Ensaio Farmacológicos e Toxicológicos, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal Do Rio Grande, Rio Grande, RS, Brazil

3 Núcleo de Oceanografia Física, Instituto de Oceanografia Universidade Federal Do Rio Grande, Rio Grande, RS, Brazil

4 Área de Toxicología, Universidad de La Laguna, 38200 La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain

*corresponding author – f.m.r.sivajunior@gmail.com + 55 5332935249

Resumo

Rio Grande é uma cidade situada em uma península estreita industrial e urbanizada, caracterizada por terrenos baixos e alagáveis. Em função do crescimento populacional, inúmeros aterros urbanos foram construídos visando elevar o nível dos terrenos e construir solos, compreendendo atualmente mais de 60% da área de estudo. O material utilizado para construção dos aterros tinha histórico de contaminação de metais provenientes de indústrias têxteis (principalmente Hg) e resíduos sólidos urbanos. Além das fontes pretéritas, a cidade tem um complexo industrial ativo dominado por indústrias de fertilizantes, petroquímica e de grãos. O estudo avaliou o risco à saúde humana causada por metais (Hg, Fe, Ni, Cr, Cu, Pb e Zn) em solos originais e de aterros urbanos, considerando as vias oral, inalatória e dérmica para crianças e adultos. Pelo menos um metal teve $HI \geq 1$ em 63,81% das amostras de solos originais e em 57,14% das amostras de solos de aterro, enquanto aproximadamente 10% das amostras apresentaram risco carcinogênico, quando o Cr foi considerado na forma hexavalente. As vias de exposição dérmica (Hg, Ni e Cr) e oral (Fe, Cu e Zn) tiveram maior contribuição para o risco. O risco não carcinogênico para Hg, Cr (VI) e Pb se distribuiu de maneira heterogênea entre os solos originais e de aterros urbanos, mas associado à proximidade de algumas fontes de poluição. O Cr (VI) apresentou

risco carcinogênico em algumas áreas. Dada a complexidade de ocupação histórica no município, tanto as áreas originais quanto os aterros urbanos são áreas importantes para gerenciamento pelo poder público.

Palavras-chave: Solo contaminado; U.S.EPA; metais; SIG; aterros urbanos, industrialização, urbanização

Introdução

A exposição humana a solos contaminados por metais através da ingestão, do contato dérmico e da inalação pode causar inúmeros problemas de saúde, incluindo danos neurológicos (Al Osman et.al., 2019; D'orea, 2018; Liu et.al., 2011), problemas de pele, renais e hepáticos e asma (Hedberg 2020), distúrbios de crescimento (Liu et.al., 2011; Al Osman et al., 2019; Despres et al., 2005; Menezes-Filho et al., 2018) e genotóxicos e mutagênicos (Mishra e Bharagava 2016). Esta contaminação pode ser causada por diversas fontes, incluindo indústrias, atividades de mineração, agricultura e deposição inadequada de resíduos urbanos (Da Silva Júnior, 2020).

O panorama detalhado dos prejuízos associados à exposição a contaminantes do solo pode ser avaliado usando abordagem epidemiológica, mas algumas ferramentas menos custosas podem preceder estes estudos. Entre estas possibilidades, a Avaliação de Risco à Saúde Humana (ARSH) tem sido apontada como uma eficiente ferramenta de apoio à avaliação e gerenciamento de áreas contaminadas, sobretudo em regiões que não dispõem de limites legais de substâncias químicas no solo (Antoniadis et al., 2019).

Diversos estudos têm utilizado a avaliação de risco à saúde humana (ARSH). Soltani-Gerdefaramarzi et.al. (2021), usando a ARSH, mostraram que a contaminação de solos urbanos de uma cidade industrial do Irã estava associada aos riscos não carcinogênico e carcinogênico para a população em estudo. As crianças foram as mais vulneráveis à exposição a metais e metalóides (Zn, Pb, Cr, Cu, Ni, As, Co e Cd) nos solos do que os adultos. Baltas et.al. (2020), na Turquia, também identificaram maior risco à saúde em crianças à contaminação do solo por metais (Zn, As, Pb, Co, Cu, Cd, Ni, Cr). Em estudos de avaliação de risco à saúde humana a metais (Cd, As, Co, Pb, Zn, Cu, Cr e Ni) Mohammadi et.al. (2022) e Thalassinou e Antoniadis (2021) mostraram que a população residente próximas as áreas industriais estão mais sujeitas ao risco à saúde aos metais (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn)

do que as populações das áreas agrícolas.

Rio Grande é um município de porte médio (aproximadamente 210 mil habitantes) situado no sul do Brasil e tem sua economia recente atrelada às atividades industriais, portuárias e pesqueiras. As indústrias de fertilizantes e de pescado têm destaque no setor industrial do município (IBGE, 2010). Geograficamente, Rio Grande é uma península estreita com solo predominantemente arenoso e com áreas úmidas e alagadas devido ao lençol freático próximo à superfície. A cidade é cercada pelas águas da Lagoa dos Patos e do Oceano Atlântico. A cidade foi fundada em 1735 (Alves e Torres, 1997; Alves e Torres, 1995), suas terras baixas e alagáveis foram formadas pelos aportes de sedimentos da Bacia Sedimentar de Pelotas e pelos sedimentos oriundos da Lagoa dos Patos e do Oceano Atlântico. A Lagoa dos Patos é a maior lagoa costeira do Brasil (Castelão e Moller, 2003). O aporte da drenagem do sistema rio Guaíba e da Lagoa Mirim é de 199,000km² (Hartmann e Schettini, 1991). Na sua porção sul, onde está localizada Rio Grande, o regime de marés contribui no aporte de sedimentos da laguna. A laguna e o mar influenciaram na deposição dos sedimentos lacustres e marinhos, formando terras baixas e alagáveis.

Durante a colonização foram construídos aterros para elevar o nível dos terrenos, sobretudo na área central do município. A medida em que ocorria o aumento populacional, áreas eram aterradas para permitir a expansão urbana. Nesses aterros foram utilizados sedimentos contaminados pelo lixo urbano, entulho, resíduos de varrição de ruas da cidade. A expansão urbana e industrial no século 18 e 19 foram construídos aterros contaminados pelas atividades têxteis. Também pela utilização de elementos metálicos para produzir armas, munições, tubulações e corantes e por Pb usados nas fachadas da arquitetura local (Fragomeni et.al., 2010). Durante o século 20, os aterros estavam contaminados devido às atividades com aço galvanizado (Mirlean e Gripp, 2018). Além disso, as atividades antropogênicas recentes, o lançamento inadequado de efluentes domésticos e industriais e a disposição final inadequada dos resíduos sólidos industriais e urbanos contribuem para a contaminação ambiental.

Estudos relataram a contaminação ambiental por elementos traço em Rio Grande (Garcia et.al., 2010; Mirlean e Gripp, 2018; Fragomeni et.al., 2010; Conceição, 2005; Mirlean et al 2001; Gripp 2011) e outros estudos reportam prejuízos em populações residentes na área central do município, tanto na região de maior influência do complexo industrial quanto região virtualmente controle (Bigliardi et.al., 2012; Dupont-Soares et al., 2015). Mais recentemente, Penteado et. al. (2021) reportaram

risco potencial para crianças expostas aos solos de praças urbanas, destacando o risco não carcinogênico do Hg e Pb nestes solos. Embora este conjunto de estudos apontem para concentrações elevadas de alguns metais e metaloides, a relação com riscos potenciais à saúde é ainda muito limitada. Além disto, dada a complexidade de contaminação do município, tanto por existirem fontes pretéritas e atuais de contaminação, quanto pela diversidade destas fontes, é imprescindível uma análise aprofundada destes riscos. O presente estudo avaliou os potenciais riscos de metais, Hg, Pb, Cu, Zn, Cr (III e VI), Fe e Ni em 203 amostras de solo, tanto em áreas de solo original quanto em áreas de solos construídos, espacializou o risco e identificou a contribuição dos metais para cada via (oral, dérmica e inalatória).

Material e métodos

Área de estudo e histórico de contaminação

As amostras de solos foram coletadas em 203 pontos do município de Rio Grande (Figura 1), por Mirlean e Gripp (2018), localizado no sul do Brasil. As amostras de solos estão distribuídas conforme mostrado na Figura S1. As concentrações dos metais e metaloides (Hg, Fe, Ni, Pb, Cr, Cu, Zn) foram determinadas por medida única por Mirlean e Gripp (2018) e disponibilizadas com as coordenadas geográficas para o presente estudo. O município tem aproximadamente 212.881 mil habitantes e cerca de 95% da população vive nas áreas urbanas do município (IBGE, 2021). A economia é baseada em atividades industrial-portuárias, pesca e do setor de comércio (IBGE, 2010).

O solo é predominantemente arenoso e com áreas úmidas com o lençol freático próximo à superfície, aumentando a conexão entre os ambientes aquáticos e terrestres. Rio Grande é uma estreita península, por isso as zonas portuárias, industriais e urbana estão próximas. A restrição de áreas para a expansão urbana estimulou a construção de aterros em áreas aquáticas rasas e a zona residencial circundou e avançou em direção às áreas industriais (Fragomeni et.al., 2010).

A construção dos aterros urbanos data de 1737 (Aterro 1); de 1810 a 1820 (Aterro 2); 1908 a 1916 (Aterro 3); 1936 a 1937 (Aterro 4); 1950 a 1951 (Aterro 5); 1963 a 1971 (Aterro 6) (Mirlean e Oliveira, 2006). Os aterros 1 e 2 foram construídos com resíduos diversos (saibro, cinzas e terra). Os aterros 3; 4 e 6 foram utilizados sedimentos dragados da Lagoa dos Patos. E o aterro 5 diversos resíduos urbanos (tijolos, vidros e material orgânico) foram usados (Conceição, 2005). No presente os

aterros 1 e 2 fazem parte do Centro Histórico e são destinados a área comercial, portuária (Porto Velho) e residencial. O aterro 3 tem área residencial e portuária (Porto Novo) e aterro 4 tem área residencial, comercial e industrial. O aterro 5 é residencial e comercial, tem a fábrica têxtil desativada. O aterro 6 tem fábricas de pescados ativas e destina-se à área residencial. Os ventos constantes contribuem para suspensão de sedimentos e da poeira, causando a ingestão involuntária de solo. Os ventos predominantes em Rio Grande são nas direções nordeste e sudeste (Figura 2).

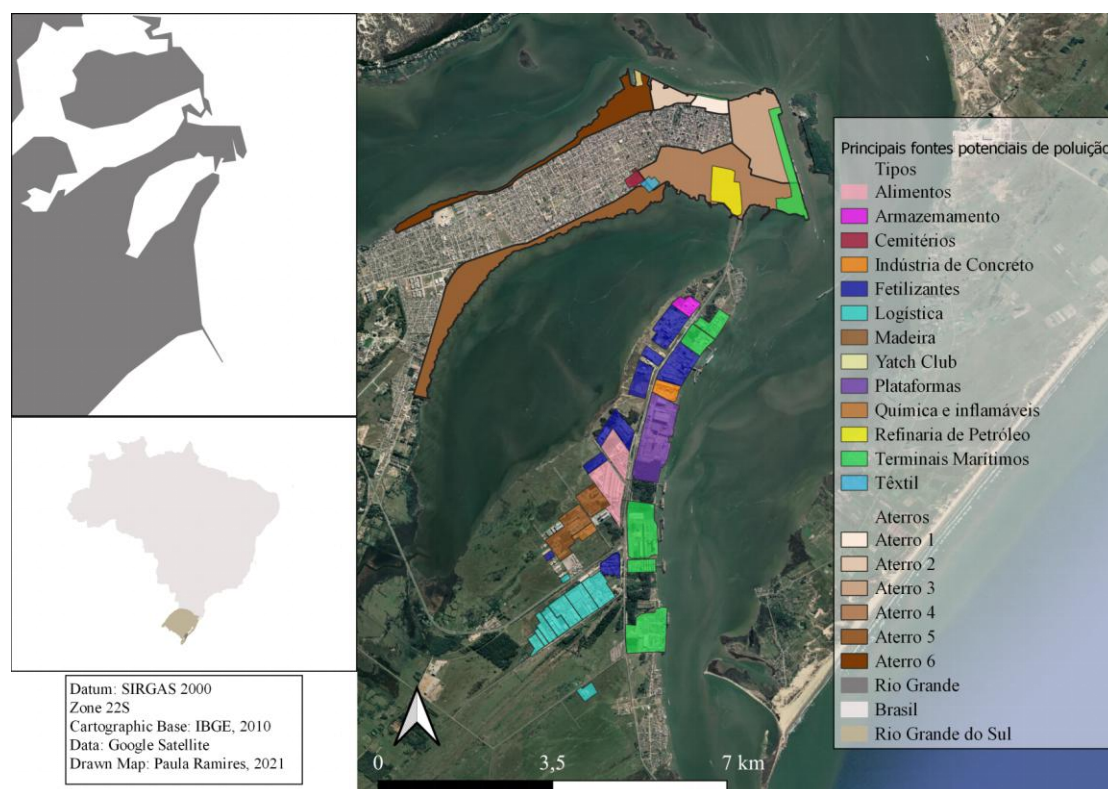


Figura 1 - Localização de Rio Grande, distribuição dos aterros e as principais fontes potenciais de poluição.

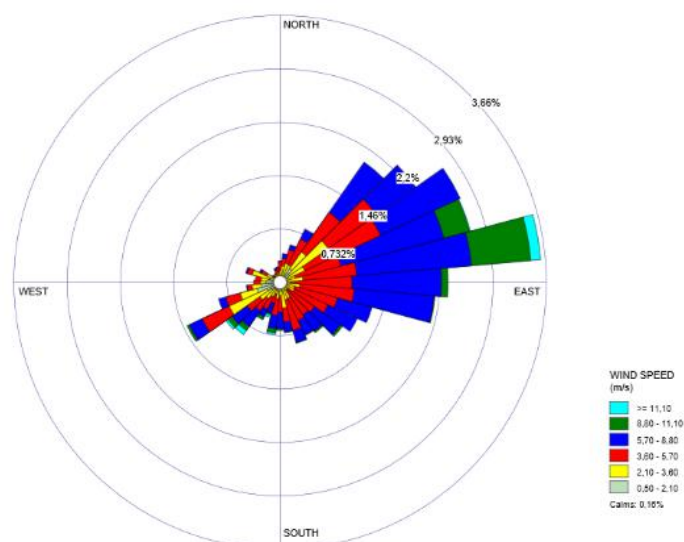


Figura 2 - Rosa dos Ventos de Rio Grande no período estudado.

As áreas das fontes potenciais de poluição compreendem a área industrial, cemitérios, antiga fábrica têxtil, Yatch Club, antigo lixão, refinaria de petróleo, terminais retroportuário (terminais logísticos). A área industrial tem indústrias de fertilizantes, alimentos, concreto, madeira, terminais marítimos, de plataforma (Estaleiro Rio Grande), de produtos químicos e inflamáveis (Figura 1).

Classificação da Qualidade do Solo de acordo com a Resolução CONAMA 420/2009

Os solos foram enquadrados de acordo com a legislação nacional vigente (Resolução CONAMA 420/2009) em Classe 1, 2, 3 ou 4, baseado no grau de contaminação. Para isto, são estabelecidos limites para cada substância química denominados valor de referência de qualidade (VRQs), valor de prevenção (VP) e valor de investigação (VI). VRQ refere-se ao valor de background da substância química no solo, VP refere-se ao valor limite da substância capaz de sustentar as principais funções do solo e o VI é a concentração acima da qual existem riscos potenciais diretos ou indiretos para a saúde humana. Existem valores de investigação estabelecidos para áreas agrícolas, residenciais e industriais e, no presente estudo, adotamos os VIs residenciais. Com base nisto, solos da Classe 1 apresentam concentração das substâncias químicas inferior ou igual ao valor de referência de qualidade (VRQ). O solo é enquadrado na Classe 2 quando a concentração de pelo

menos uma substância química é maior que o VRQ e inferior ou igual ao valor de prevenção (VP). A classe 3 compreende solos em que a concentração de pelo menos uma substância química é maior que o VP e inferior ou igual ao valor de investigação (VI). A classe 4 compreende os solos em que a concentração de pelo menos uma substância química é maior que o VI.

Ainda segundo a legislação, solos enquadrados na classe 1 não requerem nenhuma ação específica; solos na classe 2 requerem avaliação para verificar a ocorrência natural ou a existência de fontes de poluição, além de indicar ações preventivas. Os solos de classe 3 precisam da identificação da fonte potencial de contaminação, controle das fontes de contaminação e monitoramento da qualidade do solo. Solos enquadrados na classe 4 requerem gerenciamento da área contaminada, identificando a fonte potencial de contaminação, investigação detalhada da área e intervenção com ações para reduzir ou minimizar os riscos a níveis aceitáveis.

Avaliação do Risco à Saúde Humana

A avaliação de risco à saúde humana calcula a probabilidade de ocorrer um dano à saúde humana quando exposta a determinada substância química (EPA, 1989). Foram seguidos os passos do checklist recomendado por Brum et al (2021) para avaliação de risco à saúde humana de metais e metaloides no solo. O nosso estudo estimou e analisou o risco à saúde de crianças e de adultos no município de Rio Grande a exposição de solos contaminados com elementos traço (Hg, Ni, Fe, Cr VI; Cr III; Pb, Zn e Cu). Apesar de a medida tenha sido referente ao Cr total, em nosso estudo utilizamos as duas principais espécies de Cr (Cr III e Cr VI), compreendendo a estimativa de risco em um cenário mais brando (Cr III) e um cenário mais crítico (Cr VI). Foram estimados os riscos não carcinogênicos (HQnc) de cada via de exposição (oral; dérmica e de inalação) de cada elemento traço e o Risco Carcinogênico do Ni e Cr VI em adultos em cada via de exposição.

Avaliação da Exposição

As doses médias diárias (ADD) nas vias de exposição oral, dérmica e de inalação em crianças e adultos foram estimadas a partir das concentrações dos elementos traço no solo do estudo de Mirlean e Gripp (2018). Baseado na EPA (1989, 2001, 2004) as

doses médias diárias foram estimadas usando as Eqs. (1), (2) e (3).

Oral:

$$ADD_{oral} \text{ (mg/Kg - dia)} = \frac{C \times IR \times EF \times FI \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad (1)$$

Dérmica:

$$ADD_{dermal} \text{ (mg/Kg - dia)} = \frac{C \times SA \times AF \times EF \times ABS \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad (2)$$

Inalação do solo

$$ADD_{inh} \text{ (mg/kg - dia)} = \frac{C \times 1 / PET \times IRa \times EF \times ET \times ED}{BW \times AT} \quad (3)$$

Avaliação de Risco Não-Carcinogênico e Carcinogênico

Após estimada as doses médias diárias nas vias inalatória, oral e dérmica foram calculados o quociente de risco (HQ) e o risco carcinogênico dos elementos traço à saúde da população de Rio Grande (Eqs 4; 5; 6; 7; 8 e 9). Também foi calculado o Índice de Risco (HI) do HQnc e do risco carcinogênico (Eqs 10 e 11), que são a soma das vias de exposição oral, dérmica e inalatória, e o somatório dos índices de riscos de todos os metais, exceto para Cr VI.

Oral:

$$HQ_{oral} = \frac{ADD_{oral}}{RfD} \quad (4)$$

$$Risco = ADD_{oral} \times SF \quad (5)$$

Dérmica:

$$HQ_{dermal} = \frac{ADD_{dermal}}{RfD} \quad (6)$$

$$Risco = ADD_{dermal} \times SF \quad (7)$$

Inalação do solo

$$HQ_{inh} = \frac{ADD_{inh}}{RfD} \quad (8)$$

$$Risco = ADD_{inh} \times SF \quad (9)$$

Índice de Risco (HInc) não carcinogênico

$$HInc = HQ_{oral} + HQ_{dermal} + HQ_{inh} \quad (10)$$

Índice de Risco (Hlc) Carcinogênico

$$Hlc = RISCO_{oral} + RISCO_{dermd} + RISCO_{inh} \quad (11)$$

Valores de HQ e HInc acima de 1 indicam risco à saúde humana. Para risco carcinogênico, Hlc com valores maiores de 10^{-4} (EPA 1989), indicam probabilidade de risco de câncer num indivíduo de determinada população ao longo da vida. Além disso, foi calculado o percentual de amostra com risco a um metal nos solos originais e de aterro. Também foram calculados a contribuição de cada elemento metálico nos HQs de cada via de exposição (Eq. 12) para as áreas originais e áreas de aterros. Os parâmetros utilizados para estimar a dose média diária (ADD) de exposição e o risco à saúde humana estão listados na Tabela 1, os valores de referência (RfD) e do fator de carcinogenicidade (SF) estão na Tabela S1.

$$\frac{HQ}{HQ_{total}} \times 100\% \quad (12)$$

Tabela 1 - Parâmetros usados para calcular a dose média diária (ADD), quociente de risco (HQ) e risco carcinogênico em crianças e adultos.

