



Ministério da Saúde

Fundação Oswaldo Cruz - FIOCRUZ

Escola Nacional de Saúde Pública

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS E
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
COMO INDICADORES DA QUALIDADE DO AR
NO RIO DE JANEIRO**

Flávia Leite Neves

Rio de Janeiro, 02 de setembro de 2002

Caracterização de compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como indicadores da qualidade do ar no Rio de Janeiro

Flávia Leite Neves

Dissertação apresentada à Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências (Toxicologia Ambiental).

Avaliada por:

Dr. Vladimir Oliveira Elias (Analytical Solutions)

Dra. Maria de Fátima Barroso da Costa (ENSP/FIOCRUZ)

Dr. Thomas Krauss (INCQS/FIOCRUZ)

Dra. Leila de Souza da Rocha Brickus (ENSP/FIOCRUZ) (orientadora)

Dra. Milena Benedetto Fernandes (ENSP/FIOCRUZ) (orientadora)

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Toxicologia do Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana, Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, sob a orientação das pesquisadoras Dra. Milena Benedetto Fernandes e Dra. Leila de Souza da Rocha Brickus, da Fundação Oswaldo Cruz. O trabalho contou com o apoio financeiro da CAPES, CNPq, FAPERJ, e ENSP.

FICHA CATALOGRÁFICA

NEVES, Flávia Leite

Caracterização de compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como indicadores da qualidade do ar no Rio de Janeiro

Rio de Janeiro, FIOCRUZ, Escola Nacional de Saúde Pública, Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana, Setembro de 2002

xv, 67pg.

Tese: Mestre em Ciências (Toxicologia Ambiental)

1. Qualidade do Ar
 2. Saúde Pública
 3. Química Ambiental
 4. Contaminação Química
- I. Rio de Janeiro, Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana.
 - II. Título

RESUMO

O Rio de Janeiro, segunda maior cidade do Brasil, é afetado por diversos episódios de poluição e apresenta uma alta incidência de câncer respiratório quando comparado ao resto do país. Com o objetivo de monitorar os poluentes orgânicos e seus impactos a saúde pública, nós determinamos os níveis de duas classes de compostos orgânicos, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e os compostos orgânicos voláteis (COVs), em quatro sítios distintos na região metropolitana do Rio de Janeiro. Os níveis de HPAs e COVs aumentaram com a proximidade das principais rodovias, encontrando os maiores níveis no sítio da Avenida Brasil, sugerindo que as fontes móveis, ao invés das estacionárias, são as principais fontes de emissão nesta cidade.

Este estudo também demonstrou que os níveis dos poluentes investigados foram menores na estação úmida (verão) que na estação seca (inverno), provavelmente devido ao aumento das chuvas, e à forte incidência da luz solar, que favorece os processos de degradação química e fotoquímica. As concentrações de benzo(a)pireno e benzeno, carcinogênicos químicos bem conhecidos, foram relativamente baixos em comparação com outras cidades. Este fato pode ser atribuído às condições atmosféricas específicas e às diferenças nas fontes de contribuição.

Palavras-chave: poluição do ar, saúde pública, COVs, HPAs, câncer.

ABSTRACT

Rio de Janeiro, the second largest city in Brazil, is affected by severe pollution episodes and presents a high respiratory cancer incidence in comparison with the rest of the country. In order to monitor organic pollution and estimate its impact on public health, we determined the levels of two organic compound classes, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and volatile organic compounds (VOCs), in four distinct sites in the metropolitan area of Rio de Janeiro. The levels of PAHs e VOCs increased with the proximity to the main roads, reaching their peak at Brazil Avenue, suggesting that mobile instead of stationary sources are the main pollutant source in this city.

On the other hand, this study demonstrated that the levels of investigated pollutants were lower in the wet season (summer), when comparing with dry season (winter) probably due to increasing of rainfall and stronger light incidence which may favor higher chemical and photochemical sink processes. Concentration of benzo(a)pyrene and benzene, which are well-known carcinogenic chemicals, were relatively low in comparison to other world cities. This fact could be attributed to specific atmospheric conditions and differences in sources contributions.

Key words: air pollution, public health, VOCs, PAHs, cancer

*Dedico este trabalho
à minha avó (in memoriam),
referência de amor
e motivo de grande saudade.*

AGRADECIMENTOS

À Dra. Leila Brickus, por sua amizade e orientação, seus incentivos sem dúvida foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Dra. Milena Fernandes, obrigada pela feliz sugestão do tema, pelo direcionamento do trabalho, e por ter me introduzido nesta área da poluição urbana.