Parâmetros	Unidade
C - Concentração de metais e metaloides no solo	mg.Kg ⁻¹
IR - Taxa de ingestão do solo	200mg.dia ⁻¹ (crianças) and 100mg.dia ⁻¹ (adultos)
IRa - Taxa de inalação do solo	7,6m ³ .dia ⁻¹ (crianças) and 20m ³ .dia ⁻¹ (adultos)
EF - Frequência de Exposição	350 dia.anos ⁻¹
ET - Tempo de Exposição	8horas.dia ⁻¹
PET - Partículas suspensas no ar	1,36 x10 ⁺⁹ kg.m ⁻³
AF - Fator de aderência do solo na pele	0,07 mg.cm ² (crianças) and 0,2mg.cm ² (adultos)
SA - Superfície corpórea de contato da pele com o solo	4,783cm ² (crianças) e 10,367cm ² (adultos)

ED - Duração da Exposição	6 anos (crianças) e 30 anos (adultos)
CF - Fator de Conversão	$10^{-6} \text{ kg.mg}^{-1}$
BW - Peso Corporal	15kg (crianças) e 70kg (adultos)
AT - Tempo médio para efeitos não-cancerígenos	Dias (EDx 365 dias)
AT - Tempo médio para efeitos cancerígenos	25.550 dias (70 anos x 365 dias)
ABS- Fator de absorção dérmico	(sem unidade)
FI - Fração de ingestão	1 (sem unidade)
SF - Fator de carcinogenicidade	mg.kg.dia^{-1}
RfD - Dose de Referência	mg.kg.dia^{-1}
ADD - Dose média diária	mg.kg.dia^{-1}
HI - Índice de Risco	Sem unidade
HQ - Quociente de Risco	Sem unidade

Data: EPA, 1989, 2001, 2004, 2009; CETESB, 2009

Distribuição espacial

Os resultados foram espacializados para HInc em crianças a partir dos pontos amostrais. A distribuição espacial de HInc e HInc Cr (VI) foi realizada no programa QGIS 3.16 por meio da interpolação IDW. As áreas estudadas (solos originais e solos de aterros) foram espacializadas de acordo com os dados de (Mirlean e Oliveira, 2006) através da imagem Google satélite. Também foram espacializadas as potenciais fontes de contaminação e identificadas as coordenadas geográficas. Os aterros foram espacializados e suas coordenadas geográficas foram estabelecidas. As distâncias entre as potenciais fontes de contaminação e os riscos e dos aterros e o risco foram realizadas no Excel a partir de suas coordenadas geográficas, usando a fórmula de Haversine. A associação entre as distâncias e os riscos foram realizadas através da correlação de Pearson. Também foi calculada o percentual de solos construídos da área estudada a partir das áreas calculadas no QGIS 3.16.

Resultados

Classificação da Qualidade dos solos de acordo com a Resolução CONAMA 420/2009

Aproximadamente 25% das amostras de solos foram enquadradas como classe 4, segundo a legislação nacional vigente que dispõe sobre qualidade do solo. As amostras dos solos enquadradas na classe 3 foram 54,68%, da classe 2 foi de 19,21% e

da classe 1 foi menor que 1% (Figura 3).

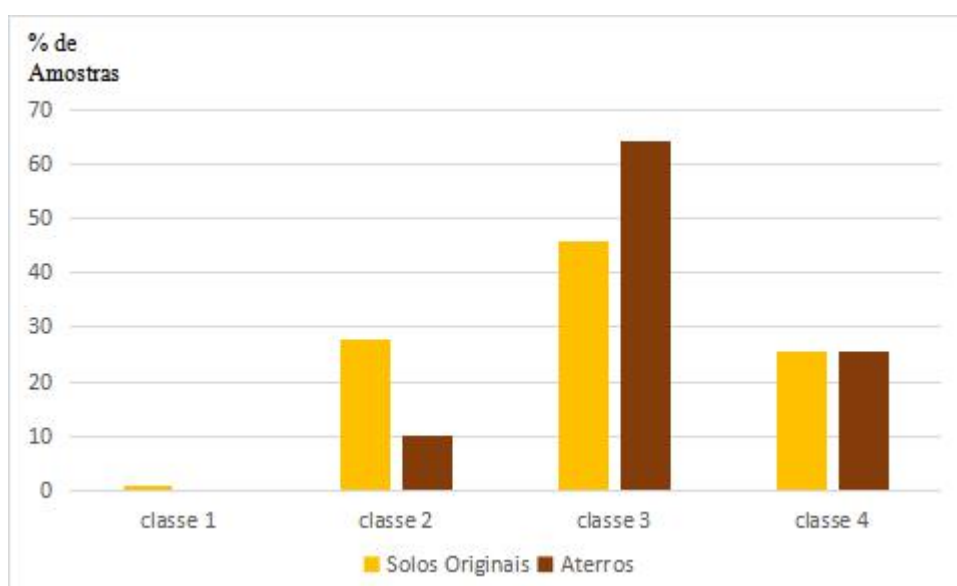


Figura 3 - Percentual de amostras de solos de acordo com as classes de qualidade de solos da Resolução CONAMA 420/2009

Índices de riscos não carcinogênicos e carcinogênicos

Os resultados mostraram que o Cr (VI) foi o único com HInc acima de 1 para adultos em algumas áreas (Tabela 2). Em 84,24% das amostras apresentaram o HI (entre 0,9 a 0,1) próximo ao limiar de risco não carcinogênico ($HI \geq 1$), desse percentual menos de 1% ($HI=0,9$); 1,48% ($HI=0,8$); 5,42% ($HI=0,7$); 5,91% ($HI=0,6$) e 9,85% ($HI=0,5$) (Tabela S2). Para crianças, os metais e metalóides que apresentaram HInc acima de 1 foram: Hg; Cr III e Pb. No entanto, em algumas áreas os metais e metalóides Fe, Ni, Cu, Zn com HI próximo a 1 (Tabela 2 e 3). A soma dos riscos dos metais, exceto para Cr (VI), mostrou risco não carcinogênico para adultos e crianças (Tabela S3). Em 63,81% das amostras de solos originais teve risco não carcinogênico em pelo menos um metal analisado (Figura 4) frente à 58,16% das amostras de solos construídos. Dentre as amostras de solo que apresentaram risco à saúde humana para pelo menos um metal, somente 40,32% foram enquadradas com solos de classe 4, conforme legislação vigente. Ainda 51,62% foram enquadradas na Classe 3; 8,06% na Classe 2. Dos metais e metalóides carcinógenos, Ni e Cr (VI), somente o Cr (VI) apresentou risco carcinogênico em algumas áreas, sendo que 90,91% (Table S2) das áreas o risco esteve na faixa de aceitável (1×10^{-5} a 1×10^{-6}).

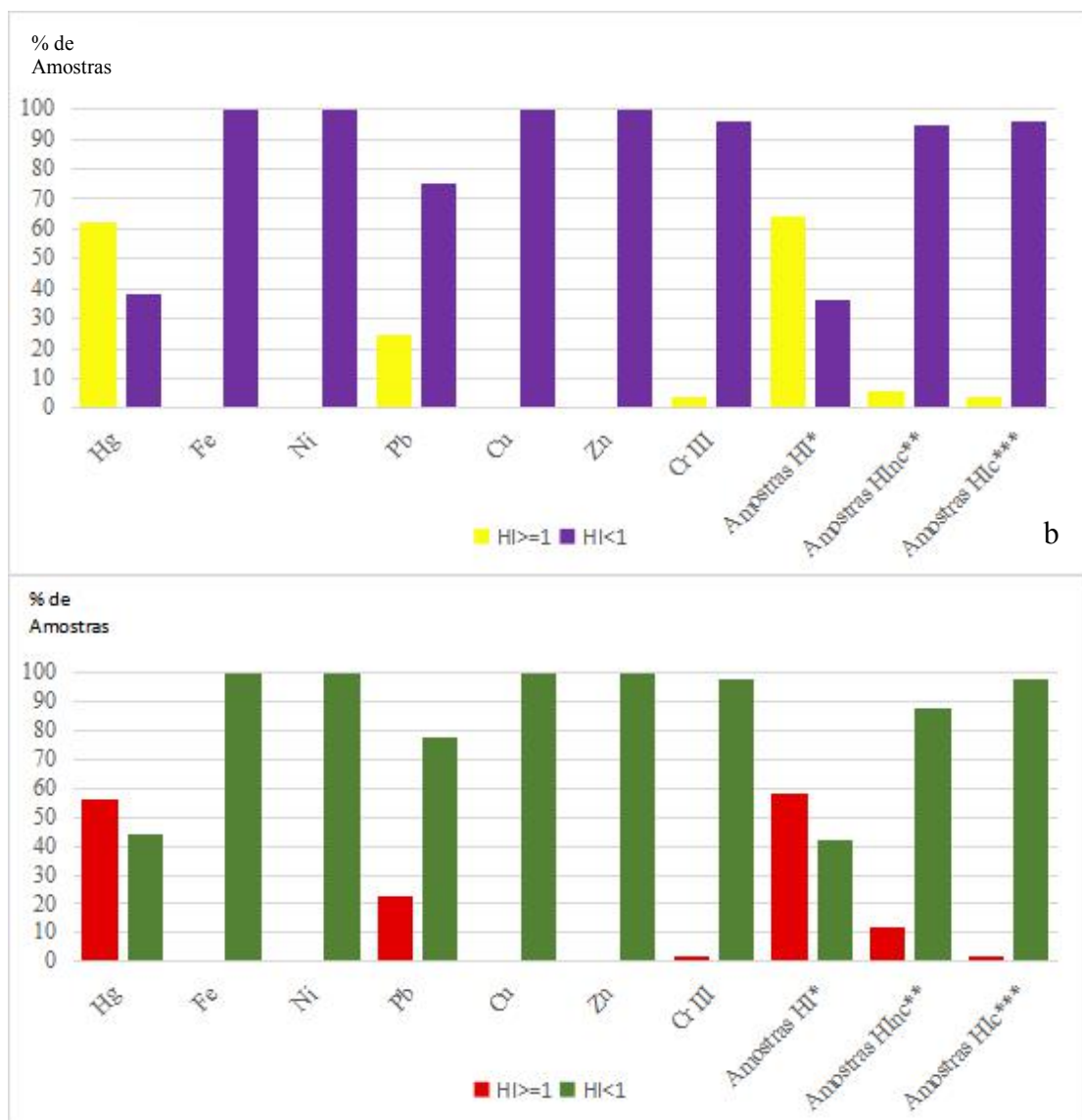


Figura 4 - Percentual de amostras com risco a pelo menos um metal (a) Solos Originais e (b) Aterros

* Percentual de solos originais da amostra (a) e aterros (b) com risco não cancerígeno para um metal em crianças. ** Percentual de solos originais da amostra (a) e aterros (b) com risco não cancerígeno para um metal em adultos. *** Percentual de solos originais da amostra (a) e aterros (b) com risco cancerígeno para um metal em adultos, Originais e (b) Aterros.

Tabela 2 - Índice de Risco não-carcinogênico (HInc) em crianças e em adultos e carcinogênico (Hlc) em adultos em Solos Originais

Amostras	Índice de Risco não-carcinogênico (HInc)														Índice de Risco carcinogênico (Hlc)			
	Adultos								Crianças								Adultos	
	Hg	Fe	Ni	Cr VI	Cr III	Pb	Cu	Zn	Hg	Fe	Ni	Cr VI	Cr III	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr VI
1S	4,24E-02	3,12E-02	2,69E-02	3,40E-01	6,91E-04	5,41E-02	2,60E-03	2,73E-03	7,90E-01	2,50E-01	1,70E-01	2,11E+00	4,23E-03	2,93E-01	2,07E-02	2,18E-02	5,41E-09	6,63E-06
2S	2,07E-02	2,41E-02	1,40E-02	2,03E+02	4,14E-01	7,03E-02	2,61E-03	2,39E-03	3,87E-01	1,93E-01	8,86E-02	1,26E+03	2,53E+00	3,80E-01	2,09E-02	1,91E-02	2,82E-09	3,97E-03
3S	1,89E-02	2,14E-02	1,43E-02	2,10E+02	4,27E-01	7,70E-02	3,01E-03	3,14E-03	3,53E-01	1,71E-01	9,05E-02	1,30E+03	2,61E+00	4,16E-01	2,41E-02	2,51E-02	2,88E-09	4,10E-03
4S	5,69E-02	2,89E-02	1,09E-02	8,50E-01	1,73E-03	2,46E-02	1,78E-03	1,58E-03	1,06E+00	2,31E-01	6,87E-02	5,28E+00	1,06E-02	1,33E-01	1,42E-02	1,26E-02	2,19E-09	1,66E-05
5S	6,51E-02	2,60E-02	9,57E-03	7,00E-01	1,42E-03	4,10E-02	2,72E-03	1,65E-03	1,21E+00	2,08E-01	6,05E-02	4,34E+00	8,71E-03	2,22E-01	2,18E-02	1,32E-02	1,92E-09	1,37E-05
6S	5,10E-02	1,70E-02	7,64E-03	0,00E+00	0,00E+00	1,36E-02	1,19E-03	1,25E-03	9,51E-01	1,36E-01	4,83E-02	0,00E+00	0,00E+00	7,35E-02	9,49E-03	1,00E-02	1,54E-09	0,00E+00
7S	3,54E-02	2,19E-02	1,03E-02	1,74E+02	3,55E-01	7,17E-02	5,20E-03	1,94E-03	6,60E-01	1,75E-01	6,48E-02	1,08E+03	2,17E+00	3,88E-01	4,15E-02	1,55E-02	2,06E-09	3,40E-03
8S	4,38E-02	2,37E-02	9,20E-03	1,21E+00	2,46E-03	7,62E-02	2,11E-03	1,21E-03	8,16E-01	1,90E-01	5,81E-02	7,49E+00	1,50E-02	4,12E-01	1,69E-02	9,68E-03	1,85E-09	2,36E-05
9S	2,09E-01	5,38E-02	1,53E-02	8,02E-01	1,63E-03	2,30E-01	6,08E-03	3,62E-03	3,90E+00	4,30E-01	9,65E-02	4,98E+00	9,99E-03	1,25E+00	4,86E-02	2,89E-02	3,07E-09	1,57E-05
10S	7,58E-02	3,00E-02	1,18E-02	1,65E+00	3,36E-03	3,03E-02	2,30E-03	1,41E-03	1,41E+00	2,40E-01	7,47E-02	1,02E+01	2,05E-02	1,64E-01	1,84E-02	1,13E-02	2,38E-09	3,22E-05
11S	9,10E-02	4,29E-02	1,34E-02	5,98E-01	1,22E-03	3,83E-02	1,60E-03	1,72E-03	1,70E+00	3,43E-01	8,46E-02	3,71E+00	7,44E-03	2,07E-01	1,28E-02	1,37E-02	2,69E-09	1,17E-05
12S	8,04E-02	2,49E-02	5,50E-03	5,19E-03	1,06E-05	2,38E-02	1,49E-03	1,02E-03	1,50E+00	1,99E-01	3,48E-02	3,22E-02	6,46E-05	1,29E-01	1,19E-02	8,18E-03	1,11E-09	1,01E-07
13S	9,63E-02	2,77E-02	5,03E-03	1,10E-01	2,24E-04	2,23E-02	1,52E-03	1,39E-03	1,80E+00	2,21E-01	3,18E-02	6,82E-01	1,37E-03	1,20E-01	1,21E-02	1,11E-02	1,01E-09	2,15E-06
14S	1,57E-01	3,41E-02	5,22E-03	5,16E-02	1,05E-04	3,15E-02	1,78E-03	1,33E-03	2,93E+00	2,72E-01	3,30E-02	3,21E-01	6,43E-04	1,70E-01	1,42E-02	1,06E-02	1,05E-09	1,01E-06
15S	9,53E-02	1,60E-02	7,20E-03	5,27E-02	1,07E-04	2,54E-03	9,14E-04	6,28E-04	1,78E+00	1,28E-01	4,55E-02	3,27E-01	6,57E-04	1,37E-02	7,30E-03	5,02E-03	1,45E-09	1,03E-06
16S	9,41E-02	2,23E-02	5,28E-03	5,23E-02	1,06E-04	1,77E-02	1,19E-03	7,99E-04	1,75E+00	1,78E-01	3,34E-02	3,25E-01	6,51E-04	9,59E-02	9,52E-03	6,39E-03	1,06E-09	1,02E-06
17S	1,28E-01	2,26E-02	6,37E-03	5,25E-02	1,07E-04	2,00E-02	1,41E-03	1,01E-03	2,39E+00	1,80E-01	4,03E-02	3,26E-01	6,54E-04	1,08E-01	1,13E-02	8,11E-03	1,28E-09	1,03E-06
18S	8,05E-02	4,96E-02	1,16E-02	5,21E-02	1,06E-04	1,69E-02	2,40E-03	5,99E-04	1,50E+00	3,96E-01	7,31E-02	3,23E-01	6,48E-04	9,12E-02	1,92E-02	4,79E-03	2,33E-09	1,02E-06
19S	5,58E-02	1,92E-02	1,39E-02	5,19E-02	1,06E-04	7,52E-02	6,08E-03	3,44E-03	1,04E+00	1,53E-01	8,79E-02	3,22E-01	6,47E-04	4,07E-01	4,86E-02	2,75E-02	2,80E-09	1,01E-06
20S	1,87E-02	1,58E-02	4,99E-03	5,20E-02	1,06E-04	6,98E-03	1,08E-03	6,57E-04	3,49E-01	1,26E-01	3,16E-02	3,23E-01	6,48E-04	3,77E-02	8,62E-03	5,26E-03	1,00E-09	1,02E-06
21S	1,16E-02	1,66E-02	3,98E-03	5,26E-02	1,07E-04	5,19E-03	1,04E-03	7,06E-04	2,17E-01	1,33E-01	2,52E-02	3,26E-01	6,55E-04	2,81E-02	8,33E-03	5,64E-03	8,01E-10	1,03E-06

22S	5,58E-02	3,09E-02	1,80E-02	1,36E-01	2,78E-04	2,72E-02	2,81E-03	2,99E-03	1,04E+00	2,47E-01	1,14E-01	8,47E-01	1,70E-03	1,47E-01	2,25E-02	2,39E-02	3,63E-09	2,67E-06
23S	3,46E-02	5,59E-02	9,27E-03	3,56E-01	7,25E-04	1,54E-02	1,16E-03	1,80E-03	6,44E-01	4,47E-01	5,85E-02	2,21E+00	4,44E-03	8,32E-02	9,26E-03	1,44E-02	1,86E-09	6,96E-06
24S	1,26E-02	2,54E-02	4,21E-03	2,34E-01	4,77E-04	1,06E-01	1,63E-03	1,65E-03	2,34E-01	2,03E-01	2,66E-02	1,46E+00	2,92E-03	5,75E-01	1,30E-02	1,32E-02	8,47E-10	4,58E-06
25S	3,07E-02	3,25E-02	8,66E-03	2,08E-02	4,23E-05	3,45E-02	2,01E-03	9,72E-04	5,71E-01	2,60E-01	5,47E-02	1,29E-01	2,59E-04	1,86E-01	1,61E-02	7,77E-03	1,74E-09	4,06E-07
26S	3,99E-01	2,15E-02	1,04E-02	4,03E-01	8,20E-04	2,93E-02	2,03E-03	9,15E-04	7,44E+00	1,72E-01	6,60E-02	2,50E+00	5,02E-03	1,58E-01	1,62E-02	7,32E-03	2,10E-09	7,87E-06
27S	5,64E-03	2,83E-02	2,92E-03	3,05E-01	6,20E-04	1,92E-02	1,90E-03	9,41E-04	1,05E-01	2,26E-01	1,84E-02	1,89E+00	3,79E-03	1,04E-01	1,52E-02	7,53E-03	5,87E-10	5,95E-06
28S	2,33E-02	3,11E-02	5,18E-03	1,43E-01	2,92E-04	1,78E-01	2,74E-03	2,19E-03	4,35E-01	2,49E-01	3,27E-02	8,90E-01	1,79E-03	9,65E-01	2,19E-02	1,75E-02	1,04E-09	2,80E-06
29S	2,12E-02	2,69E-02	5,33E-03	2,96E-01	6,02E-04	3,89E-02	1,35E-03	1,99E-03	3,96E-01	2,15E-01	3,37E-02	1,83E+00	3,68E-03	2,10E-01	1,08E-02	1,59E-02	1,07E-09	5,77E-06
30S	1,40E-02	1,47E-02	1,32E-03	2,45E-01	4,99E-04	1,91E-02	9,39E-04	7,41E-04	2,61E-01	1,18E-01	8,32E-03	1,52E+00	3,05E-03	1,04E-01	7,50E-03	5,93E-03	2,65E-10	4,79E-06
31S	4,53E-02	2,21E-02	2,94E-03	3,75E-01	7,63E-04	4,47E-02	1,70E-03	1,84E-03	8,45E-01	1,76E-01	1,85E-02	2,33E+00	4,67E-03	2,42E-01	1,36E-02	1,47E-02	5,90E-10	7,33E-06
32S	3,39E-02	1,92E-02	2,66E-04	1,16E-01	2,36E-04	2,51E-02	1,66E-03	9,43E-04	6,32E-01	1,53E-01	1,68E-03	7,20E-01	1,44E-03	1,36E-01	1,33E-02	7,54E-03	5,36E-11	2,27E-06
33S	3,22E-02	1,03E-02	0,00E+00	2,50E-01	5,09E-04	1,10E-02	4,28E-04	1,88E-04	5,99E-01	8,23E-02	0,00E+00	1,55E+00	3,12E-03	5,92E-02	3,42E-03	1,51E-03	0,00E+00	4,89E-06
34S	1,81E-02	1,86E-02	2,36E-03	3,27E-01	6,65E-04	3,73E-02	1,75E-03	1,67E-03	3,37E-01	1,49E-01	1,49E-02	2,03E+00	4,07E-03	2,02E-01	1,40E-02	1,34E-02	4,74E-10	6,38E-06
35S	3,36E-02	4,58E-02	2,03E-02	6,63E-01	1,35E-03	1,06E-01	1,40E-02	3,64E-03	6,26E-01	3,66E-01	1,28E-01	4,11E+00	8,25E-03	5,71E-01	1,12E-01	2,91E-02	4,08E-09	1,29E-05
36S	4,69E-02	2,17E-02	1,34E-03	3,45E-01	7,01E-04	1,37E-01	1,92E-03	1,29E-03	8,74E-01	1,74E-01	8,46E-03	2,14E+00	4,29E-03	7,40E-01	1,54E-02	1,03E-02	2,69E-10	6,73E-06
37S	8,93E-02	2,66E-02	1,05E-02	2,08E-01	4,24E-04	1,28E-01	2,75E-03	1,83E-03	1,66E+00	2,12E-01	6,65E-02	1,29E+00	2,59E-03	6,90E-01	2,20E-02	1,46E-02	2,11E-09	4,07E-06
38S	5,17E-02	3,22E-02	6,32E-03	2,66E-01	5,41E-04	6,97E-02	3,19E-03	2,66E-03	9,64E-01	2,57E-01	3,99E-02	1,65E+00	3,31E-03	3,77E-01	2,55E-02	2,13E-02	1,27E-09	5,19E-06
39S	7,91E-02	3,19E-02	7,45E-03	3,32E+02	6,75E-01	6,57E-02	3,66E-03	2,47E-03	1,47E+00	2,55E-01	4,71E-02	2,06E+03	4,13E+00	3,55E-01	2,92E-02	1,97E-02	1,50E-09	6,48E-03
40S	6,19E-02	2,88E-02	7,16E-03	4,98E-01	1,01E-03	5,99E-02	3,43E-03	1,77E-03	1,15E+00	2,30E-01	4,52E-02	3,09E+00	6,21E-03	3,24E-01	2,74E-02	1,41E-02	1,44E-09	9,74E-06
41S	4,91E-02	2,88E-02	2,64E-03	2,98E-01	6,07E-04	8,61E-02	2,43E-03	2,15E-03	9,15E-01	2,31E-01	1,67E-02	1,85E+00	3,71E-03	4,66E-01	1,94E-02	1,72E-02	5,32E-10	5,83E-06
42S	5,40E-02	3,25E-02	5,47E-03	1,96E-01	3,99E-04	7,22E-02	4,39E-03	3,08E-03	1,01E+00	2,60E-01	3,46E-02	1,22E+00	2,44E-03	3,91E-01	3,50E-02	2,46E-02	1,10E-09	3,83E-06
43S	4,20E-02	1,73E-02	4,22E-03	1,41E-01	2,87E-04	4,72E-02	2,46E-03	1,92E-03	7,83E-01	1,38E-01	2,67E-02	8,75E-01	1,76E-03	2,55E-01	1,97E-02	1,54E-02	8,49E-10	2,75E-06
44S	4,76E-02	3,03E-02	3,43E-03	2,25E-01	4,57E-04	5,90E-02	2,46E-03	2,14E-03	8,88E-01	2,42E-01	2,17E-02	1,39E+00	2,80E-03	3,19E-01	1,97E-02	1,71E-02	6,90E-10	4,39E-06
45S	4,51E-02	2,63E-02	2,66E-03	2,10E-01	4,28E-04	4,53E-02	2,10E-03	2,01E-03	8,41E-01	2,10E-01	1,68E-02	1,31E+00	2,62E-03	2,45E-01	1,68E-02	1,60E-02	5,34E-10	4,11E-06
46S	1,24E-01	4,35E-02	1,04E-02	4,02E-01	8,19E-04	3,40E-02	1,40E-03	7,30E-04	2,32E+00	3,48E-01	6,59E-02	2,50E+00	5,01E-03	1,84E-01	1,12E-02	5,84E-03	2,10E-09	7,86E-06
47S	1,50E-01	3,54E-02	8,27E-03	4,91E-01	9,99E-04	1,12E-01	6,05E-03	3,64E-03	2,79E+00	2,83E-01	5,22E-02	3,05E+00	6,11E-03	6,03E-01	4,83E-02	2,91E-02	1,66E-09	9,59E-06

		02				03								02				
48S	3,33E-02	1,30E-02	1,05E-02	2,59E-02	5,27E-05	2,03E-02	1,17E-03	6,06E-04	6,21E-01	1,04E-01	6,61E-02	1,61E-01	3,22E-04	1,10E-01	9,34E-03	4,84E-03	2,10E-09	5,06E-07
49S	7,86E-02	4,21E-02	1,06E-02	1,67E-01	3,41E-04	9,72E-02	4,45E-03	3,13E-03	1,46E+00	3,36E-01	6,68E-02	1,04E+00	2,08E-03	5,26E-01	3,55E-02	2,51E-02	2,13E-09	3,27E-06
50S	6,67E-02	4,04E-02	3,14E-03	7,41E-01	1,51E-03	1,87E-01	5,08E-03	6,60E-03	1,24E+00	3,23E-01	1,98E-02	4,60E+00	9,22E-03	1,01E+00	4,06E-02	5,28E-02	6,31E-10	1,45E-05
51S	6,48E-02	3,08E-02	7,97E-04	3,26E-01	6,63E-04	8,41E-02	7,32E-03	3,08E-03	1,21E+00	2,46E-01	5,03E-03	2,02E+00	4,06E-03	4,55E-01	5,85E-02	2,46E-02	1,60E-10	6,37E-06
52S	2,52E-02	2,24E-02	1,06E-02	1,72E-01	3,51E-04	5,71E-02	1,61E-03	1,35E-03	4,70E-01	1,79E-01	6,67E-02	1,07E+00	2,15E-03	3,09E-01	1,28E-02	1,08E-02	2,12E-09	3,37E-06
53S	2,65E-02	1,90E-02	1,05E-02	2,75E-01	5,60E-04	2,64E-02	1,75E-03	6,72E-04	4,93E-01	1,52E-01	6,63E-02	1,71E+00	3,43E-03	1,43E-01	1,40E-02	5,37E-03	2,11E-09	5,38E-06
54S	8,26E-03	1,73E-02	1,04E-02	1,49E-01	3,03E-04	8,71E-03	3,04E-04	2,06E-04	1,54E-01	1,38E-01	6,55E-02	9,24E-01	1,85E-03	4,71E-02	2,43E-03	1,65E-03	2,09E-09	2,91E-06
55S	1,20E-01	3,59E-02	1,06E-03	4,72E-01	9,61E-04	1,75E-01	7,47E-03	6,66E-03	2,24E+00	2,87E-01	6,70E-03	2,93E+00	5,88E-03	9,49E-01	5,97E-02	5,33E-02	2,13E-10	9,22E-06
56S	7,26E-02	3,67E-02	1,05E-02	4,07E-01	8,28E-04	9,51E-02	2,66E-03	2,36E-03	1,35E+00	2,94E-01	6,66E-02	2,52E+00	5,06E-03	5,14E-01	2,13E-02	1,89E-02	2,12E-09	7,95E-06
57S	6,17E-02	4,28E-02	1,06E-02	5,17E-01	1,05E-03	1,00E-01	3,85E-03	2,77E-03	1,15E+00	3,42E-01	6,67E-02	3,21E+00	6,44E-03	5,43E-01	3,07E-02	2,22E-02	2,12E-09	1,01E-05
58S	9,55E-02	4,30E-02	1,05E-02	6,38E-01	1,30E-03	1,89E-01	4,53E-03	5,51E-03	1,78E+00	3,44E-01	6,62E-02	3,96E+00	7,94E-03	1,02E+00	3,62E-02	4,40E-02	2,11E-09	1,25E-05
59S	4,21E-02	2,97E-02	1,06E-02	3,56E-01	7,25E-04	6,26E-02	2,89E-03	1,76E-03	7,84E-01	2,38E-01	6,69E-02	2,21E+00	4,44E-03	3,39E-01	2,31E-02	1,41E-02	2,13E-09	6,96E-06
60S	8,53E-02	4,31E-02	1,06E-02	5,60E-01	1,14E-03	1,28E-01	1,85E-02	3,88E-03	1,59E+00	3,44E-01	6,68E-02	3,48E+00	6,97E-03	6,91E-01	1,48E-01	3,10E-02	2,13E-09	1,09E-05
61S	5,63E-02	4,27E-02	1,83E-03	4,61E-01	9,39E-04	1,28E-01	5,32E-03	2,79E-03	1,05E+00	3,41E-01	1,16E-02	2,86E+00	5,75E-03	6,92E-01	4,25E-02	2,23E-02	3,69E-10	9,02E-06
62S	1,97E-02	2,00E-02	1,05E-02	1,51E-01	3,07E-04	1,64E-02	1,69E-03	4,71E-04	3,67E-01	1,60E-01	6,65E-02	9,37E-01	1,88E-03	8,84E-02	1,35E-02	3,77E-03	2,12E-09	2,95E-06
63S	6,21E-02	4,18E-02	7,04E-03	7,64E-01	1,55E-03	1,30E-01	6,64E-03	4,34E-03	1,16E+00	3,34E-01	4,45E-02	4,74E+00	9,51E-03	7,05E-01	5,31E-02	3,47E-02	1,42E-09	1,49E-05
64S	7,73E-02	4,53E-02	1,20E-02	3,93E-01	8,00E-04	1,30E-01	5,62E-03	4,98E-03	1,44E+00	3,62E-01	7,61E-02	2,44E+00	4,89E-03	7,03E-01	4,49E-02	3,98E-02	2,42E-09	7,68E-06
65S	5,31E-02	2,63E-02	5,28E-03	2,72E-01	5,53E-04	1,03E-01	2,32E-03	2,66E-03	9,89E-01	2,10E-01	3,34E-02	1,69E+00	3,38E-03	5,56E-01	1,86E-02	2,13E-02	1,06E-09	5,31E-06
66S	6,66E-02	4,59E-02	7,92E-03	4,02E-01	8,19E-04	3,41E-01	7,40E-03	1,03E-02	1,24E+00	3,67E-01	5,01E-02	2,50E+00	5,01E-03	1,85E+00	5,91E-02	8,25E-02	1,59E-09	7,86E-06
67S	4,43E-02	4,37E-02	1,32E-03	1,72E-01	3,50E-04	5,70E-02	3,20E-03	1,55E-03	8,25E-01	3,50E-01	8,31E-03	1,07E+00	2,14E-03	3,08E-01	2,56E-02	1,24E-02	2,64E-10	3,36E-06
68S	6,45E-02	6,46E-02	5,52E-03	2,97E-01	6,04E-04	1,40E-01	9,27E-03	2,71E-03	1,20E+00	5,16E-01	3,49E-02	1,84E+00	3,69E-03	7,59E-01	7,41E-02	2,17E-02	1,11E-09	5,79E-06
69S	4,13E-02	2,21E-02	9,24E-04	1,54E-01	3,14E-04	1,04E-01	4,60E-03	2,63E-03	7,71E-01	1,77E-01	5,84E-03	9,57E-01	1,92E-03	5,62E-01	3,67E-02	2,11E-02	1,86E-10	3,01E-06
70S	9,28E-03	2,34E-02	5,29E-03	9,69E-02	1,97E-04	2,18E-02	1,51E-03	3,75E-04	1,73E-01	1,87E-01	3,34E-02	6,01E-01	1,21E-03	1,18E-01	1,21E-02	3,00E-03	1,06E-09	1,89E-06
71S	1,23E-02	1,55E-02	5,28E-03	1,10E-01	2,23E-04	3,77E-02	7,92E-04	1,29E-03	2,30E-01	1,24E-01	3,34E-02	6,81E-01	1,37E-03	2,04E-01	6,33E-03	1,03E-02	1,06E-09	2,14E-06
72S	1,63E-01	4,80E-02	3,41E-03	5,07E-01	1,03E-03	3,47E-01	4,93E-03	5,53E-03	3,03E+00	3,84E-01	2,16E-02	3,15E+00	6,31E-03	1,88E+00	3,94E-02	4,42E-02	6,86E-10	9,90E-06

73S	1,16E-01	5,03E-02	4,36E-03	3,29E-01	6,70E-04	3,72E-01	6,25E-03	5,61E-03	2,16E+00	4,02E-01	2,75E-02	2,04E+00	4,10E-03	2,01E+00	5,00E-02	4,48E-02	8,77E-10	6,44E-06
74S	8,16E-02	4,35E-02	3,71E-03	3,56E-01	7,25E-04	2,35E-01	1,88E-02	6,20E-03	1,52E+00	3,47E-01	2,34E-02	2,21E+00	4,43E-03	1,27E+00	1,50E-01	4,95E-02	7,45E-10	6,96E-06
75S	9,63E-02	4,95E-02	2,36E-03	4,44E-01	9,04E-04	1,90E-01	5,49E-03	3,04E-03	1,79E+00	3,95E-01	1,49E-02	2,76E+00	5,53E-03	1,02E+00	4,38E-02	2,43E-02	4,75E-10	8,67E-06
76S	1,23E-01	5,42E-02	2,89E-03	4,21E-01	8,57E-04	2,73E-01	5,27E-03	3,41E-03	2,30E+00	4,33E-01	1,83E-02	2,62E+00	5,25E-03	1,48E+00	4,21E-02	2,73E-02	5,81E-10	8,23E-06
77S	1,35E-01	5,74E-02	1,08E-02	3,77E-01	7,67E-04	6,17E-01	6,58E-03	4,78E-03	2,51E+00	4,59E-01	6,85E-02	2,34E+00	4,69E-03	3,34E+00	5,26E-02	3,82E-02	2,18E-09	7,36E-06
78S	1,81E-01	5,77E-02	3,68E-03	3,51E-01	7,14E-04	2,54E-01	9,63E-03	4,16E-03	3,37E+00	4,61E-01	2,32E-02	2,18E+00	4,37E-03	1,37E+00	7,70E-02	3,32E-02	7,39E-10	6,85E-06
79S	9,65E-02	4,69E-02	6,58E-03	5,94E-01	1,21E-03	2,04E-01	5,38E-03	5,53E-03	1,80E+00	3,75E-01	4,16E-02	3,68E+00	7,39E-03	1,10E+00	4,30E-02	4,43E-02	1,32E-09	1,16E-05
80S	3,19E-01	2,13E-02	5,28E-03	2,25E-01	4,57E-04	1,11E-01	1,72E-03	1,93E-03	5,95E+00	1,70E-01	3,34E-02	1,39E+00	2,80E-03	5,99E-01	1,37E-02	1,54E-02	1,06E-09	4,39E-06
81S	1,07E-01	3,54E-02	1,32E-04	2,74E-01	5,58E-04	1,51E-01	4,57E-03	2,64E-03	2,00E+00	2,83E-01	8,34E-04	1,70E+00	3,42E-03	8,16E-01	3,65E-02	2,11E-02	2,65E-11	5,36E-06
82S	6,96E-03	4,29E-03	5,25E-03	4,93E-02	1,00E-04	6,25E-03	3,61E-04	4,61E-04	1,30E-01	3,43E-02	3,32E-02	3,06E-01	6,14E-04	3,38E-02	2,89E-03	3,69E-03	1,06E-09	9,64E-07
83S	1,06E-01	5,85E-02	5,95E-03	4,68E-01	9,53E-04	5,82E-01	6,43E-03	3,94E-03	1,97E+00	4,67E-01	3,76E-02	2,91E+00	5,83E-03	3,15E+00	5,13E-02	3,15E-02	1,20E-09	9,14E-06
84S	3,19E-02	4,29E-02	1,32E-04	2,25E-01	4,58E-04	6,16E-02	2,99E-03	1,22E-03	5,95E-01	3,43E-01	8,35E-04	1,40E+00	2,80E-03	3,33E-01	2,39E-02	9,74E-03	2,66E-11	4,39E-06
85S	1,65E-01	4,86E-02	5,23E-03	4,34E-01	8,84E-04	3,87E-01	3,86E-03	4,58E-03	3,07E+00	3,88E-01	3,30E-02	2,70E+00	5,41E-03	2,09E+00	3,09E-02	3,66E-02	1,05E-09	8,49E-06
86S	1,45E-01	4,15E-02	5,26E-03	2,58E-01	5,24E-04	1,65E-01	2,83E-03	2,78E-03	2,70E+00	3,32E-01	3,32E-02	1,60E+00	3,21E-03	8,91E-01	2,26E-02	2,22E-02	1,06E-09	5,03E-06
87S	1,32E-01	4,73E-02	3,02E-03	4,24E-01	8,63E-04	1,97E-01	4,62E-03	3,08E-03	2,45E+00	3,78E-01	1,91E-02	2,63E+00	5,28E-03	1,07E+00	3,69E-02	2,46E-02	6,08E-10	8,28E-06
88S	2,92E-02	2,28E-02	5,22E-03	2,51E-01	5,10E-04	8,01E-02	1,28E-03	6,49E-04	5,45E-01	1,82E-01	3,30E-02	1,56E+00	3,12E-03	4,33E-01	1,02E-02	5,19E-03	1,05E-09	4,90E-06
89S	6,48E-02	4,46E-02	5,24E-03	2,62E-01	5,33E-04	2,01E-01	3,28E-03	2,03E-03	1,21E+00	3,57E-01	3,31E-02	1,62E+00	3,26E-03	1,09E+00	2,62E-02	1,63E-02	1,05E-09	5,11E-06
90S	1,84E-01	5,23E-02	8,96E-03	4,87E-01	9,92E-04	3,51E-01	6,40E-03	3,29E-03	3,43E+00	4,18E-01	5,66E-02	3,03E+00	6,07E-03	1,90E+00	5,12E-02	2,63E-02	1,80E-09	9,52E-06
91S	1,92E-01	4,82E-02	1,97E-03	4,63E-01	9,43E-04	3,19E-01	7,59E-03	3,25E-03	3,58E+00	3,86E-01	1,25E-02	2,88E+00	5,77E-03	1,72E+00	6,07E-02	2,60E-02	3,97E-10	9,05E-06
92S	1,65E-01	4,85E-02	5,25E-03	2,60E-02	5,29E-05	3,13E-01	5,01E-03	2,75E-03	3,07E+00	3,88E-01	3,32E-02	1,61E-01	3,24E-04	1,69E+00	4,01E-02	2,20E-02	1,06E-09	5,08E-07
93S	7,75E-02	5,32E-02	1,05E-03	1,30E-02	2,65E-05	1,30E-01	4,28E-03	2,75E-03	1,44E+00	4,25E-01	6,65E-03	8,08E-02	1,62E-04	7,00E-01	3,42E-02	2,20E-02	2,12E-10	2,54E-07
94S	2,53E-01	5,42E-02	2,75E-03	2,60E-02	5,28E-05	2,31E-01	3,97E-03	4,12E-03	4,72E+00	4,33E-01	1,74E-02	1,61E-01	3,23E-04	1,25E+00	3,17E-02	3,30E-02	5,54E-10	5,07E-07
95S	3,15E-01	6,44E-02	1,57E-03	2,60E-02	5,28E-05	3,64E-01	5,14E-03	4,28E-03	5,88E+00	5,15E-01	9,95E-03	1,61E-01	3,23E-04	1,97E+00	4,10E-02	3,42E-02	3,17E-10	5,07E-07
96S	1,39E-01	5,30E-02	8,55E-03	4,17E-02	8,48E-05	2,10E-01	5,05E-03	4,21E-03	2,60E+00	4,24E-01	5,40E-02	2,59E-01	5,19E-04	1,14E+00	4,04E-02	3,37E-02	1,72E-09	8,14E-07
97S	2,19E-01	3,76E-02	5,26E-03	5,21E-03	1,06E-05	4,17E-02	3,16E-03	1,73E-03	4,07E+00	3,01E-01	3,33E-02	3,23E-02	6,48E-05	2,26E-01	2,53E-02	1,38E-02	1,06E-09	1,02E-07
98S	1,92E-01	9,39E-02	7,99E-03	4,04E-01	8,22E-04	4,01E-01	7,16E-03	7,39E-03	3,57E+00	7,50E-01	5,04E-02	2,51E+00	5,03E-03	2,17E+00	5,72E-02	5,91E-02	1,61E-09	7,89E-06