À Dra. Fátima Costa, agradeço pelo estímulo e apoio constante, não só dedicados aqui, mas ao longo de toda nossa convivência, meu respeito e admiração pela pessoa e profissional que és são imensos.

À Anary, pelas dicas proveitosas e por continuamente focalizar minha atenção.

Aos amigos do CESTEh, que tornam mais prazeroso o ambiente de trabalho.

Aos meus grandes amigos Beta e Rodrigo, obrigado por compreenderem meu recolhimento.

Ao Marcelo, por ter vivenciado intensamente comigo esse processo de finalização, me apoiando com todo carinho e atenção. Tííí, obrigada!

À minha família, pelo constante incentivo e carinho. À minha mãe, em especial, por sua dedicação ao longo de toda a minha vida. Eu não teria chegado aqui se não fosse por você.

A todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a execução desse trabalho.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Ant - Antraceno

BaA - Benz(a)antraceno

BaP - Benzo(a)pireno

BeP - Benzo(e)pireno

Bfl - Benzo(k ou b)fluoranteno

Bper - Benzo(g,h,i)perileno

BTEX - Benzeno, tolueno, etilbenzeno, e xilenos

CG - Cromatografia gasosa

CG-DIC - Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama

CG-EM - Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

Chry - Criseno

CONAMA - Conselho nacional de meio ambiente

COVs - Compostos orgânicos voláteis

DBA - Dibenz(a,h)antraceno

DETRAN - Departamento de trânsito

EPA - Environmental Protection Agency

ES - Estação seca

EU - Estação úmida

FEEMA – Fundação estadual de engenharia e meio ambiente

Fluo - Fluoranteno

HC - hidrocarbonetos totais

HPAs – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

IARC - International agency for research in cancer

IBGE - Instituto brasileiro de geografia e estatística

IND - Indeno(1,2,3-cd)pireno

INMET - Instituto de meteorologia

IPCS - International programme on chemical safety

IUPAC - International units for pure and applied chemistry

MP - Metilfenantreno

MPS - Material particulado em suspensão

OH - Radical hidroxila

P.M. - Peso molecular

PANs - Nitrato de peroxiacila

Phe - Fenantreno

Pyr - Pireno

Tri - Trifenileno

u.m.a. - Unidades de massa atômica

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.	Deposição do material particulado no aparelho respiratório humano	03
Figura 2.2.	Exemplos de compostos orgânicos voláteis	11
Figura 5.1.	Sítios de coleta de poluentes atmosféricos	23
Figura 5.2.	Sistema de amostragem (grandes volumes, “Hi-Vol”) utilizado para a coleta de MPS para determinação de HPAs	24
Figura 5.3.	Sistema de amostragem utilizado para determinação atmosférica de COVs	25
Figura 6.1.	Gráfico climatológico de dados sobre a precipitação (mm) mensal no Rio de Janeiro no ano de 1999	32
Figura 6.2.	Média das concentrações de material particulado em suspensão (MPS) (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) encontradas neste estudo	35
Figura 6.3.	Concentrações de material particulado em suspensão (MPS) (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) encontradas nas amostragens realizadas em cada sítio de coleta na estação úmida (dez, jan, mar) e na estação seca (jun, set)	36
Figura 6.4.	Média das concentrações totais de HPAs atmosféricos (em ng/m^3 e ng/mg) encontradas neste estudo	39
Figura 6.5.	Concentrações totais de HPAs atmosféricos (em ng/m^3 e ng/mg) encontradas nas amostragens realizadas em cada sítio de coleta na estação úmida (dez, jan, mar) e na estação seca (jun, set)	40
Figura 6.6.	Distribuição molecular média de HPAs normalizada* para cada sítio de coleta nas amostragens realizadas na estação úmida (dez, jan, mar) e na estação seca (jun, set)	42
Figura 6.7.	Contribuição relativa média de HPAs de 3 e 6 anéis nas amostragens realizadas na estação úmida (dez, jan, mar) e na estação seca (jun, set)	43
Figura 6.8.	Contribuição relativa média de HPAs de 4 e 5 anéis nas amostragens realizadas na estação úmida (dez, jan, mar) e na estação seca (jun, set)	44
Figura 6.9	Contribuição relativa média de BaP e BeP, nos sítios de coleta nas amostragens realizadas na estação úmida (dez, jan, mar) e na estação seca (jun, set)	45
Figura 6.10.	Média das concentrações totais de COVs (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) encontradas em cada sítio de coleta neste estudo	49