		02				03							02					
99S	7,91E-01	5,90E-02	3,44E-03	2,62E-03	5,32E-06	4,32E-01	6,67E-03	5,85E-03	1,47E+01	4,72E-01	2,17E-02	1,62E-02	3,26E-05	2,33E+00	5,33E-02	4,68E-02	6,91E-10	5,11E-08
100S	1,23E-01	5,54E-02	9,82E-03	2,23E-01	4,53E-04	2,10E-01	5,41E-03	4,15E-03	2,28E+00	4,43E-01	6,20E-02	1,38E+00	2,77E-03	1,13E+00	4,33E-02	3,32E-02	1,97E-09	4,35E-06
101S	1,61E-01	6,37E-02	1,46E-02	5,56E-01	1,13E-03	1,76E-01	5,79E-03	4,74E-03	3,00E+00	5,09E-01	9,20E-02	3,45E+00	6,92E-03	9,51E-01	4,63E-02	3,79E-02	2,93E-09	1,09E-05
102S	1,92E-01	4,93E-02	5,26E-03	4,48E-01	9,12E-04	2,29E-01	5,38E-03	2,95E-03	3,59E+00	3,94E-01	3,33E-02	2,78E+00	5,58E-03	1,24E+00	4,30E-02	2,36E-02	1,06E-09	8,75E-06
103S	6,77E-02	4,68E-02	5,25E-03	2,91E-01	5,92E-04	1,17E-01	2,77E-03	3,05E-03	1,26E+00	3,74E-01	3,31E-02	1,80E+00	3,62E-03	6,33E-01	2,21E-02	2,44E-02	1,05E-09	5,68E-06
104S	1,20E-01	4,19E-02	9,16E-04	3,58E-01	7,28E-04	1,16E-01	5,34E-03	3,02E-03	2,23E+00	3,34E-01	5,79E-03	2,22E+00	4,45E-03	6,25E-01	4,27E-02	2,41E-02	1,84E-10	6,98E-06
105S	6,98E-02	4,87E-02	5,88E-03	3,49E-01	7,10E-04	1,13E-01	3,55E-03	2,88E-03	1,30E+00	3,89E-01	3,71E-02	2,17E+00	4,35E-03	6,09E-01	2,84E-02	2,31E-02	1,18E-09	6,82E-06

Sem Risco
1>HI_{nc} ≥ 0,1 ou 1E-4>HI_c ≥ 1E-5
Risco

Tabela 3 - Índice de Risco não-carcinogênico (HI_{nc}) em crianças e em adultos e carcinogênico (HI_c) em adultos em Aterros

Índice de Risco não-carcinogênico (HI _{nc})																	Índice de Risco carcinogênico (HI _c)	
Amostras	Adultos								Crianças								Adultos	
	Hg	Fe	Ni	Cr VI	Cr III	Pb	Cu	Zn	Hg	Fe	Ni	Cr VI	Cr III	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr VI
1A	4,21E-02	2,61E-02	7,94E-03	1,76E+02	3,57E-01	9,26E-02	3,23E-03	2,61E-03	7,85E-01	2,08E-01	5,02E-02	1,09E+03	2,19E+00	5,00E-01	2,58E-02	2,09E-02	1,60E-09	3,43E-03
2A	5,97E-02	5,53E-02	2,03E-02	1,97E+02	4,01E-01	1,47E-01	7,91E-03	4,38E-03	1,11E+00	4,42E-01	1,28E-01	1,22E+03	2,45E+00	7,94E-01	6,32E-02	3,50E-02	4,07E-09	3,85E-03
3A	8,95E-03	1,93E-02	8,99E-03	5,23E-02	1,06E-04	1,62E-02	1,11E-03	6,07E-03	1,67E-01	1,54E-01	5,68E-02	3,25E-01	6,51E-04	8,74E-02	8,86E-03	4,86E-02	1,81E-09	1,02E-06
4A	1,64E-01	2,94E-02	8,66E-03	3,64E-01	7,40E-04	4,84E-02	2,56E-03	1,98E-03	3,06E+00	2,35E-01	5,47E-02	2,26E+00	4,53E-03	2,62E-01	2,04E-02	1,58E-02	1,74E-09	7,11E-06
5A	1,19E-01	3,21E-02	1,56E-03	2,67E-01	5,44E-04	5,38E-02	2,47E-03	1,87E-03	2,21E+00	2,57E-01	9,85E-03	1,66E+00	3,33E-03	2,91E-01	1,98E-02	1,50E-02	3,13E-10	5,22E-06
6A	2,10E-02	2,30E-02	1,06E-02	3,03E-01	6,16E-04	4,27E-02	2,37E-03	5,06E-03	3,91E-01	1,84E-01	6,67E-02	1,88E+00	3,77E-03	2,31E-01	1,89E-02	4,04E-02	2,12E-09	5,91E-06
7A	3,17E-02	1,86E-02	1,04E-02	3,34E-01	6,79E-04	1,37E-02	1,05E-03	4,65E-04	5,90E-01	1,49E-01	6,56E-02	2,07E+00	4,16E-03	7,38E-02	8,42E-03	3,72E-03	2,09E-09	6,52E-06
8A	1,21E-01	3,20E-02	1,03E-02	3,27E-01	6,66E-04	1,01E-01	4,05E-03	2,14E-03	2,25E+00	2,56E-01	6,52E-02	2,03E+00	4,07E-03	5,47E-01	3,24E-02	1,71E-02	2,08E-09	6,39E-06
9A	9,45E-02	5,28E-02	6,92E-03	6,05E-01	1,23E-03	1,37E-01	6,58E-03	4,29E-03	1,76E+00	4,22E-01	4,37E-02	3,76E+00	7,54E-03	7,43E-01	5,25E-02	3,43E-02	1,39E-09	1,18E-05
10A	1,97E-02	2,00E-02	1,05E-02	1,51E-01	3,07E-04	1,64E-02	1,69E-03	4,71E-04	3,67E-01	1,60E-01	6,65E-02	9,37E-01	1,88E-03	8,84E-02	1,35E-02	3,77E-03	2,12E-09	2,95E-06
11A	3,68E-02	4,35E-02	1,31E-03	1,82E-01	3,70E-04	4,00E-02	1,98E-03	1,81E-03	6,86E-01	3,47E-01	8,30E-03	1,13E+00	2,27E-03	2,16E-01	1,58E-02	1,45E-02	2,64E-10	3,55E-06
12A	4,46E-02	3,16E-02	1,06E-02	2,84E-01	5,77E-04	4,68E-02	4,74E-03	1,50E-03	8,32E-01	2,52E-01	6,71E-02	1,76E+00	3,53E-03	2,53E-01	3,79E-02	1,20E-02	2,13E-09	5,54E-06
13A	2,04E-02	3,79E-02	6,21E-03	1,83E-01	3,73E-04	4,17E-02	3,37E-03	1,33E-03	3,80E-01	3,03E-01	3,92E-02	1,14E+00	2,28E-03	2,26E-01	2,70E-02	1,06E-02	1,25E-09	3,58E-06
14A	2,88E-01	1,04E-01	3,51E-02	4,54E+00	9,24E-03	5,03E-01	2,39E-02	1,36E-02	5,36E+00	8,28E-01	2,22E-01	2,82E+01	5,65E-02	2,72E+00	1,91E-01	1,09E-01	7,06E-09	8,87E-05

15A	6,17E-02	2,90E-02	7,52E-03	7,83E-02	1,59E-04	6,45E-02	2,20E-03	1,16E-03	1,15E+00	2,32E-01	4,75E-02	4,86E-01	9,75E-04	3,49E-01	1,76E-02	9,29E-03	1,51E-09	1,53E-06
16A	3,07E-02	3,86E-02	5,26E-03	1,87E-01	3,81E-04	8,19E-02	4,15E-03	2,57E-03	5,73E-01	3,08E-01	3,32E-02	1,16E+00	2,33E-03	4,43E-01	3,32E-02	2,05E-02	1,06E-09	3,66E-06
17A	1,11E-01	8,09E-02	9,26E-04	2,21E+00	4,50E-03	1,39E-01	7,27E-03	2,29E-03	2,06E+00	6,47E-01	5,85E-03	1,37E+01	2,75E-02	7,53E-01	5,81E-02	1,83E-02	1,86E-10	4,32E-05
18A	5,41E-02	3,84E-02	1,32E-04	3,44E-01	6,99E-04	1,76E-01	4,90E-03	3,59E-03	1,01E+00	3,07E-01	8,31E-04	2,13E+00	4,28E-03	9,50E-01	3,92E-02	2,87E-02	2,64E-11	6,71E-06
19A	1,41E-02	2,39E-02	5,27E-03	1,04E-01	2,12E-04	1,31E-02	3,86E-04	4,00E-04	2,64E-01	1,91E-01	3,33E-02	6,47E-01	1,30E-03	7,06E-02	3,08E-03	3,19E-03	1,06E-09	2,04E-06
20A	1,07E-01	4,02E-02	5,27E-03	4,46E-01	9,07E-04	1,12E-01	3,58E-03	2,71E-03	2,00E+00	3,22E-01	3,33E-02	2,77E+00	5,55E-03	6,07E-01	2,86E-02	2,17E-02	1,06E-09	8,71E-06
21A	4,75E-02	8,61E-02	2,64E-04	5,43E-01	1,11E-03	1,13E-01	4,00E-03	2,66E-03	8,85E-01	6,88E-01	1,67E-03	3,37E+00	6,76E-03	6,09E-01	3,20E-02	2,13E-02	5,31E-11	1,06E-05
22A	9,16E-02	2,37E-02	5,26E-03	1,07E-01	2,17E-04	1,61E-01	2,93E-03	1,24E-03	1,71E+00	1,90E-01	3,32E-02	6,62E-01	1,33E-03	8,71E-01	2,34E-02	9,94E-03	1,06E-09	2,08E-06
23A	1,13E-01	5,35E-02	3,96E-03	3,50E-01	7,12E-04	1,23E-01	8,53E-03	3,05E-03	2,10E+00	4,28E-01	2,50E-02	2,17E+00	4,36E-03	6,63E-01	6,82E-02	2,43E-02	7,96E-10	6,84E-06
24A	8,20E-02	4,65E-02	6,99E-03	3,73E-01	7,60E-04	9,02E-02	2,99E-03	2,22E-03	1,53E+00	3,72E-01	4,42E-02	2,32E+00	4,65E-03	4,88E-01	2,39E-02	1,78E-02	1,41E-09	7,30E-06
25A	1,73E-02	2,54E-02	5,29E-03	2,88E-01	5,86E-04	2,51E-02	1,40E-03	7,17E-04	3,22E-01	2,03E-01	3,34E-02	1,79E+00	3,58E-03	1,36E-01	1,12E-02	5,74E-03	1,06E-09	5,62E-06
26A	6,35E-02	5,61E-02	1,66E-02	4,27E-01	8,68E-04	2,59E-01	4,93E-03	4,37E-03	1,18E+00	4,48E-01	1,05E-01	2,65E+00	5,31E-03	1,40E+00	3,94E-02	3,49E-02	3,33E-09	8,34E-06
27A	1,50E-01	6,05E-02	2,08E-02	4,17E-01	8,49E-04	4,43E-01	1,04E-02	6,19E-03	2,80E+00	4,83E-01	1,31E-01	2,59E+00	5,19E-03	2,40E+00	8,30E-02	4,95E-02	4,18E-09	8,15E-06
28A	1,37E-01	6,39E-02	8,29E-03	4,50E-01	9,17E-04	4,14E-01	5,07E-03	3,38E-03	2,56E+00	5,10E-01	5,24E-02	2,80E+00	5,61E-03	2,24E+00	4,05E-02	2,70E-02	1,67E-09	8,80E-06
29A	1,47E-01	4,25E-02	3,80E-03	3,37E-01	6,85E-04	1,38E-01	4,15E-03	2,02E-03	2,74E+00	3,39E-01	2,40E-02	2,09E+00	4,19E-03	7,49E-01	3,32E-02	1,62E-02	7,63E-10	6,58E-06
30A	1,41E-01	4,08E-02	5,23E-03	2,43E-01	4,95E-04	5,45E-02	1,86E-03	1,50E-03	2,63E+00	3,26E-01	3,30E-02	1,51E+00	3,03E-03	2,95E-01	1,48E-02	1,20E-02	1,05E-09	4,75E-06
31A	5,81E-02	4,72E-02	5,26E-03	1,35E-01	2,76E-04	6,98E-02	1,88E-03	1,01E-03	1,08E+00	3,77E-01	3,32E-02	8,40E-01	1,69E-03	3,77E-01	1,50E-02	8,07E-03	1,06E-09	2,65E-06
32A	1,20E-01	4,25E-02	5,28E-03	3,92E-01	7,97E-04	2,45E-01	3,34E-03	2,76E-03	2,23E+00	3,40E-01	3,33E-02	2,43E+00	4,87E-03	1,33E+00	2,67E-02	2,21E-02	1,06E-09	7,65E-06
33A	1,79E-01	3,22E-02	1,44E-03	3,40E-01	6,93E-04	1,52E-01	4,23E-03	2,60E-03	3,34E+00	2,57E-01	9,12E-03	2,11E+00	4,24E-03	8,21E-01	3,38E-02	2,08E-02	2,90E-10	6,65E-06
34A	5,42E-02	3,76E-02	0,00E+00	1,04E+00	2,12E-03	1,74E-01	2,37E-03	1,99E-03	1,01E+00	3,01E-01	0,00E+00	6,48E+00	1,30E-02	9,42E-01	1,89E-02	1,59E-02	0,00E+00	2,04E-05
35A	4,66E-02	4,71E-02	1,32E-04	2,45E-01	4,99E-04	1,35E-01	3,49E-03	2,60E-03	8,69E-01	3,76E-01	8,33E-04	1,52E+00	3,06E-03	7,32E-01	2,79E-02	2,08E-02	2,65E-11	4,79E-06
36A	5,13E-02	3,36E-02	5,27E-03	2,53E-01	5,15E-04	9,27E-02	3,73E-03	2,08E-03	9,55E-01	2,69E-01	3,33E-02	1,57E+00	3,15E-03	5,01E-01	2,98E-02	1,66E-02	1,06E-09	4,95E-06
37A	5,36E-01	4,54E-02	5,26E-03	2,70E-01	5,50E-04	3,97E-01	6,04E-03	2,60E-03	1,00E+01	3,63E-01	3,32E-02	1,68E+00	3,37E-03	2,15E+00	4,83E-02	2,08E-02	1,06E-09	5,28E-06
38A	5,49E-02	5,12E-02	5,25E-03	5,20E-01	1,06E-03	1,36E-01	1,76E-03	2,05E-03	1,02E+00	4,09E-01	3,32E-02	3,23E+00	6,47E-03	7,37E-01	1,41E-02	1,64E-02	1,06E-09	1,02E-05
39A	2,69E-01	5,76E-02	1,05E-03	5,38E-01	1,09E-03	3,33E-01	5,67E-03	2,82E-03	5,01E+00	4,60E-01	6,63E-03	3,34E+00	6,69E-03	1,80E+00	4,53E-02	2,25E-02	2,11E-10	1,05E-05
40A	5,57E-01	5,31E-02	5,28E-03	4,31E-01	8,77E-04	4,89E-01	9,89E-03	3,84E-03	1,04E+01	4,25E-01	3,34E-02	2,67E+00	5,37E-03	2,64E+00	7,91E-02	3,07E-02	1,06E-09	8,42E-06
41A	1,05E-01	5,70E-02	9,66E-03	3,44E-01	7,00E-04	2,83E-01	7,46E-03	3,47E-03	1,95E+00	4,55E-01	6,11E-02	2,13E+00	4,28E-03	1,53E+00	5,96E-02	2,77E-02	1,94E-09	6,72E-06
42A	2,90E-01	5,04E-02	9,22E-04	2,55E-01	5,20E-04	2,73E-01	7,89E-03	4,55E-03	5,41E+00	4,03E-01	5,83E-03	1,59E+00	3,18E-03	1,48E+00	6,31E-02	3,64E-02	1,85E-10	4,99E-06
43A	5,30E-02	4,48E-02	5,30E-03	2,62E-02	5,33E-05	9,26E-02	2,58E-03	1,65E-03	9,88E-01	3,58E-01	3,35E-02	1,63E-01	3,26E-04	5,01E-01	2,06E-02	1,32E-02	1,06E-09	5,12E-07
44A	9,25E-02	3,98E-02	9,56E-03	2,59E-02	5,27E-05	6,92E-02	4,67E-03	2,94E-03	1,72E+00	3,18E-01	6,04E-02	1,61E-01	3,23E-04	3,74E-01	3,73E-02	2,35E-02	1,92E-09	5,06E-07
45A	6,86E-01	5,32E-02	1,58E-03	8,31E-02	1,69E-04	4,11E-01	1,05E-02	4,06E-03	1,28E+01	4,25E-01	9,95E-03	5,16E-01	1,03E-03	2,22E+00	8,36E-02	3,24E-02	3,17E-10	1,62E-06
46A	4,43E-01	7,56E-02	6,74E-03	4,08E-01	8,30E-04	6,67E-01	1,57E-02	6,37E-03	8,27E+00	6,04E-01	4,26E-02	2,53E+00	5,08E-03	3,60E+00	1,25E-01	5,09E-02	1,35E-09	7,97E-06
47A	3,03E-01	3,43E-02	5,22E-03	2,58E-02	5,25E-05	1,79E-01	1,94E-03	1,48E-03	5,64E+00	2,74E-01	3,30E-02	1,60E-01	3,21E-04	9,67E-01	1,55E-02	1,18E-02	1,05E-09	5,04E-07
48A	5,68E-02	4,82E-02	5,28E-03	2,61E-02	5,32E-05	6,76E-02	5,11E-03	2,12E-03	1,06E+00	3,85E-01	3,34E-02	1,62E-01	3,25E-04	3,65E-01	4,08E-02	1,69E-02	1,06E-09	5,11E-07