Figura 6.11.	Concentrações totais de COVs (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) encontradas em cada sítio de coleta nas amostragens realizadas na estação úmida (dez, jan, mar) e na estação seca (jun, set)	50
Figura 6.12.	Contribuição relativa média de COVs aromáticos e alifáticos (COVAR e COVAL) nos sítios de coleta nas amostragens realizadas na estação úmida (dez, jan, mar) e na estação seca (jun, set)	51
Figura 6.13	Média das concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno, e xilenos (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) encontradas nas amostragens realizadas nas amostragens realizadas na estação úmida - EU (dez, jan, mar) e na estação seca – ES (jun, set)	52
Figura 6.14.	Relação entre o perfil de "roadside" (Mohamed <i>et al</i> , 2002) e os observados nos sítios: Alto da Boa Vista, Ilha do Governador, Centro, e Avenida Brasil	53
Figura 6.15	Concentrações de BaP (em ng/m^3) encontradas nas amostragens realizadas em cada ponto de coleta nas amostragens realizadas na estação úmida (dez, jan, mar) e na estação seca (jun, set)	55
Figura 6.16.	Concentrações de benzeno, (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) encontradas nas amostragens realizadas em cada ponto de coleta nas amostragens realizadas na estação úmida (dez, jan, mar) e na estação seca (jun, set)	56

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1.	Nomenclatura (IUPAC), abreviação, estrutura, fórmula, e peso molecular dos principais hidrocarbonetos policíclicos aromáticos estudados neste trabalho	06
Tabela 2.2.	Constantes físico-químicas de alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	07
Tabela 2.3.	Concentração anual média de COVs em ppt, medidos em vários lugares na Europa	13
Tabela 3.1.	Propriedades carcinogênicas e mutagênicas de alguns HPAs	19
Tabela 5.1	Sítios de coleta selecionados para o estudo da poluição atmosférica	22
Tabela 6.1.	Dados referentes à coleta do MPS nos sítios: Alto da Boa Vista, Ilha do Governador, Centro, Avenida Brasil	34
Tabela 6.2.	Concentrações atmosféricas individuais de HPAs (em ng/m ³) encontradas nas amostras coletadas em dezembro, janeiro, março, junho, e setembro	37
Tabela 6.3.	Concentrações atmosféricas individuais de COVs (em µg/m ³) encontradas nas amostras coletadas em dezembro, janeiro, março, junho, e setembro	47

SUMÁRIO

Página de assinaturas	ii
Ficha catalográfica	iv
Resumo	v
Abstract	vi
Agradecimentos	viii
Abreviaturas e símbolos	ix
Índice de figuras	xi
Índice de tabelas	xiii

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	01
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	03
2.1. Fase Particulada	03
2.1.1. Material particulado em suspensão (MPS)	03
2.1.1.1. Comportamento atmosférico e destino do MPS	04
2.1.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	04
2.1.2.1. Comportamento atmosférico e destino dos HPAs	08
2.1.2.1.a. Volatilização das espécies de baixo peso molecular	09
2.1.2.1.b. Deposição e Transporte	09
2.1.2.1.a. Degradação fotoquímica	10
2.2. Fase Gasosa	11
2.2.1. Compostos orgânicos voláteis (COVs)	11
2.2.1.1. Comportamento atmosférico e destino dos COVs	14
2.1.2.1.a. Deposição seca e úmida	14
2.1.2.1.a. Degradação química e fotoquímica	14
3. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA E SAÚDE PÚBLICA	17
4. OBJETIVOS	21
5. EXPERIMENTAL	22
5.1. Caracterização dos sítios de coleta	22
5.2. Estratégia de amostragem	23
5.3. Metodologia de amostragem e estocagem	24
5.3.1. Amostragem de HPAs	24
5.3.2. Amostragem de COVs	25