49A	2,71E-02	3,61E-02	5,26E-03	2,60E-02	5,29E-05	2,07E-02	1,07E-03	3,83E-04	5,05E-01	2,89E-01	3,32E-02	1,61E-01	3,24E-04	1,12E-01	8,53E-03	3,06E-03	1,06E-09	5,08E-07
50A	1,13E-01	3,23E-02	5,28E-03	2,61E-02	5,32E-05	5,09E-02	2,75E-03	4,88E-03	2,10E+00	2,58E-01	3,34E-02	1,62E-01	3,25E-04	2,75E-01	2,19E-02	3,90E-02	1,06E-09	5,11E-07
51A	6,06E-02	9,07E-02	3,44E-03	3,77E-01	7,67E-04	1,64E-01	2,48E-02	1,30E-03	1,13E+00	7,25E-01	2,17E-02	2,34E+00	4,69E-03	8,87E-01	1,98E-01	1,04E-02	6,91E-10	7,36E-06
52A	5,87E-02	8,85E-02	2,02E-02	5,54E-01	1,13E-03	2,21E-01	8,78E-03	4,41E-03	1,09E+00	7,07E-01	1,27E-01	3,44E+00	6,90E-03	1,20E+00	7,01E-02	3,53E-02	4,05E-09	1,08E-05
53A	2,67E-02	5,73E-02	7,78E-03	1,96E-01	3,98E-04	1,03E-01	1,24E-02	2,57E-03	4,98E-01	4,58E-01	4,91E-02	1,21E+00	2,44E-03	5,57E-01	9,92E-02	2,05E-02	1,56E-09	3,82E-06
54A	7,28E-02	2,95E-02	3,78E-03	3,58E-01	7,29E-04	9,54E-02	5,58E-03	2,97E-03	1,36E+00	2,36E-01	2,39E-02	2,22E+00	4,46E-03	5,16E-01	4,46E-02	2,38E-02	7,59E-10	7,00E-06
55A	5,65E-01	4,27E-02	1,53E-02	3,68E-01	7,48E-04	3,07E-01	5,67E-03	3,72E-03	1,05E+01	3,41E-01	9,64E-02	2,28E+00	4,58E-03	1,66E+00	4,53E-02	2,97E-02	3,07E-09	7,18E-06
56A	1,10E-01	2,79E-02	5,21E-03	4,38E-01	8,92E-04	1,05E-01	2,07E-03	2,08E-03	2,06E+00	2,23E-01	3,29E-02	2,72E+00	5,46E-03	5,66E-01	1,65E-02	1,66E-02	1,05E-09	8,56E-06
57A	1,24E-01	6,03E-02	2,14E-02	5,12E-01	1,04E-03	1,12E-01	1,26E-02	2,96E-03	2,31E+00	4,82E-01	1,35E-01	3,18E+00	6,37E-03	6,04E-01	1,01E-01	2,37E-02	4,30E-09	1,00E-05
58A	3,31E-02	3,92E-02	1,58E-02	3,32E-01	6,77E-04	1,15E-01	4,90E-03	3,01E-03	6,16E-01	3,14E-01	9,95E-02	2,06E+00	4,14E-03	6,22E-01	3,92E-02	2,41E-02	3,17E-09	6,49E-06
59A	1,44E-01	4,80E-02	4,01E-02	2,06E-01	4,20E-04	2,21E-01	5,17E-03	5,30E-03	2,69E+00	3,83E-01	2,53E-01	1,28E+00	2,57E-03	1,19E+00	4,13E-02	4,24E-02	8,07E-09	4,03E-06
60A	8,03E-02	5,33E-02	6,93E-03	2,59E-01	5,27E-04	4,60E-02	2,49E-03	1,34E-03	1,50E+00	4,26E-01	4,38E-02	1,61E+00	3,22E-03	2,49E-01	1,99E-02	1,07E-02	1,39E-09	5,06E-06
61A	3,97E-02	7,18E-02	2,02E-02	3,34E-01	6,80E-04	8,39E-02	5,79E-03	1,89E-03	7,40E-01	5,74E-01	1,28E-01	2,07E+00	4,16E-03	4,54E-01	4,63E-02	1,51E-02	4,06E-09	6,53E-06
62A	9,70E-02	6,57E-02	1,18E-03	3,78E-01	7,69E-04	1,34E-01	6,57E-03	2,61E-03	1,81E+00	5,25E-01	7,48E-03	2,34E+00	4,70E-03	7,23E-01	5,25E-02	2,09E-02	2,38E-10	7,38E-06
63A	8,71E-02	5,04E-02	2,10E-03	7,10E-01	1,44E-03	1,55E-01	5,57E-03	2,94E-03	1,62E+00	4,03E-01	1,33E-02	4,41E+00	8,84E-03	8,38E-01	4,45E-02	2,35E-02	4,23E-10	1,39E-05
64A	3,71E-02	4,76E-02	5,25E-03	2,99E-01	6,08E-04	6,26E-02	3,87E-03	1,95E-03	6,91E-01	3,80E-01	3,32E-02	1,85E+00	3,72E-03	3,38E-01	3,09E-02	1,56E-02	1,06E-09	5,84E-06
65A	3,31E-02	4,30E-02	4,47E-03	4,16E-01	8,47E-04	7,94E-02	8,14E-03	2,58E-03	6,17E-01	3,44E-01	2,82E-02	2,58E+00	5,18E-03	4,29E-01	6,50E-02	2,06E-02	8,98E-10	8,13E-06
66A	8,17E-02	6,88E-02	6,65E-03	3,97E-01	8,09E-04	2,75E-01	1,09E-02	4,50E-03	1,52E+00	5,50E-01	4,20E-02	2,47E+00	4,95E-03	1,49E+00	8,70E-02	3,60E-02	1,34E-09	7,76E-06
67A	1,36E-01	4,43E-02	5,20E-03	2,52E-01	5,13E-04	1,89E-01	4,16E-03	2,02E-03	2,53E+00	3,54E-01	3,29E-02	1,57E+00	3,14E-03	1,02E+00	3,32E-02	1,62E-02	1,05E-09	4,93E-06
68A	4,36E-01	1,05E-01	1,85E-02	1,03E+00	2,10E-03	3,16E-01	1,53E-02	1,17E-02	8,12E+00	8,38E-01	1,17E-01	6,40E+00	1,28E-02	1,71E+00	1,23E-01	9,38E-02	3,73E-09	2,01E-05
69A	9,47E-02	3,92E-02	6,04E-03	5,30E-01	1,08E-03	1,80E-01	6,18E-03	3,96E-03	1,77E+00	3,13E-01	3,82E-02	3,29E+00	6,60E-03	9,71E-01	4,94E-02	3,17E-02	1,21E-09	1,04E-05
70A	4,02E-02	6,45E-02	4,49E-03	4,63E-01	9,42E-04	1,31E-01	5,17E-03	2,98E-03	7,49E-01	5,16E-01	2,84E-02	2,87E+00	5,76E-03	7,07E-01	4,13E-02	2,38E-02	9,03E-10	9,04E-06
71A	3,12E-02	4,84E-02	1,97E-03	6,80E-01	1,38E-03	1,18E-01	8,18E-03	3,69E-03	5,82E-01	3,86E-01	1,24E-02	4,22E+00	8,47E-03	6,37E-01	6,54E-02	2,95E-02	3,96E-10	1,33E-05
72A	6,43E-02	8,53E-02	2,65E-02	4,18E-01	8,51E-04	3,08E-01	1,97E-02	6,59E-03	1,20E+00	6,81E-01	1,68E-01	2,60E+00	5,21E-03	1,67E+00	1,57E-01	5,27E-02	5,33E-09	8,17E-06
73A	1,66E-02	6,04E-02	9,62E-03	1,24E+00	2,53E-03	7,77E-02	1,14E-02	3,44E-03	3,09E-01	4,83E-01	6,08E-02	7,70E+00	1,55E-02	4,20E-01	9,14E-02	2,75E-02	1,93E-09	2,42E-05
74A	1,11E-01	5,04E-02	0,00E+00	6,12E-01	1,24E-03	1,65E-01	4,21E-03	3,28E-03	2,08E+00	4,03E-01	0,00E+00	3,80E+00	7,62E-03	8,95E-01	3,37E-02	2,62E-02	0,00E+00	1,20E-05
75A	3,28E-02	2,10E-02	5,22E-03	2,66E-01	5,41E-04	2,14E-02	1,60E-03	7,99E-04	6,11E-01	1,68E-01	3,30E-02	1,65E+00	3,31E-03	1,16E-01	1,27E-02	6,39E-03	1,05E-09	5,20E-06
76A	6,30E-02	2,96E-02	5,22E-03	3,38E-01	6,89E-04	5,94E-02	3,69E-03	1,71E-03	1,17E+00	2,36E-01	3,30E-02	2,10E+00	4,21E-03	3,21E-01	2,95E-02	1,37E-02	1,05E-09	6,61E-06
77A	5,48E-02	3,72E-02	5,26E-03	4,73E-01	9,63E-04	1,27E-01	5,22E-03	1,07E-02	1,02E+00	2,97E-01	3,32E-02	2,94E+00	5,89E-03	6,87E-01	4,17E-02	8,56E-02	1,06E-09	9,25E-06
78A	1,30E-02	2,47E-02	5,25E-03	2,83E-01	5,76E-04	3,81E-02	1,62E-03	1,30E-03	2,43E-01	1,97E-01	3,32E-02	1,76E+00	3,52E-03	2,06E-01	1,30E-02	1,04E-02	1,06E-09	5,53E-06
79A	2,95E-02	3,79E-02	5,25E-03	3,27E-01	6,66E-04	6,14E-02	5,67E-03	2,31E-03	5,50E-01	3,02E-01	3,32E-02	2,03E+00	4,08E-03	3,32E-01	4,53E-02	1,85E-02	1,06E-09	6,39E-06
80A	1,83E-02	4,32E-02	2,51E-03	5,51E-01	1,12E-03	9,01E-02	5,71E-03	4,63E-03	3,42E-01	3,46E-01	1,58E-02	3,42E+00	6,86E-03	4,87E-01	4,56E-02	3,70E-02	5,04E-10	1,08E-05
81A	4,08E-02	5,45E-02	1,85E-02	9,50E-01	1,93E-03	3,11E-01	1,15E-02	5,71E-03	7,60E-01	4,36E-01	1,17E-01	5,90E+00	1,18E-02	1,68E+00	9,21E-02	4,56E-02	3,72E-09	1,86E-05
82A	3,60E-02	3,75E-02	2,66E-04	3,28E-01	6,68E-04	8,12E-02	6,14E-03	2,44E-03	6,71E-01	3,00E-01	1,68E-03	2,04E+00	4,09E-03	4,39E-01	4,91E-02	1,95E-02	5,34E-11	6,42E-06

83A	1,98E-01	7,51E-02	1,70E-02	6,52E-01	1,33E-03	2,60E-01	9,31E-03	5,38E-03	3,69E+00	6,00E-01	1,07E-01	4,05E+00	8,12E-03	1,41E+00	7,44E-02	4,30E-02	3,42E-09	1,27E-05
84A	1,11E-01	5,52E-02	5,20E-03	4,14E-01	8,43E-04	1,24E-01	2,78E-03	2,23E-03	2,07E+00	4,41E-01	3,28E-02	2,57E+00	5,16E-03	6,70E-01	2,22E-02	1,78E-02	1,04E-09	8,09E-06
85A	2,93E-02	5,34E-02	5,11E-03	4,36E-01	8,87E-04	1,29E-01	1,71E-02	2,22E-03	5,46E-01	4,27E-01	3,23E-02	2,71E+00	5,43E-03	7,00E-01	1,37E-01	1,77E-02	1,03E-09	8,52E-06
86A	3,37E-02	3,23E-02	5,23E-03	3,59E-01	7,31E-04	5,14E-02	3,17E-03	2,00E-03	6,28E-01	2,58E-01	3,30E-02	2,23E+00	4,47E-03	2,78E-01	2,53E-02	1,60E-02	1,05E-09	7,02E-06
87A	9,76E-03	9,81E-02	1,21E-02	6,45E-01	1,31E-03	3,39E-02	4,53E-03	1,20E-03	1,82E-01	7,84E-01	7,61E-02	4,01E+00	8,04E-03	1,83E-01	3,62E-02	9,61E-03	2,42E-09	1,26E-05
88A	3,03E-02	4,94E-02	2,38E-03	5,54E-01	1,13E-03	1,15E-01	7,94E-03	6,71E-03	5,65E-01	3,95E-01	1,50E-02	3,44E+00	6,90E-03	6,23E-01	6,34E-02	5,36E-02	4,78E-10	1,08E-05
89A	2,42E-02	4,39E-02	1,45E-03	4,62E-01	9,39E-04	4,96E-02	3,42E-03	1,17E-03	4,51E-01	3,51E-01	9,16E-03	2,87E+00	5,75E-03	2,68E-01	2,74E-02	9,32E-03	2,91E-10	9,02E-06
90A	1,51E-02	4,11E-02	3,96E-03	5,25E-01	1,07E-03	1,01E-01	4,02E-03	7,03E-03	2,82E-01	3,29E-01	2,50E-02	3,26E+00	6,54E-03	5,45E-01	3,21E-02	5,62E-02	7,97E-10	1,03E-05
91A	3,53E-02	3,72E-02	5,24E-03	3,99E-01	8,13E-04	4,32E-02	2,40E-03	1,14E-03	6,58E-01	2,97E-01	3,31E-02	2,48E+00	4,97E-03	2,34E-01	1,92E-02	9,12E-03	1,05E-09	7,80E-06
92A	4,23E-02	5,37E-02	1,19E-03	3,16E-01	6,42E-04	7,66E-02	7,03E-03	1,07E-03	7,89E-01	4,29E-01	7,49E-03	1,96E+00	3,93E-03	4,14E-01	5,62E-02	8,56E-03	2,38E-10	6,17E-06
93A	1,96E-02	3,96E-02	0,00E+00	1,19E+00	2,42E-03	5,74E-02	5,40E-03	3,07E-03	3,65E-01	3,17E-01	0,00E+00	7,37E+00	1,48E-02	3,10E-01	4,31E-02	2,46E-02	0,00E+00	2,32E-05
94A	2,17E-02	5,26E-02	1,43E-03	8,69E-01	1,77E-03	7,73E-02	1,66E-02	1,57E-03	4,04E-01	4,20E-01	9,06E-03	5,39E+00	1,08E-02	4,18E-01	1,33E-01	1,26E-02	2,88E-10	1,70E-05
95A	1,50E-02	4,44E-02	5,22E-04	1,57E+00	3,19E-03	7,26E-02	1,83E-02	2,59E-03	2,79E-01	3,55E-01	3,30E-03	9,74E+00	1,95E-02	3,92E-01	1,46E-01	2,07E-02	1,05E-10	3,07E-05
96A	9,02E-03	3,66E-02	5,24E-03	9,31E-01	1,90E-03	3,94E-02	1,03E-02	2,01E-03	1,68E-01	2,92E-01	3,31E-02	5,78E+00	1,16E-02	2,13E-01	8,26E-02	1,61E-02	1,05E-09	1,82E-05
97A	1,65E-02	6,42E-02	9,70E-03	1,08E+00	2,21E-03	1,53E-01	2,15E-02	3,38E-03	3,08E-01	5,13E-01	6,13E-02	6,73E+00	1,35E-02	8,25E-01	1,72E-01	2,70E-02	1,95E-09	2,12E-05
98A	1,74E-02	9,45E-02	2,62E-02	1,13E+00	2,30E-03	5,08E-02	1,36E-02	2,20E-03	3,25E-01	7,55E-01	1,65E-01	7,00E+00	1,40E-02	2,74E-01	1,09E-01	1,76E-02	5,26E-09	2,20E-05

Sem Risco
 $1 > HI_{nc} \geq 0,1$ ou $1E-4 > HI_c \geq 1E-5$
 Risco

Contribuição das vias de exposição para os potenciais Riscos não carcinogênicos

As vias de exposição que contribuíram para o potencial risco à saúde da população foram, a dérmica (Hg com 98,99%, Cr (VI) com 97,28% e Cr (III) com 97,07) e a oral (Fe, Cu e Zn com 67,64%) (Figure S2). A distribuição espacial da contribuição, oral e dérmica, mostra que nas áreas centrais do município essas duas vias contribuem para potencial risco, enquanto nas áreas de aterro é a via dérmica (Figura 5).

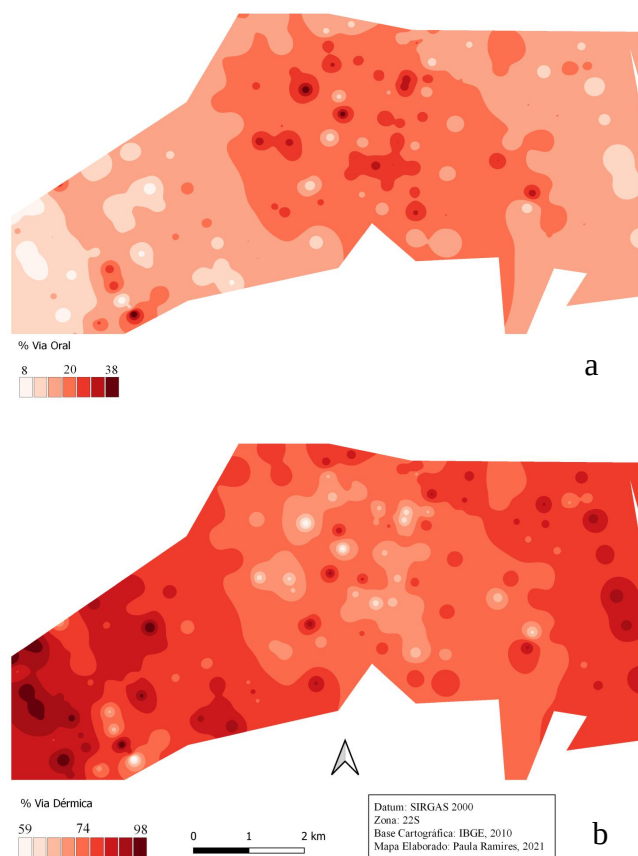
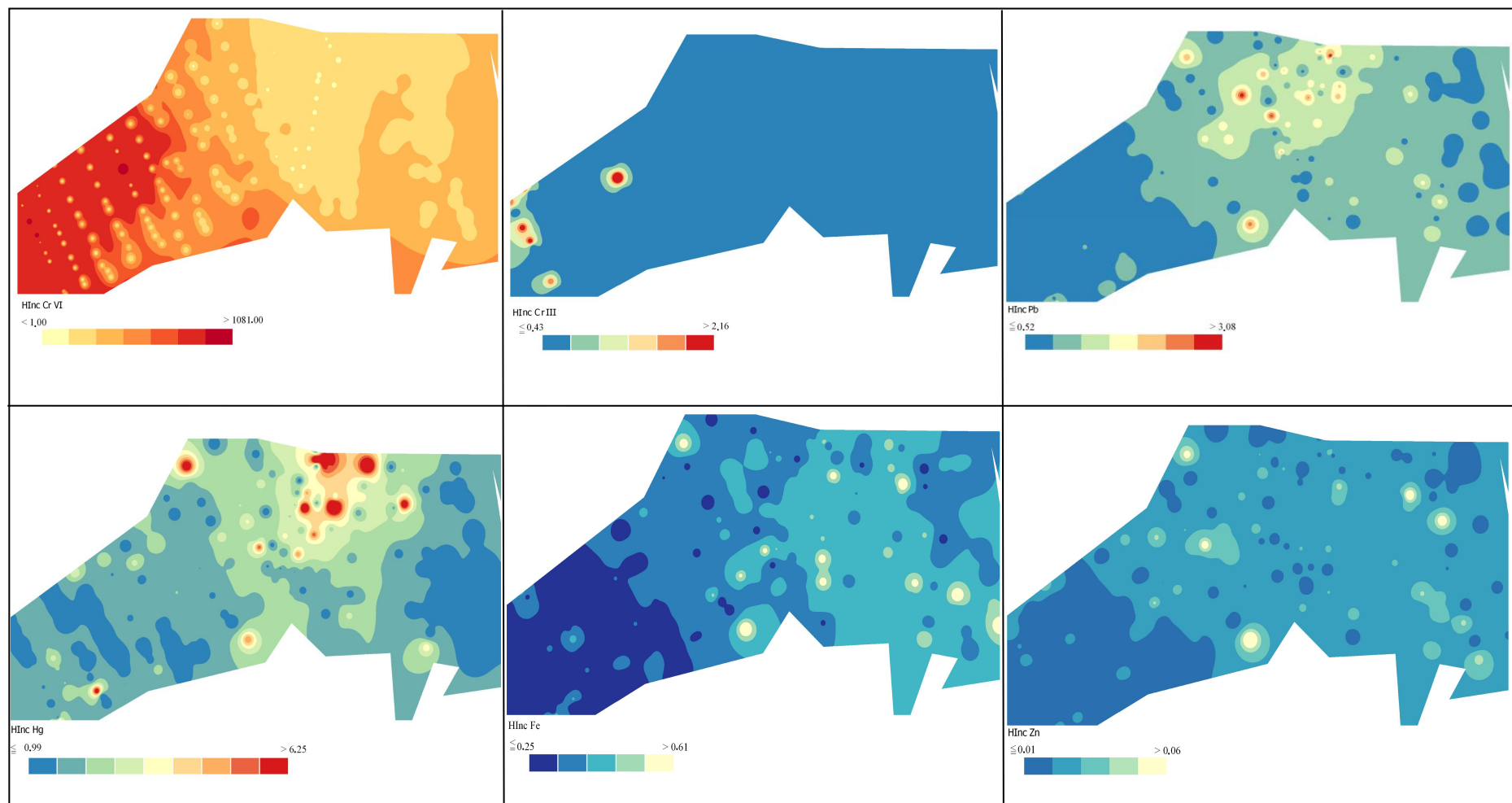


Figura 5 - Distribuição espacial da contribuição das vias de exposição oral (a) e dérmica (b) para o potencial risco não-carcinogênico.

Distribuição espacial dos HIs

A distribuição espacial mostrou as áreas onde há risco não carcinogênico para a saúde das crianças (Figura 6). Os metais e metaloides Hg, Pb e Cr (VI) estão distribuídos espacialmente de forma heterogênea, porém sem diferença entre os solos originais e de aterro. No caso do Cr (III), as áreas com risco mais elevado estão em solos originais. A distribuição do risco carcinogênico mostrou risco para o Cr (VI) em algumas áreas de aterro e aceitável nas áreas originais e de aterros.



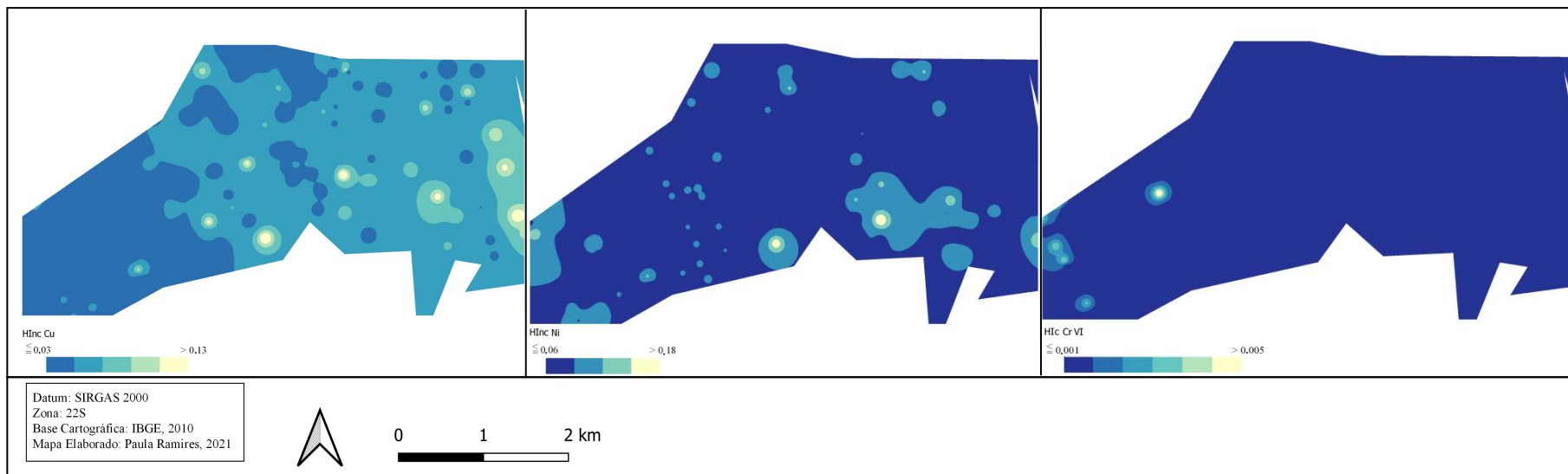


Figura 6 - Distribuição espacial dos HIs não carcinogênico em crianças e HI carcinogênico do Cr (VI) em aadultos.

A análise de correlação entre as distâncias do ponto de coleta de solo e as fontes potencialmente poluidoras (Tabela 4) e os riscos mostrou uma correlação negativa significativa para alguns metais (principalmente Fe, Hg, Pb e Zn) quando consideradas algumas fontes atuais de contaminação (Yacht Club, Porto Velho, Porto Novo e refinaria de petróleo) (Tabela S4). Por outro lado, a proximidade com os cemitérios e a fábrica têxtil desativada não teve associação com aumento de risco para os metais analisados.

Tabela 4 - Distância (km) entre as fontes de poluição e potencial de risco à saúde humana

Amostr s	Solos	Refinaria de Petróleo	Porto Novo	Porto Velho	Yacht Club	Cemitério 1	Cemitério 2	Indústria têxtil
1	Aterro 6	4,31	5,27	4,35	3,29	2,47	2,46	2,52
2	Original	4,25	5,22	4,34	3,32	2,43	2,41	2,46
3	Original	4,16	5,15	4,34	3,38	2,38	2,34	2,40
4	Original	4,08	5,08	4,34	3,43	2,33	2,28	2,33
5	Original	4,06	5,05	4,35	3,47	2,32	2,27	2,32
6	Original	4,01	5,01	4,36	3,51	2,31	2,24	2,28
7	Original	3,97	4,98	4,37	3,56	2,30	2,23	2,27
8	Original	3,91	4,93	4,40	3,65	2,30	2,21	2,25
9	Original	3,87	4,89	4,43	3,73	2,32	2,22	2,25
10	Original	3,86	4,88	4,43	3,75	2,32	2,22	2,25
11	Aterro 6	4,15	5,10	4,14	3,06	2,30	2,30	2,36
12	Original	4,08	5,03	4,09	3,05	2,23	2,23	2,28
13	Original	4,05	5,01	4,12	3,10	2,22	2,20	2,26
14	Original	3,93	4,91	4,09	3,14	2,13	2,10	2,16
15	Original	3,87	4,85	4,11	3,21	2,10	2,06	2,11
16	Original	3,82	4,81	4,10	3,24	2,08	2,02	2,07
17	Original	3,78	4,78	4,12	3,30	2,07	2,01	2,05
18	Original	3,72	4,73	4,14	3,38	2,06	1,98	2,02
19	Original	3,69	4,70	4,17	3,44	2,07	1,98	2,02
20	Original	3,63	4,64	4,18	3,51	2,06	1,96	1,99
21	Original	3,62	4,64	4,19	3,54	2,08	1,97	2,00
22	Aterro 6	3,90	4,83	3,82	2,75	2,03	2,05	2,11
23	Original	3,79	4,74	3,81	2,80	1,94	1,94	1,99
24	Original	3,69	4,65	3,81	2,88	1,87	1,84	1,90
25	Original	3,59	4,57	3,81	2,95	1,81	1,77	1,82
26	Original	3,55	4,54	3,82	3,00	1,79	1,74	1,79
27	Original	3,44	4,44	3,81	3,06	1,74	1,66	1,71
28	Original	3,42	4,42	3,87	3,18	1,77	1,69	1,73
29	Original	3,37	4,38	3,90	3,26	1,79	1,68	1,72
30	Original	3,32	4,33	3,89	3,28	1,77	1,66	1,69
31	Original	3,30	4,31	3,90	3,33	1,78	1,66	1,69
32	Aterro 6	3,61	4,52	3,47	2,40	1,73	1,77	1,83
33	Original	3,47	4,41	3,44	2,46	1,60	1,62	1,68
34	Original	3,37	4,32	3,45	2,54	1,52	1,52	1,58
35	Original	3,27	4,24	3,46	2,63	1,46	1,43	1,48
36	Original	3,23	4,20	3,47	2,68	1,44	1,40	1,45
37	Original	3,14	4,13	3,49	2,79	1,41	1,35	1,39
38	Original	3,09	4,08	3,50	2,84	1,40	1,32	1,36
39	Original	3,03	4,03	3,53	2,94	1,41	1,31	1,35
40	Original	3,02	4,04	3,59	3,04	1,47	1,36	1,39
41	Original	3,02	4,03	3,59	3,04	1,47	1,36	1,39
42	Aterro 6	3,30	4,19	3,10	2,06	1,42	1,48	1,55
43	Original	3,19	4,10	3,08	2,12	1,31	1,35	1,42
44	Original	3,08	4,01	3,10	2,22	1,21	1,23	1,29
45	Original	2,98	3,93	3,11	2,32	1,13	1,13	1,18
46	Original	2,92	3,89	3,12	2,38	1,10	1,08	1,13
47	Original	2,83	3,80	3,15	2,50	1,07	1,01	1,06

48	Original	2,78	3,77	3,17	2,57	1,07	0,99	1,03
49	Original	2,74	3,74	3,19	2,64	1,07	0,98	1,02
50	Original	2,70	3,70	3,21	2,71	1,09	0,98	1,01
51	Original	2,63	3,64	3,22	2,76	1,09	0,96	0,99
52	Aterro 6	3,11	3,97	2,82	1,78	1,25	1,34	1,40
53	Original	2,96	3,85	2,79	1,86	1,09	1,16	1,23
54	Original	2,84	3,75	2,79	1,96	0,96	1,01	1,08
55	Original	2,75	3,68	2,80	2,04	0,88	0,91	0,97
56	Original	2,65	3,60	2,81	2,14	0,80	0,80	0,86
57	Original	2,60	3,56	2,83	2,20	0,78	0,75	0,81
58	Original	2,55	3,52	2,85	2,27	0,76	0,71	0,76
59	Original	2,45	3,44	2,89	2,42	0,77	0,67	0,71
60	Original	2,43	3,43	3,01	2,62	0,89	0,75	0,78
61	Aterro 5	2,37	3,38	3,07	2,76	0,98	0,82	0,83
62	Aterro 6	3,06	3,86	2,57	1,45	1,28	1,41	1,47
63	Aterro 6	2,94	3,76	2,54	1,50	1,14	1,26	1,33
64	Original	2,78	3,62	2,48	1,54	0,95	1,08	1,14
65	Original	2,59	3,51	2,62	1,91	0,71	0,76	0,83
66	Original	2,48	3,39	2,51	1,84	0,60	0,67	0,73
67	Original	2,42	3,34	2,52	1,91	0,54	0,59	0,65
68	Original	2,42	3,44	3,29	3,05	1,24	1,06	1,06
69	Original	2,20	3,17	2,58	2,18	0,46	0,37	0,42
70	Original	2,17	3,16	2,68	2,34	0,56	0,42	0,45
71	Original	2,13	3,13	2,71	2,42	0,61	0,45	0,47
72	Aterro 5	2,10	3,10	2,75	2,49	0,67	0,50	0,50
73	Aterro 6	2,88	3,62	2,23	1,08	1,24	1,41	1,46
74	Aterro 6	2,72	3,49	2,18	1,16	1,05	1,21	1,26
75	Original	2,51	3,32	2,15	1,32	0,78	0,94	1,00
76	Original	2,37	3,21	2,15	1,45	0,59	0,75	0,81
77	Original	2,22	3,09	2,16	1,59	0,41	0,56	0,62
78	Original	2,24	3,07	2,02	1,40	0,53	0,71	0,76
79	Original	2,01	2,93	2,22	1,85	0,13	0,23	0,29
80	Original	1,95	2,89	2,28	1,99	0,16	0,11	0,17
81	Original	1,85	2,80	2,26	2,04	0,19	0,01	0,06
82	Original	1,74	2,71	2,26	2,13	0,30	0,14	0,08
83	Aterro 5	1,56	2,56	2,31	2,33	0,55	0,40	0,34
84	Aterro 6	2,88	3,53	1,96	0,67	1,46	1,65	1,69
85	Aterro 6	2,71	3,40	1,94	0,82	1,23	1,41	1,46
86	Aterro 6	2,51	3,23	1,85	0,90	1,04	1,23	1,27
87	Original	2,31	3,06	1,81	1,07	0,82	1,01	1,04
88	Original	2,12	2,90	1,77	1,22	0,63	0,82	0,86
89	Original	1,99	2,80	1,79	1,37	0,48	0,67	0,70
90	Original	1,91	2,75	1,83	1,48	0,38	0,57	0,59
91	Original	1,75	2,63	1,88	1,68	0,24	0,40	0,41
92	Aterro 4	1,67	2,57	1,92	1,79	0,24	0,35	0,34
93	Aterro 4	1,54	2,48	1,97	1,95	0,34	0,34	0,30
94	Aterro 6	2,80	3,35	1,65	0,28	1,64	1,83	1,87
95	Aterro 6	2,56	3,15	1,55	0,47	1,39	1,58	1,61
96	Original	2,32	2,95	1,48	0,70	1,15	1,34	1,37
97	Original	2,13	2,79	1,43	0,88	0,99	1,18	1,20
98	Original	1,96	2,65	1,42	1,07	0,85	1,03	1,04
99	Original	1,80	2,53	1,44	1,24	0,74	0,91	0,92
100	Original	1,69	2,45	1,47	1,36	0,67	0,83	0,83
101	Aterro 4	1,50	2,32	1,54	1,59	0,60	0,72	0,71
102	Aterro 4	1,36	2,21	1,60	1,75	0,62	0,70	0,67
103	Aterro 4	1,20	2,10	1,71	1,97	0,70	0,72	0,67
104	Aterro 2	2,53	2,97	1,20	0,33	1,70	1,89	1,91
105	Aterro 2	2,40	2,88	1,16	0,44	1,58	1,76	1,78
106	Aterro 2	2,29	2,79	1,14	0,55	1,45	1,64	1,66
107	Original	2,12	2,67	1,13	0,73	1,29	1,47	1,48
108	Original	1,98	2,57	1,15	0,89	1,14	1,32	1,33
109	Original	1,86	2,49	1,18	1,02	1,03	1,20	1,21
110	Original	1,73	2,40	1,24	1,19	0,91	1,07	1,07
111	Original	1,58	2,31	1,34	1,38	0,79	0,93	0,92
112	Aterro 4	1,40	2,19	1,45	1,61	0,72	0,83	0,81
113	Aterro 2	2,40	2,77	0,94	0,57	1,80	1,98	1,99
114	Aterro 2	2,33	2,73	0,94	0,58	1,70	1,89	1,90
115	Aterro 2	2,11	2,60	0,98	0,73	1,43	1,61	1,62
116	Aterro 2	2,08	2,55	0,91	0,76	1,47	1,65	1,65
117	Original	2,01	2,49	0,90	0,83	1,42	1,59	1,60
118	Original	1,85	2,37	0,92	0,99	1,29	1,46	1,46

119	Original	1,63	2,21	0,98	1,21	1,15	1,30	1,29
120	Original	2,34	2,68	0,82	0,68	1,85	2,03	2,04
121	Original	1,88	2,30	0,70	1,00	1,52	1,68	1,68
122	Original	1,79	2,25	0,77	1,07	1,40	1,56	1,55
123	Original	1,69	2,21	0,86	1,14	1,28	1,43	1,43
124	Original	1,52	2,19	1,17	1,36	0,96	1,10	1,09
125	Aterro 4	1,42	2,16	1,30	1,51	0,84	0,96	0,95
126	Aterro 4	1,36	2,17	1,46	1,65	0,72	0,82	0,79
127	Aterro 2	2,09	2,35	0,48	1,03	1,90	2,06	2,06
128	Aterro 2	1,99	2,28	0,46	1,06	1,82	1,97	1,97
129	Aterro 2	1,93	2,24	0,47	1,09	1,76	1,92	1,91
130	Aterro 2	1,72	2,16	0,67	1,15	1,47	1,62	1,61
131	Aterro 2	1,60	2,10	0,79	1,24	1,33	1,48	1,47
132	Aterro 2	1,43	2,03	0,99	1,41	1,15	1,27	1,26
133	Aterro 4	1,28	2,00	1,22	1,60	0,97	1,07	1,05
134	Aterro 4	1,20	2,00	1,41	1,76	0,86	0,93	0,90
135	Aterro 4	1,14	2,02	1,62	1,94	0,78	0,82	0,77
136	Aterro 2	1,95	2,20	0,35	1,17	1,88	2,04	2,03
137	Aterro 2	1,91	2,16	0,35	1,19	1,85	2,00	1,99
138	Aterro 1	1,87	2,12	0,32	1,23	1,85	2,00	1,99
139	Original	1,63	2,03	0,59	1,28	1,53	1,67	1,66
140	Original	1,57	2,00	0,65	1,31	1,47	1,61	1,59
141	Original	1,42	1,93	0,81	1,43	1,34	1,46	1,44
142	Original	1,31	1,88	0,95	1,53	1,24	1,35	1,33
143	Original	1,19	1,85	1,12	1,66	1,12	1,22	1,19
144	Aterro 4	1,08	1,85	1,33	1,82	1,01	1,08	1,04
145	Aterro 4	1,02	1,89	1,54	1,97	0,92	0,95	0,90
146	Aterro 4	0,99	1,92	1,74	2,15	0,89	0,88	0,83
147	Original	1,69	1,94	0,31	1,39	1,81	1,95	1,93
148	Original	1,55	1,86	0,46	1,44	1,68	1,81	1,79
149	Original	1,45	1,81	0,57	1,49	1,60	1,72	1,70
150	Original	1,25	1,72	0,81	1,62	1,44	1,54	1,51
151	Original	1,06	1,70	1,09	1,78	1,25	1,33	1,30
152	Aterro 4	0,91	1,66	1,29	1,94	1,19	1,24	1,20
153	Aterro 4	0,77	1,63	1,51	2,14	1,17	1,19	1,14
154	Aterro 4	0,69	1,63	1,70	2,32	1,20	1,18	1,13
155	Aterro 4	0,67	1,67	1,91	2,51	1,25	1,20	1,14
156	Aterro 1	1,78	1,82	0,15	1,65	2,18	2,30	2,29
157	Aterro 1	1,57	1,68	0,30	1,68	2,01	2,13	2,10
158	Original	1,46	1,63	0,41	1,70	1,92	2,03	2,01
159	Original	1,30	1,54	0,57	1,76	1,80	1,90	1,87
160	Original	1,07	1,44	0,82	1,88	1,66	1,74	1,71
161	Original	0,86	1,39	1,06	2,01	1,54	1,60	1,56
162	Aterro 4	0,66	1,36	1,30	2,17	1,47	1,50	1,46
163	Aterro 4	0,55	1,34	1,45	2,29	1,47	1,48	1,43
164	Aterro 4	0,42	1,36	1,69	2,48	1,47	1,45	1,40
165	Aterro 4	0,40	1,42	1,90	2,66	1,51	1,47	1,41
166	Aterro 3	1,76	1,65	0,41	1,91	2,38	2,50	2,48
167	Aterro 3	1,53	1,45	0,53	2,00	2,27	2,37	2,35
168	Aterro 3	1,33	1,28	0,68	2,09	2,18	2,27	2,24
169	Aterro 3	2,05	1,86	0,51	1,93	2,61	2,73	2,71
170	Aterro 4	0,85	0,91	1,13	2,39	2,07	2,12	2,08
171	Aterro 4	0,68	0,94	1,23	2,40	1,95	1,99	1,94
172	Aterro 3	1,74	1,56	0,55	2,05	2,47	2,58	2,56
173	Aterro 3	1,38	1,23	0,74	2,19	2,31	2,40	2,37
174	Aterro 3	1,26	1,04	0,92	2,35	2,35	2,42	2,39
175	Aterro 3	0,98	0,67	1,28	2,65	2,39	2,43	2,39
176	Aterro 3	0,80	0,60	1,40	2,70	2,31	2,34	2,29
177	Aterro 4	0,53	0,57	1,63	2,84	2,23	2,24	2,19
178	Aterro 4	0,41	0,63	1,74	2,90	2,19	2,19	2,13
179	Aterro 3	1,86	1,53	0,77	2,27	2,72	2,82	2,79
180	Aterro 3	1,60	1,25	0,87	2,37	2,60	2,69	2,66
181	Aterro 3	1,43	1,08	0,96	2,44	2,54	2,62	2,58
182	Aterro 3	1,26	0,82	1,18	2,63	2,56	2,62	2,58
183	Aterro 3	1,08	0,52	1,45	2,85	2,59	2,63	2,58
184	Aterro 3	0,91	0,39	1,57	2,92	2,53	2,55	2,50
185	Aterro 3	0,69	0,36	1,77	3,03	2,45	2,45	2,40
186	Aterro 4	0,60	0,43	1,91	3,12	2,43	2,42	2,37
187	Aterro 4	0,54	0,57	2,06	3,23	2,42	2,39	2,34
188	Aterro 4	0,53	0,70	2,18	3,30	2,41	2,37	2,31
189	Aterro 3	1,85	1,49	0,83	2,32	2,75	2,85	2,82

190	Aterro 3	1,70	1,20	1,08	2,58	2,82	2,90	2,87
191	Aterro 3	1,60	1,10	1,11	2,61	2,78	2,85	2,82
192	Aterro 3	0,91	0,14	1,99	3,30	2,72	2,72	2,66
193	Aterro 4	0,86	0,30	2,12	3,39	2,72	2,70	2,64
194	Aterro 4	0,99	0,47	2,35	3,61	2,87	2,84	2,78
195	Aterro 4	1,07	0,66	2,52	3,76	2,95	2,91	2,85
196	Aterro 3	1,94	1,41	1,14	2,64	3,01	3,10	3,07
197	Aterro 3	1,80	1,22	1,23	2,73	2,98	3,06	3,03
198	Aterro 3	1,68	1,04	1,32	2,83	2,96	3,03	2,99
199	Aterro 3	1,48	0,71	1,55	3,03	2,96	3,01	2,97
200	Aterro 3	1,34	0,38	1,85	3,29	3,00	3,03	2,98
201	Aterro 3	1,30	0,28	2,10	3,50	3,08	3,09	3,03
202	Aterro 3	1,30	0,39	2,33	3,69	3,14	3,14	3,08
203	Aterro 4	1,37	0,58	2,53	3,87	3,24	3,22	3,16

Discussão

Aproximadamente 25% das amostras de solos foram enquadradas como classe 4, de acordo com os valores estabelecidos na legislação ambiental vigente (CONAMA, 2009). Dentre todas as 4 classes de enquadramento de solo, apenas a Classe 4 requer gerenciamento do sítio contaminado e inclui, segundo a legislação, pelo menos uma substância química em concentração suficiente para causar risco à saúde humana. Quando consideramos os resultados obtidos a partir do modelo de ARSH, o percentual de amostras de solo com risco potencial à saúde humana é superior a 60%. Desse percentual que apresentaram potencial de risco, 51,61% enquadraram-se na classe 3 e apenas 40,32% estão na classe 4.

O uso de ARSH tem sido proposto em locais que não dispõem de legislação específica para qualidade do solo e de outros compartimentos (Antoniadis et al., 2019), mas no presente estudo revela uma importância mesmo no caso de existir legislação específica para o tema, como no Brasil. A discordância entre as amostras que apresentaram risco potencial a partir de ARSH e não enquadradas na Classe 4 da legislação mostra a fragilidade deste dispositivo legal, no que diz respeito à proteção do solo e da saúde humana. De fato, outros estudos já têm apontado limitações tanto no dispositivo legal vigente quanto na sua aplicabilidade (De Araújo-Moura e Caffaro-Filho, 2015; Reis et al., 2018) bem como ausência de inventário dos sítios contaminados no país (Da Silvas Júnior, 2020), colocando em risco a saúde de populações expostas.