5.4. Tratamento analítico	26
5.4.1. Determinação do MPS	26
5.4.2. Determinação dos HPAs	26
5.4.2.a. Extração dos HPAs presentes no material particulado	27
5.4.2.b. Cromatografia preparativa utilizada na separação dos HPAs	27
5.4.2.c. Quantificação e identificação dos HPAs	28
5.4.3. Determinação dos COVs	28
5.4.3.a. Extração e análise dos tubos adsorventes	29
5.4.3.b. Quantificação e identificação dos COVs	29
5.4.4. Precauções analíticas	30
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
6.1. Rio de Janeiro – aspectos climáticos e geográficos	31
6.2. Fase particulada	34
6.2.1. Material particulado em suspensão (MPS)	34
6.2.1.1. Concentrações totais de MPS	34
6.2.1.2. Variação sazonal das concentrações de MPS	35
6.2.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	36
6.2.2.1. Concentrações totais de HPAs	38
6.2.2.2. Variação sazonal das concentrações de HPAs	39
6.2.2.2.a. Distribuição molecular dos HPAs	40
6.2.2.2.b. Volatilização de espécies de baixo PM	43
6.2.2.2.c. Deposição úmida	44
6.2.2.2.d. Degradação Fotocatalítica	45
6.3. Fase gasosa	46
6.3.1. Compostos orgânicos voláteis (COVs)	46
6.3.1.1. Concentrações totais de COVs	46
6.3.1.2. Variação sazonal das concentrações dos COVs	49
6.3.1.2.a. Distribuição de classes de COVs	50
6.3.1.2.b. Distribuição molecular dos COVs	51
6.3.1.2.c. Relação entre BTEX e tráfego	53
6.4. Estimativa dos riscos da exposição ao benzeno e ao BaP	54
6.4.a. Benzo(a)pireno	54
6.4.b. Benzeno	55
7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	57
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
ANEXO	

1. INTRODUÇÃO

Até meados de 1980, a poluição atmosférica urbana era atribuída basicamente às emissões industriais, e as ações dos órgãos ambientais visavam ao controle das emissões dessas fontes. Com o rápido crescimento da frota veicular, verificou-se a enorme contribuição dessas emissões na degradação da qualidade do ar, principalmente nas regiões metropolitanas, onde o tráfego é mais intenso (FEEMA, 2002).

A região metropolitana do Rio de Janeiro é uma das mais densamente povoadas do país, com aproximadamente 2.300hab/km² (cerca de 10,6 milhões de habitantes distribuídos em 4.600km²) (IBGE, 2002). A irregularidade na ocupação do espaço é um fator que também influencia a atmosfera urbana, 80% da população do estado está concentrada na região metropolitana, dos quais 60% vivem no município do Rio de Janeiro. Neste município encontra-se a segunda maior concentração de população, e de fontes emissoras de poluentes do país (veículos e indústrias), ocasionando sérios problemas de poluição do ar (FEEMA, 2002).

A contaminação atmosférica no Rio de Janeiro deriva de fontes industriais, veiculares e de processos vinculados à construção civil (FEEMA, 1995). Entre as plantas industriais estão incluídas duas refinarias de petróleo.

O município do Rio de Janeiro tem uma frota de cerca de 1,7 milhões de veículos, dos quais, 6% utilizam diesel como combustível, 20% etanol, e 73% gasolina (misturada com 22-25% de etanol) (DETRAN, 2002). Vale notar que o uso de etanol e de gasolina misturada a etanol, representa um cenário único de emissões veiculares no mundo. O uso de GLP (gás liquefeito de petróleo) vem sendo cada vez mais utilizado em veículos leves, principalmente na frota de táxis e utilitários, e um grande percentual de veículos leves (cerca de 70%) é relativamente novo, com menos de 10 anos de uso (DETRAN, 2002). A quantidade de veículos circulantes é relativamente constante ao longo do ano em grandes cidades como o Rio de Janeiro. As condições meteorológicas podem, entretanto, variar o impacto destas emissões.

Típicos poluentes atmosféricos urbanos incluem: monóxido de carbono, dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos, e material particulado em suspensão. Alguns mesmo em baixos níveis podem produzir impactos ambientais e à saúde humana. Entre estes poluentes, diversos compostos orgânicos voláteis (COVs) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) estão listados. O aumento das concentrações atmosféricas destes compostos normalmente está relacionado ao aumento da intensidade do tráfego nas áreas urbanas, entretanto poluentes orgânicos

também são emitidos a partir de fontes fixas, tais como, combustão doméstica e industrial.