Em nosso estudo o potencial de risco não carcinogênico à saúde foi identificado para o Hg, Cr (nas formas trivalente e hexavalente) e Pb e o risco carcinogênico foi identificado para o Cr (VI), sendo os cenários mais críticos para crianças, coerentes com outros estudos (Ceballos et.al. (2021); Long et.al. (2021); Soltani-Gerdefaramarzi et.al. (2021); Guo et.al. (2020) e Baltas et.al. (2020)). Ressaltamos

que a exposição crônica aos metais, em crianças, além do desenvolvimento de diversas doenças pode resultar no desenvolvimento de câncer devido à exposição ao longo da vida. Os solos originais tiveram um discreto maior percentual de amostras com risco para pelo menos um metal em relação aos solos de aterros (63,81% versus 58,16). As vias de exposição de maior contribuição para o potencial risco à saúde da população foram a dérmica e oral. O risco potencial do metais apresentou distribuição espacial heterogênea, porém, no caso do Hg e Pb, as amostras de solo original com $HI > 1$ estava localizadas próximas às regiões de aterro.

Os solos de Rio Grande têm sido alvo de estudos geoquímicos (Fragomeni et.al., 2010; Gripp, 2011; Mirlean e Gripp, 2018), experimentais (Garcia et.al., 2018; Da Silva Júnior et.al., 2018; Garcia et.al., 2017; Garcia et.al, 2016; Da Silva Júnior et.al., 2013) e mais recentemente envolvendo ARSH (Penteado et al., 2021). De maneira geral, estes estudos apontam que os solos de Rio Grande possuem concentrações de metais e metaloides suficientes para causar danos biológicos, destacando o Pb e Hg como prioritários dentro da mistura complexa. Apesar da contaminação ambiental já bem documentada, o número de estudos epidemiológicos na região ainda é incipiente (Dupont Soares et al., 2015 e Bliardi et al., 2012) e têm sido focados na poluição do ar.

A cidade de Rio Grande, como mencionado anteriormente, possui um complexo histórico de contaminação, com fontes pretéritas associadas a zonas aterradas com sedimento contaminado, resíduos sólidos urbanos e de construção civil, e fontes recentes decorrentes de atividades urbanas e industriais que remontam aos séculos 18, 19 e 20 (Quintana e Mirlean, 2019). Esta complexidade se reflete na distribuição espacial do potencial risco associado aos metais e metaloides estudados. Embora as zonas aterradas (situadas nas bordas da zona central da cidade) tenham maiores índices de risco para Hg e Pb, esta distribuição parece avançar para área de solos originais adjacentes a estes aterros. Este incremento geoquímico com potencial risco à saúde humana pode ter influência da dispersão atmosférica de contaminantes provenientes de fontes de poluição ativas ou passivas (aterros urbanos). Ambas as fontes já são bem documentadas na sua capacidade de enriquecimento geoquímico em áreas urbanas (Fragomeni et al., 2010; Gripp, 2011 e Mirlean e Gripp, 2018; Penteado et al., 2022; Lysaniuk et al., 2020; Tume et al., 2019).

A dinâmica atmosférica do município contribui para a dispersão dos contaminantes e para a ingestão involuntária de solo. Os ventos na direção sudeste

favorecem a dispersão dos contaminantes das fontes de poluição ativas e passivas (aterros urbanos) para as áreas centrais da península. Enquanto os ventos na direção nordeste favorecem a dispersão dos contaminantes presentes nos aterros para interior das áreas urbanas. O gerenciamento de áreas urbanas contaminadas requer considerar a sua complexidade ambiental. A predominância da direção dos ventos, a dispersão, a interface solo-água, o tipo de solo, ocupação humana, dentre outros fatores (Bargagli, 1998; Ribeiro et al., 2018; Mirlean e Oliveira, 2006).

Em geral as concentrações dos metais e metaloides nos solos são dependentes dos minerais constituintes das rochas, contudo as fontes antropogênicas (Li et al., 2018) também contribuem no enriquecimento geoquímicos dos solos urbanos. Os principais fatores que explicam a contaminação em solos urbanos são aspectos geológicos, contexto histórico das atividades antropogênicas, tipo de uso e ocupação em áreas urbanas e as distâncias das fontes de emissão (Penteado et al., 2022). Cidades com características similares a Rio Grande com relação ao padrão e histórico de contaminação do solo expõem a população ao potencial risco à saúde e o poder público deve se amparar em ferramentas capazes de predizer com certo grau de confiabilidade para gerenciamento destas áreas.

Embora a cidade do Rio Grande tenha a 5ª maior arrecadação do estado do Rio Grande do Sul (IBGE, 2019), os indicadores socioeconômicos e demográficos da população, sobretudo nos bairros da porção central da cidade, relevam um cenário de vulnerabilidade e desfavorecimento destas populações (De Souza e Martins, 2016). O ecossistema urbano depende da qualidade dos solos urbanos e estes têm características peculiares intrinsecamente relacionadas ao histórico de atividades antropogênicas (Li et al., 2018; Konstantinova et al., 2021).

Com relação a qualidade de solos em locais abandonados ou aterrados transformados em áreas urbanas existem exemplos bem-sucedidos e mal-sucedidos na literatura científica. Pecina et al. (2021) estudaram amostras de solo urbano de parques públicos com histórico de mineração recuperado da República Tcheca e concluíram que havia risco não carcinogênico do As, além de severos danos para germinação de sementes. Por outro lado, Wessolek et al. (2018) reportam um exemplo bem-sucedido de remediação não convencional de solo contaminado por efluentes domésticos e seu uso seguro em uma área de recreação em Berlim, Alemanha.

No caso específico de Rio Grande, parece que existe alguma correlação entre a proximidade de fontes fixas de poluição e o potencial risco à saúde humana, mas o

grande adensamento de fontes potenciais de poluição e a diversidade destas fontes abre espaço para novos estudos.

Conclusão

A associação entre HHRA e ferramentas de SIG possibilitou quantificar e espacializar o risco não-carcinogênico de Cr, Pb e Hg e carcinogênico do Cr em uma cidade com histórico complexo de contaminação ambiental, tanto em áreas de solo original quanto em regiões de solos aterrados. O risco associado ao Pb e Hg tem forte relação com as áreas aterradas ou áreas adjacentes a estas, ou seja, associadas ao histórico de contaminação que se iniciou ainda no século dezoito na cidade. No entanto, a correlação do risco com a proximidade de fontes de poluição atuais revelou que o cenário ideal para gerenciamento exige uma atenção especial tanto na região de solos originais quanto nas zonas aterradas. Em adultos, somente o Cr (VI) apresentou risco não carcinogênico, porém quando somamos os riscos não carcinogênicos dos demais metais e metaloides identificamos risco à saúde. Assim, também devemos também considerar a soma dos riscos para gerenciar os riscos que as áreas contaminadas nos expõe.

Financiamento

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo fomento da Bolsa de Produtividade em Pesquisa (Grant 310856/2020-5)

Referências

- Abbas, T., Akmal, M., Aziz, I. *et al.* Risk assessment and GIS-based mapping of heavy metals in the secondary rock deposits derived soils of Islamabad, Pakistan. *Environ Earth Sci* **80**, 102 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09397-w>
- Al Osman, M., Yang, F., Massey, I.Y., 2019. Exposure routes and health effects of heavy metals on children. *BioMetals* **32**, 563–573. <https://doi.org/10.1007/s10534-019-00193-5>.
- Alves, F. N.; Torres, L. H.; *A cidade do Rio Grande: uma abordagem historico-historiográfica*, Ed. da FURG: Rio Grande, 1997.

Alves F. N.; Torres L. H.; *A cidade do Rio Grande: estudos históricos*, Universidade de Rio Grande e Secretaria Municipal de Educação e Cultura: Rio Grande, 1995.

Antoniadis, V., Shaheen, S. M., Levizou, E., Shahid, M., Niazi, N. K., Vithanage, M., ... & Rinklebe, J. (2019). A critical prospective analysis of the potential toxicity of trace element regulation limits in soils worldwide: Are they protective concerning health risk assessment?-A review. *Environment international*, 127, 819-847. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.039>

Baltas, H., Sirin, M., Go'kbayrak, E., & Ozcelik, A. E. (2020). A case study on pollution and a human health risk assessment of heavy metals in agricultural soils around Sinop province Turkey. *Chemosphere*, 241, 125015.

Bigliardi, A. P. F. O., Garcez, M.C.E.S., Muccillo-Baisch, A.L., Flores, S. M.C. Avaliação da função pulmonar em escolares expostos à poluição atmosférica em Rio Grande. VITTALLE, Rio Grande, 24(1): 11-17, 2012

Brum, R.L., Penteado, J.O., Ramires, P.F. *et al.* Recommended Guidance and Checklist for Human Health Risk Assessment of Metal(loid)s in Soil. *Expo Health* (2021). <https://doi.org/10.1007/s12403-021-00440-6>

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB. Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. CETESB: São Paulo, 2018. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/>> Acesso em: 15 mai 2018

CONAMA, 2009. RESOLUÇÃO Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009, DOU nº 249, de 30/12/2009, p. 81-84.

Conceição, C. Metais pesados em aterros urbanos no município de Rio Grande-RS. Dissertação de Mestrado. Oceanografia Física, Química e Geológica. Fundação Universidade Federal do Rio Grande, 2005. 108p.

Da Silva Júnior FMR. e Muccillo-Baisch, et.al. (2013) Alterations in some renal parameters of rats induced by aqueous soil extracts, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 95:6, 1030-1036, DOI: [10.1080/02772248.2013.839793](https://doi.org/10.1080/02772248.2013.839793)

Da Silva Júnior FMR. et al. Toxic effects of the ingestion of water-soluble elements found in soil under the atmospheric influence of an industrial complex. *Environ Geochem Health*. 2013 Jun;35(3):317-31.

Da Silva Júnior, F.M.R., Pinto, E.A., da Silveira, T.B., Garcia, E.M., de Oliveira, A.M.N., Muccillo-Baisch, A.L., 2018. Feet in danger: short exposure to contaminated soil causing health damage—an experimental study. *Environ. Sci. Pollut. Res* 25 (9), 8669–8675.

Da Silva Júnior, F.M.R., 2017. “De olho no que pisa”: os perigos da contaminação do solo. *Rev. Panamaz. Saúde* 8, 3–3.

Da Silva Júnior, F. M. R. (2020). Brazil: “the continent” that does not look at its ground. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 39(10), 1859-1860. <https://doi.org/10.1002/etc.4829>

de Araújo Moura, A. A. C., & Caffaro Filho, R. A. (2015). Panorama do gerenciamento de áreas contaminadas no Brasil após a resolução CONAMA 420/09. *Águas Subterrâneas*, 29(2), 202-2012. <https://dx.doi.org/10.14295/ras.v29i2.27972>

- De Souza, P. R. S., & Martins, C. A. A. (2016). Áreas urbanas desfavorecidas do município do Rio Grande-RS. *Geosul*, 31(62), 221-246. <https://doi.org/10.5007/2177-5230.2016v31n62p221>
- Despres, C., Beuter, A., Richer, F., Poitras, K., Veilleux, A., Ayotte, P., Dewailly, E., Saint-Amour, D., Muckle, G., 2005. Neuromotor functions in Inuit preschool children exposed to Pb, PCBs, and Hg 27. *Neurotoxicol. Teratol.* 27, 245–257. <https://doi.org/10.1016/j.ntt.2004.12.001>.
- Dupont-Soares, M., Muccillo-Baisch, A.L., Roberto, P., Baisch, M., Soares, M.C.F., 2015. Intellectual Capacity of Children Exposed to Environmental Pollution in the Extreme South of Brazil. David Publishing Company, pp. 183–195. <https://doi.org/10.17265/2328-7136/2015.04.007>.
- EPA. (1989). *Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume 1, Part A*. Office of Emergency and Remedial Response, Washington, D.C. EPA/540/1-89/002. <http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/ragsa/index.htm>
- EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 2002. Supplemental Guidance for Developing Soil Screening Levels for Superfund Sites
- EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 2001. Drinking water standards and health advisories.
- EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 2011. Soil and dust ingestion, Exposure Factors Handbook, 2011 ed., 2011. EPA.
- EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Office of Research and Development. Update for chapter 5 of the Exposure Factors Handbook: Soil and Dust Ingestion. Washington: United States Environmental Protection Agency; 2018.
- Fragomeni, L.P., de, M., Roisenberg, A., Mirlean, N., 2010. Poluição por mercúrio em aterros urbanos do período colonial no extremo sul do Brasil. *Quim. Nova* 33,1631–1635. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422010000800002>.
- GARCIA, F. A. D. P., MIRLEAN, N., BAISCH, P. R. M. 2010. Marcadores metálicos como avaliação do impacto crônico de emissões petroquímicas em zona urbana. *Quím. Nova*, 33(3): 716- 720. <https://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000300040>
- Garcia EM, da Silva Junior FM, Soares MC, Muccillo-Baisch AL. Developmental effects of parental exposure to soil contaminated with urban metals. *Sci Total Environ.* 2015 Jul 1;520:206-12. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.02.088
- Garcia, E.M., da Silva Junior, F.M.R., Baisch, A.L.M. [Mutagenic effect of contaminated soil on the offspring of exposed rats](#) *Acta Scientiarum. Health Sciences* Maringá, v. 38, n. 1, p. 19-22, Jan.-June, 2016
- Garcia, E.M., da Silva Junior, F.M.R., Tavella, R.A. *et al.* Genotoxicity in the Offspring of Rats Exposed to Contaminated and Acidified Experimentally Soils. *Water Air Soil Pollut* **228**, 254 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3440-3>
- Garcia EM, da Silva Júnior FMR, Baisch PRM, Soares MCF, Muccillo-Baisch AL. Effect of mixing two environmental stressors, pH and metal contaminants, on

offspring of rats exposed during gestation and lactation. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2018 Dec;25(35):35555-35561. doi: 10.1007/s11356-018-3495-8

Guo, G., Zhang, D. & Wang, Y. Characteristics of heavy metals in size-fractionated atmospheric particulate matters and associated health risk assessment based on the respiratory deposition. *Environ Geochem Health* **43**, 285–299 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00706-z>

Gripp, M. L. Indicadores Geoquímicos de Desenvolvimento Urbano-industrial em uma Cidade Portuária – Rio Grande (RS) Dissertação de Mestrado. Oceanografia Física, Química e Geológica. Fundação Universidade Federal do Rio Grande, 2011. 68 p

Hartmann, C. e Schettini, C. A. F.(1991) Aspectos hidrológicos na desembocadura da Laguna dos Patos, RS. [*Revista Brasileira de Geofísica* 21\(4\):371](#)
DOI: [10.25249/0375-7536.1991371377](https://doi.org/10.25249/0375-7536.1991371377)

Hedberg YS (2020) Chromium and leather: a review on the chemistry of relevance for allergic contact dermatitis to chromium. *J Leather Sci Eng* 2(1):1–15

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE/CENSO (2010).

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE/CIDADES-PIB (2019)

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE/Estimativa Populacional (2021)

Konstantinova, E., Novoselov, A., Konstantinov, A., Minkina, T., Sushkova, S., & Loiko, S. (2021). Evaluating the effect of historical development on urban soils using microartifacts and geochemical indices. *Environmental Geochemistry and Health*, 1-16. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-01064-0>

Li, G. ; Sun,G.-X.; Ren,Y. ; Luo, X.-S. ; Zhu, Y.-G. Urban soil and human health: a review. *European Journal of Soil Science*, 2018 DOI: 10.1111/ejss.12518

Liu, Y., McDermott, S., Lawson, A., Aelion, C.M., 2011. The relationship between mental retardation and developmental delays in children and the levels of arsenic, mercury and lead in soil samples taken near their mother's residence during pregnancy. *Int J. Hyg. Env. Heal* **213**, 116–123. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2009.12.004.T>

Long, Z., Huang, Y., Zhang, W. *et al.* Effect of different industrial activities on soil heavy metal pollution, ecological risk, and health risk. *Environ Monit Assess* **193**, 20 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08807-z>

Lysaniuk B, Cely-García MF, Mazzeo A, Marsili D, Pasetto R, Comba P, Ramos-Bonilla JP. Where are the landfilled zones? Use of historical geographic information and local spatial knowledge to determine the location of underground asbestos contamination in Sibaté (Colombia). *Environ Res*. 2020 Dec;191:110182. doi: 10.1016/j.envres.2020.110182

Menezes-Filho, J.A., Carvalho, C.F., Rodrigues, J.L.G., Philibert, A., Mergler, D., 2018. Environmental co-exposure to lead and manganese and intellectual deficit in school aged children. *Int J. Env. Res Public Heal*. 15, 1–13. <https://doi.org/10.3390/ijerph15112418>.

Mirlean, N. et. al. The effect of accidental sulphuric acid leaking on metal

- distributions in estuarine sediment of Patos Lagoon. *Marine Pollution Bulletin* 42, 1114-1117. 2001.
- Mirlean, Nicolai, and Cristian Oliveira. "Mercury in Coastal Reclamation Fills in Southernmost Brazil: Historical and Environmental Facets." *Journal of Coastal Research*, vol. 22, no. 6, Coastal Education & Research Foundation, Inc., 2006, pp. 1573–76, <http://www.jstor.org/stable/30138421>
- Mirlean, N.; Baisch, P.; Machado, I.; Shumilim, E.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2008**, 81, 305.
- Mirlean, N., and Gripp, M. L. R. Geochemical mapping and environmental indexing of an urban area (Rio Grande, RS). *Geochimica Brasiliensis* 32.2 (2019): 199-208. <http://dx.doi.org/10.21715/GB2358-2812.2018322199>
- Mishra S, Bharagava RN (2016) Toxic and genotoxic effects of hexavalent chromium in environment and its bioremediation strategies. *J Environ Sci Health Part C* 34(1):1–32
- Mohammadi, A., Mansour, S.N., Najafi, M.L., Toolabi, A., Abdollahnejad, A., Faraji, M., Miri, M. Probabilistic risk assessment of soil contamination related to agricultural and industrial activities. *Environmental Research* 203 (2022) 111837. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111837>
- Montaño-López, F., Biswas, A. Are heavy metals in urban garden soils linked to vulnerable populations? A case study from Guelph, Canada. *Sci Rep* 11, 11286 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90368-3>
- Pecina, V., Juříčka, D., Galiová, M. V., Kynický, J., Baláková, L., & Brtnický, M. (2021). Polluted brownfield site converted into a public urban park: A place providing ecosystem services or a hidden health threat?. *Journal of Environmental Management*, 291, 112669. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112669>
- Penteado, J. O., de Lima Brum, R., Ramires, P. F., Garcia, E. M., Dos Santos, M., & da Silva Júnior, F. M. R. (2021). Health risk assessment in urban parks soils contaminated by metals, Rio Grande city (Brazil) case study. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208, 111737. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111737>
- Penteado, P.B.; Nogarotto, D.C.; Baltazar, J.P.; Pozza, S. A. and Canteras, F. B. Inorganic pollution in urban topsoils of Latin American cities: A systematic review and future research direction. *Catena* 210 (2022) 105946 <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105946>
- Quintana, G. C., R & Mirlean, N. (2019). Record of Hg pollution around outset of colonization in Southern Brazil. *Environmental monitoring and assessment*, 191(4), 256 <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7404-5>
- Ribeiro, E. V., Horn, A. H., Carvalho, V. L. M., Torres, I. C. Influência das Características Geomorfológicas e Climáticas no Movimento de uma Pluma de Poluentes: Exemplo do Distrito Industrial de Pirapora, Minas Gerais, Brasil. *Revista Brasileira de Geografia Física* v.11, n.01 (2018) 044-056
- Soltani-Gerdefaramarzi, S., Ghasemi, M. e Gheysouri, M. Pollution, human health risk assessment and spatial distribution of toxic metals in urban soil of Yazd City, Iran. *Environ Geochem Health* <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00844-y>

Souza, A. K. R.; Morassuti, C.Y. & Deus, W.B. de. Poluição do Ambiente por metais pesados e utilização de vegetais como bioindicadores. *Acta Biomedica Brasiliensia* v. 9 n. 3 Dez 2018. <http://dx.doi.org/10.18571/acbm.189>

Tume, P., González, E., King, R.W. *et al.* Distinguishing between natural and anthropogenic sources for potentially toxic elements in urban soils of Talcahuano, Chile. *J Soils Sediments* **18**, 2335–2349 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1750-0>

Tume, P., Barraeto, K., Olguin, M. *et al.* The influence of the industrial area on the pollution outside its borders: a case study from Quintero and Puchuncavi districts, Chile. *Environ Geochem Health* **42**, 2557–2572 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00423-2>

Thalassinou, G.; Antoniadis, V. Monitoring Potentially Toxic Element Pollution in Three Wheat-Grown Areas with a Long History of Industrial Activity and Assessment of Their Effect on Human Health in Central Greece. *Toxics* **2021**, 9, 293. <https://doi.org/10.3390/toxics9110293>

Wessolek, G., Kluge, B., Trinks, S., Facklam, M., & Zeuschner, O. (2018). From a stinking wastewater disposal field toward a recreation area—the story of an unconventional soil remediation in Berlin, Germany. *Journal of soils and sediments*, 18(2), 481–493. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1609-9>

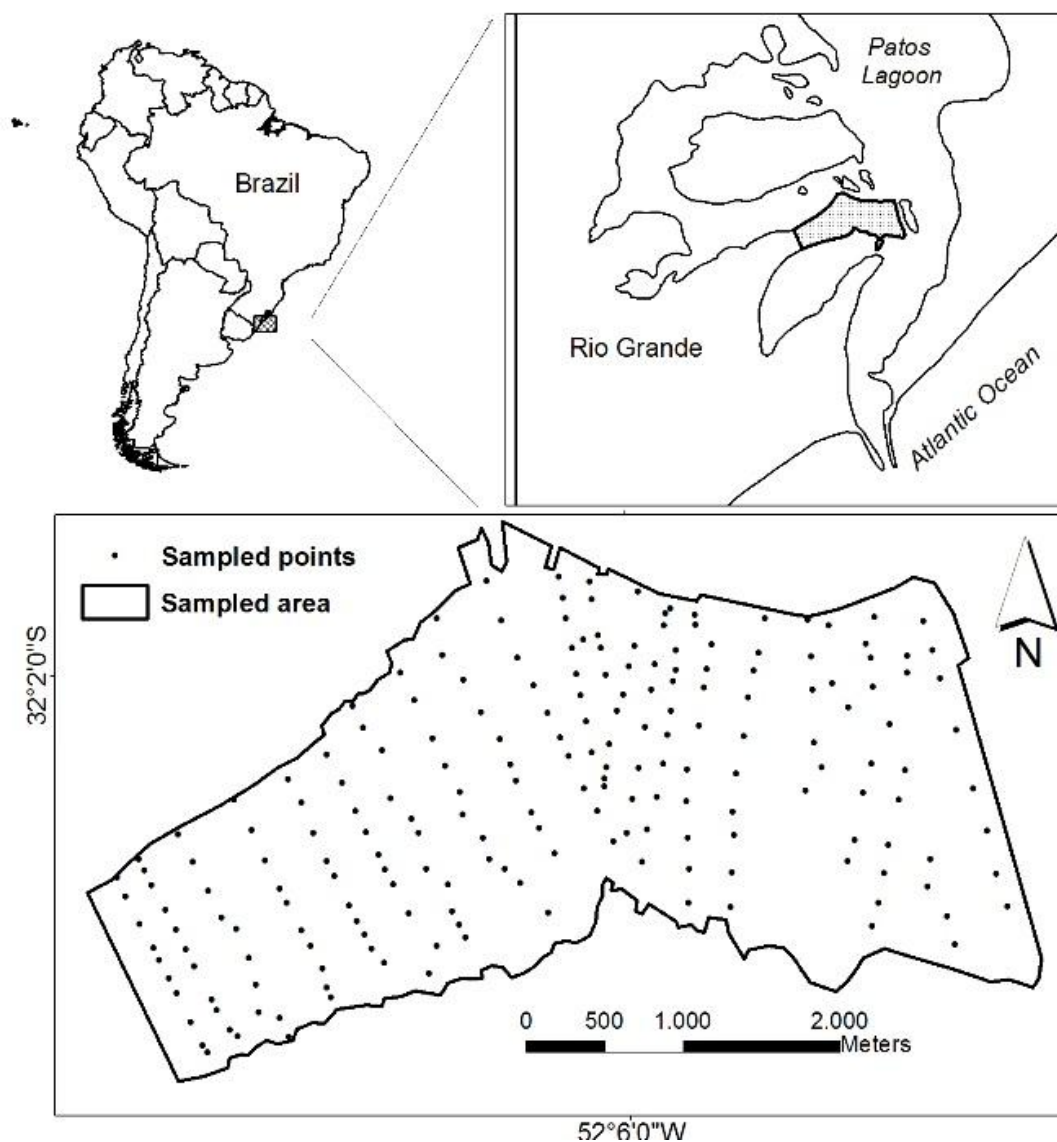


Figura S 1 - Distribuição das amostras de solos em Rio Grande -Brasil.
Fonte: Mirlean e Gripp (2018).

Tabela S 1 - Dose de Referência (RfD); Fator de Carcinogenicidade (SF) e Absorção Gastrointestinal (ABSGI) de metais

Metais	RfD	SF	ABSGI
Hg	3e-4	-	0,07
Ni	2E-2	2,6E-4	0,04
Fe	7e-1	-	1
Pb	3,6E-4*	-	1
Cr III	1.5	-	0,013
Cr VI	3E-3	5E-1	0,025
Cu	4E-2	-	1
Zn	3E-1	-	1

Tabela S 2.1 - Percentual de amostras com HInc e Hlc para pelos um metal em crianças.

	Crianças						
	Amostras HInc $\geq$ 1	Amostras HInc<1 to 0,1	Amostras HInc=0,9	Amostras HInc=0,8	Amostras HInc=0,7	Amostras HInc=0,6	Amostras HInc=0,5
Solos Originiais	63,81	36,19	4,76	5,71	3,81	5,71	3,81
Aterros	42,86	57,14	2,04	4,08	7,14	10,20	6,12
Amostras de Solos	53,69	39,40	3,45	4,93	5,42	7,88	4,93

Tabela S 2.2 - Percentual de amostras com HInc e Hlc para pelos um metal em adultos

	Adultos										
	Amostras HInc $\geq$ 1	Amostras HInc<1 to 0,1	Amostras HInc=0,9	Amostras HInc=0,8	Amostras HInc=0,7	Amostras HInc=0,6	Amostras HInc=0,5	Amostras HInc<0,09	Amostras Hlc $\geq$ 1E- 4	Amostras Hlc $\leq$ 1E-5 to 1E- 6	Amostras Hlc $\leq$ 1E- 6
Solos Originais	5,71	85,71	0	1,90	2,86	4,76	6,67	8,57	3,81	84,76	11,43
Aterros	12,12	82,83	2,04	1,02	8,16	7,14	13,27	5,05	2,02	90,91	7,07
Amostras de Solos	8,87	84,24	0,99	1,48	5,42	5,91	9,85	6,90	2,96	88,18	8,87

Tabela S 3 - Somatório dos riscos não-carcinogênicos (HIInc) e carcinogênicos (HIc) em Solos Originais e Aterros.

	Solos Originais			Aterros		
	Adultos		Crianças	Adultos		Crianças
A	ΣHIInc	ΣHIc	ΣHI	ΣHIInc	ΣHIc	ΣHI
1	0,16	6,64E-06	1,55	0,53	5,32E-01	3,77
2	0,55	3,97E-03	3,62	0,70	6,95E-01	5,02
3	0,56	4,10E-03	3,69	0,06	6,07E-02	0,52
4	0,13	1,66E-05	1,53	0,26	2,56E-01	3,65
5	0,15	1,37E-05	1,74	0,21	2,11E-01	2,80
6	0,09	1,54E-09	1,23	0,11	1,05E-01	0,94
7	0,50	3,40E-03	3,50	0,08	7,65E-02	0,89
8	0,16	2,36E-05	1,52	0,27	2,71E-01	3,16
9	0,52	1,57E-05	5,76	0,30	3,04E-01	3,06
10	0,16	3,22E-05	1,94	0,13	1,26E-01	1,29
11	0,19	1,17E-05	2,36	0,14	1,40E-01	1,46
12	0,14	1,02E-07	1,87	0,11	1,11E-01	0,99
13	0,15	2,15E-06	2,19	0,98	9,76E-01	9,48
14	0,23	1,01E-06	3,42	0,97	9,67E-01	10,99
15	0,12	1,03E-06	1,97	0,17	1,66E-01	1,80
16	0,14	1,02E-06	2,07	0,16	1,64E-01	2,57
17	0,18	1,03E-06	2,73	0,35	3,46E-01	3,57
18	0,16	1,02E-06	2,09	0,28	2,78E-01	2,33
19	0,17	1,01E-06	1,75	0,06	5,73E-02	0,57
20	0,05	1,02E-06	0,56	0,27	2,72E-01	3,01
21	0,04	1,03E-06	0,42	0,25	2,54E-01	2,24
22	0,14	2,67E-06	1,59	0,29	2,86E-01	2,83
23	0,12	6,96E-06	1,26	0,31	3,05E-01	3,31
24	0,15	4,58E-06	1,07	0,23	2,32E-01	2,47
25	0,11	4,08E-07	1,10	0,08	7,58E-02	0,71
26	0,46	7,87E-06	7,87	0,41	4,06E-01	3,21
27	0,06	5,95E-06	0,48	0,69	6,92E-01	5,94
28	0,24	2,80E-06	1,72	0,63	6,33E-01	5,42
29	0,10	5,77E-06	0,89	0,34	3,39E-01	3,91
30	0,05	4,79E-06	0,51	0,25	2,45E-01	3,30
31	0,12	7,33E-06	1,31	0,18	1,83E-01	1,89
32	0,08	2,27E-06	0,95	0,42	4,20E-01	3,97
33	0,05	4,89E-06	0,75	0,37	3,72E-01	4,49
34	0,08	6,38E-06	0,73	0,27	2,72E-01	2,30
35	0,22	1,29E-05	1,84	0,24	2,36E-01	2,03
36	0,21	6,73E-06	1,83	0,19	1,89E-01	1,81
37	0,26	4,07E-06	2,67	0,99	9,94E-01	12,60
38	0,17	5,19E-06	1,69	0,25	2,53E-01	2,24
39	0,87	6,48E-03	6,30	0,67	6,71E-01	7,35
40	0,16	9,74E-06	1,80	1,12	1,12E+00	13,58
41	0,17	5,83E-06	1,67	0,47	4,66E-01	4,08
42	0,17	3,83E-06	1,75	0,63	6,28E-01	7,38
43	0,12	2,75E-06	1,24	0,20	2,00E-01	1,91
44	0,15	4,39E-06	1,51	0,22	2,19E-01	2,53
45	0,12	4,11E-06	1,35	1,17	1,17E+00	15,55
46	0,22	7,86E-06	2,94	1,22	1,22E+00	12,69
47	0,32	9,59E-06	3,80	0,52	5,24E-01	6,93
48	0,08	5,08E-07	0,92	0,19	1,85E-01	1,89
49	0,24	3,27E-06	2,45	0,09	9,07E-02	0,95
50	0,31	1,45E-05	2,70	0,21	2,09E-01	2,73
51	0,19	6,37E-06	1,99	0,35	3,46E-01	2,98
52	0,12	3,37E-06	1,05	0,40	4,03E-01	3,23
53	0,09	5,38E-06	0,88	0,21	2,10E-01	1,68

54	0,05	2,91E-06	0,41	0,21	2,11E-01	2,20
55	0,35	9,22E-06	3,59	0,94	9,40E-01	12,70
56	0,22	7,95E-06	2,27	0,25	2,53E-01	2,91
57	0,22	1,01E-05	2,15	0,33	3,34E-01	3,66
58	0,35	1,25E-05	3,30	0,21	2,12E-01	1,72
59	0,15	6,96E-06	1,47	0,46	4,64E-01	4,59
60	0,29	1,09E-05	2,87	0,19	1,91E-01	2,24
61	0,24	9,02E-06	2,15	0,22	2,24E-01	1,96
62	0,07	2,95E-06	0,70	0,31	3,08E-01	3,13
63	0,25	1,49E-05	2,33	0,30	3,05E-01	2,95
64	0,28	7,68E-06	2,67	0,16	1,59E-01	1,49
65	0,19	5,31E-06	1,83	0,17	1,72E-01	1,51
66	0,48	7,86E-06	3,64	0,45	4,48E-01	3,72
67	0,15	3,36E-06	1,53	0,38	3,81E-01	3,99
68	0,29	5,79E-06	2,61	0,90	9,04E-01	11,00
69	0,18	3,01E-06	1,57	0,33	3,31E-01	3,17
70	0,06	1,89E-06	0,53	0,25	2,49E-01	2,07
71	0,07	2,14E-06	0,61	0,21	2,13E-01	1,72
72	0,57	9,90E-06	5,40	0,51	5,11E-01	3,91
73	0,56	6,44E-06	4,70	0,18	1,82E-01	1,41
74	0,39	6,96E-06	3,37	0,34	3,36E-01	3,43
75	0,35	8,67E-06	3,29	0,08	8,33E-02	0,95
76	0,46	8,23E-06	4,30	0,16	1,63E-01	1,81
77	0,83	7,36E-06	6,46	0,24	2,41E-01	2,17
78	0,51	6,85E-06	5,34	0,08	8,45E-02	0,71
79	0,37	1,16E-05	3,40	0,14	1,43E-01	1,29
80	0,46	4,39E-06	6,78	0,17	1,66E-01	1,28
81	0,30	5,36E-06	3,15	0,44	4,43E-01	3,13
82	0,02	9,65E-07	0,24	0,16	1,64E-01	1,48
83	0,76	9,14E-06	5,70	0,57	5,66E-01	5,91
84	0,14	4,39E-06	1,31	0,30	3,01E-01	3,25
85	0,61	8,49E-06	5,64	0,24	2,37E-01	1,87
86	0,36	5,03E-06	3,99	0,13	1,28E-01	1,24
87	0,39	8,28E-06	3,97	0,16	1,61E-01	1,28
88	0,14	4,90E-06	1,21	0,21	2,13E-01	1,72
89	0,32	5,11E-06	2,72	0,12	1,25E-01	1,12
90	0,61	9,52E-06	4,87	0,17	1,73E-01	1,28
91	0,57	9,05E-06	5,79	0,13	1,25E-01	1,26
92	0,54	5,09E-07	5,24	0,18	1,83E-01	1,71
93	0,27	2,54E-07	2,63	0,13	1,27E-01	1,07
94	0,55	5,08E-07	6,48	0,17	1,73E-01	1,41
95	0,75	5,07E-07	8,43	0,16	1,56E-01	1,22
96	0,42	8,16E-07	4,27	0,10	1,05E-01	0,82
97	0,31	1,03E-07	4,67	0,27	2,70E-01	1,92
98	0,71	7,89E-06	6,65	0,21	2,07E-01	1,66
99	1,30	5,18E-08	17,66			
100	0,41	4,35E-06	3,99			
101	0,43	1,09E-05	4,63			
102	0,49	8,75E-06	5,32			
103	0,24	5,68E-06	2,35			
104	0,29	6,98E-06	3,27			
105	0,24	6,82E-06	2,39			

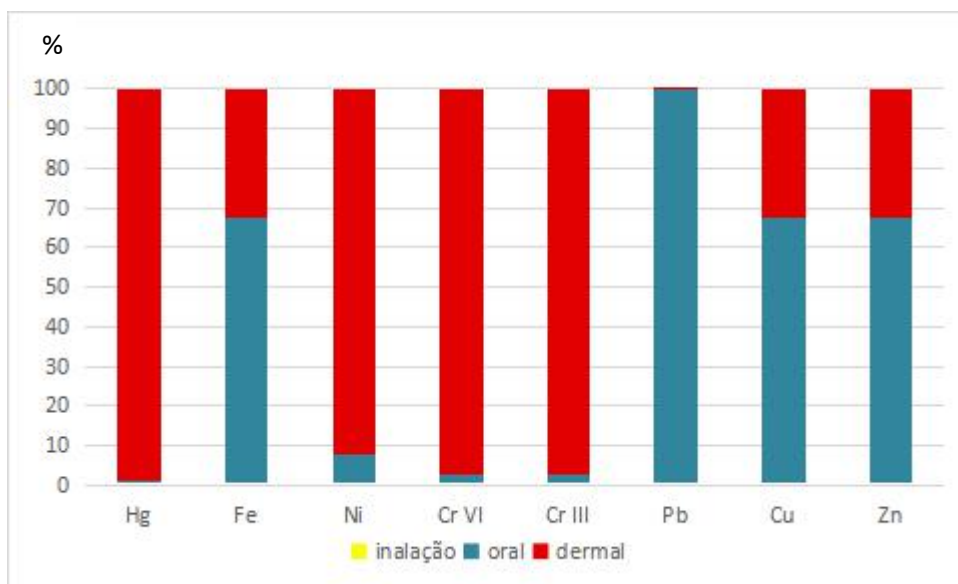


Figura S 2 - Contribuição das vias de exposição para o potencial Risco não-carcinogênico

Tabela S 4 - Correlação das distâncias entre as fontes de poluição e potencial de risco à saúde humana (HI) aos solos contaminados por metais

	Hg	Fe	Ni	Cr	Pb	Cu	Zn
Refinaria	-,1163 p=,098	-,5205 p=,000	,0654 p=,354	,2875 p=,000	-,3268 p=,000	-,4071 p=,000	-,2724 p=,000
Porto Velho	-,0979 p=,165	-,5161 p=,000	,0899 p=,202	,2622 p=,000	-,2793 p=,000	-,4275 p=,000	-,2497 p=,000
Porto Novo	-,3448 p=,000	-,4624 p=,000	,1893 p=,007	,2692 p=,000	-,4737 p=,000	-,2628 p=,000	-,2380 p=,001
Yacth Club	-,3247 p=,000	-,1797 p=,010	,1997 p=,004	,1819 p=,009	-,4402 p=,000	,0065 p=,927	-,1577 p=,025
Cemitério 1	-,0479 p=,497	,0555 p=,431	,1086 p=,123	,1181 p=,093	-,1734 p=,013	,0915 p=,194	-,0747 p=,289
Cemitério 2	-,0062 p=,930	,0947 p=,179	,0806 p=,253	,1024 p=,146	-,1133 p=,107	,1041 p=,139	-,0454 p=,520
Indústria Têxtil	-,0118 p=,867	,0683 p=,333	,0816 p=,247	,1160 p=,099	-,1280 p=,069	,0842 p=,233	-,0566 p=,423

Conclusão

A contaminação ambiental, nas áreas de estudo (Região de Candiota e Rio Grande), já foi documentada em estudos anteriores. Sabemos que essas áreas possuem níveis de contaminação no solo considerada moderada-alta. Também foram realizados alguns estudos experimentais e epidemiológicos, mostrando os danos causados pela contaminação ambiental. No entanto, havia uma lacuna na relação do risco à saúde que substâncias químicas presentes no solo podem oferecer à população potencialmente exposta. Nosso estudo mostrou que as substâncias químicas, no caso, metais e metaloides, presentes nos solos dessas áreas contribuem com o potencial risco à saúde da população. Através da ARSH estimamos o potencial risco que a população está exposta. Além de identificarmos áreas prioritárias, através do SIG, para o gerenciamento da contaminação dos solos.

A associação entre ARSH e ferramentas de SIG possibilitou quantificar e dimensionar a extensão do potencial risco não-carcinogênico e carcinogênico dos metais e metaloides na região de Candiota e em Rio Grande. Na região de Candiota, área de mineração e queima de carvão, o risco não-carcinogênico do Mn demonstrou que crianças são o grupo mais vulnerável ao risco para saúde, principalmente pela via dérmica. A distribuição espacial do risco não-carcinogênico do Mn revelou que as áreas contaminadas prioritárias para o gerenciamento estão mais distantes da fonte poluidora. Embora, o As tenha apresentado risco carcinogênico insignificante para os adultos da região de Candiota, ressaltamos que nesta área há o enriquecimento geoquímico do As pela deposição do material particulado emitido pela atividade da termelétrica. Ademais, em estudo realizado na região mostrou risco carcinogênico do As ao avaliar outras vias potenciais além da exposição do solo.

Em Rio Grande, o histórico de contaminação ambiental, iniciado no século XVIII, mostrou estar associado ao potencial risco não-carcinogênico do Pb e do Hg, em solos construídos e as áreas adjacentes a estes. A correlação da proximidade das fontes de poluição com risco indicou para gerenciamento tanto das áreas com solos originais e com solos construídos. O uso de ARSH mostrou discordância com a legislação da qualidade de solo, no que diz respeito à proteção do solo e da saúde humana. Existem áreas que apresentaram potencial risco à saúde da população e não estão enquadradas legalmente na classe 4, que requer intervenção do sítio contaminado. Os dados produzidos neste estudo podem subsidiar o poder público ao identificar áreas prioritárias para a elaboração do plano de intervenção do sítio contaminado a fim de garantir a proteção ambiental e da saúde da população local.

Embora, existam as incertezas na caracterização dos riscos carcinogênicos e não carcinogênicos estes resultados nos permitem identificar áreas contaminadas que oferecem risco à saúde humana. As incertezas estão relacionadas aos valores dos parâmetros utilizados, que são

valores de representação geral da população alvo. Sabemos que os organismos podem apresentar sensibilidade distinta, em função da idade, sexo, hábitos de vida, cultura/etnia dentre outros fatores de susceptibilidade. Contudo, a ARSH visa minimizar os riscos que as áreas contaminadas oferecem para proteger o meio ambiente e a saúde humana. Além disso, a ARSH deve ser utilizada em conjunto com outras ferramentas para gerenciar e monitorar os riscos a contaminação ambiental.