Os COVs são um importante grupo de poluentes atmosféricos, contribuindo para sérios problemas de poluição atmosférica, como formação de “smog” fotoquímico, e produção de ozônio na troposfera (Cheng *et al.*, 1997). Grande parte das pesquisas sobre COVs realizados no Brasil voltou-se para o estudo dos compostos carbonílicos, devido a utilização do etanol como combustível alternativo para os veículos no país (Grosgean *et al.*, 1990; Miguel, 1991). Os riscos à saúde associados à exposição aos COVs podem variar desde a irritação nas vias respiratórias até o desenvolvimento de doenças graves como o câncer (Ashford and Miller, 1998).

A classe de HPAs compreende centenas de estruturas e inclui numerosos compostos carcinogênicos e genotóxicos (IARC, 1984). Misturas complexas contendo HPAs, como fuligem de chaminés e alcatrão, estão entre as primeiras substâncias a serem associadas com o desenvolvimento de tumores em indivíduos expostos, e em experimentos com mamíferos (Santodonato, 1997). Os HPAs podem ainda reagir com outros poluentes produzindo derivados que podem ser ainda mais tóxicos que o composto original (Nicolaou *et al.*, 1984).

A concentração dos poluentes no ar depende de sua produção, e de mecanismos de dispersão e remoção. Normalmente a própria atmosfera dispersa o poluente, o que contribui para que a poluição fique em níveis aceitáveis. As velocidades de dispersão, entretanto variam com a topografia local e as condições meteorológicas reinantes. A interação entre as fontes de poluição e a atmosfera é o que vai definir a qualidade do ar; as condições meteorológicas determinam uma maior ou menor diluição dos poluentes, mesmo que as emissões não variem.

Estudos detalhados dos níveis atmosféricos de poluentes orgânicos foram realizados no Rio de Janeiro na década de 80 por Miguel e colaboradores (Daisey *et al.*, 1987; Miguel e Pereira, 1989; Miguel, 1991). Mais recentemente, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos foram avaliados por Azevedo, *et al.* (1999) em amostras coletadas principalmente durante o inverno, e em um estudo realizado em um município do norte fluminense (Azevedo *et al.*, submetido). Pereira Netto (1999) faz uma avaliação sazonal de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no município de Niterói, e apresenta resultados encontrados no verão do Rio de Janeiro.

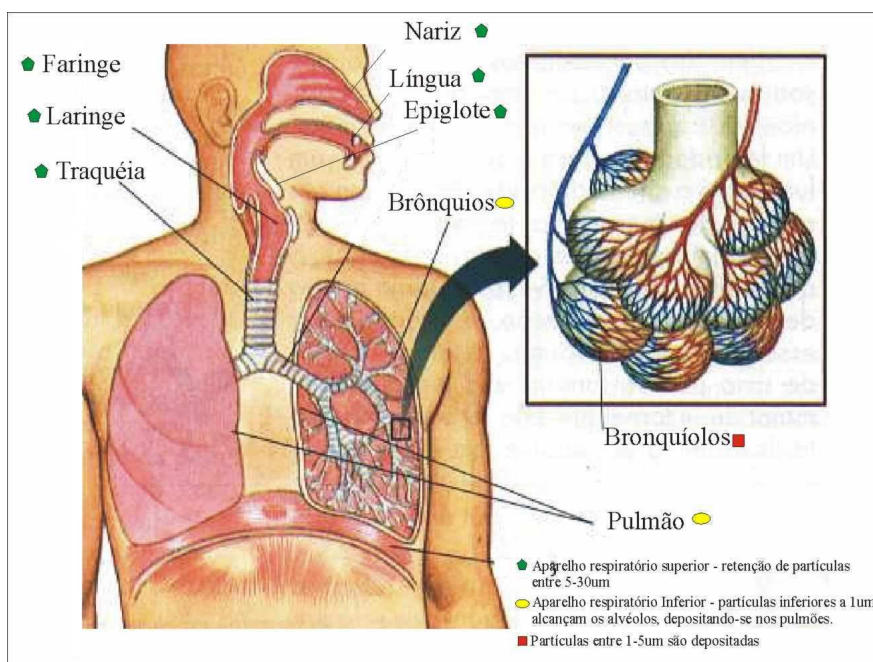
As seções seguintes tratarão, com maior destaque, das questões referentes a processos de emissão, comportamento atmosférico, e destino dos poluentes orgânicos tratados neste estudo (HPAs e COVs).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Fase particulada

2.1.1. Material particulado em suspensão (MPS)

A matéria particulada é a forma mais visível de poluição do ar. O termo material particulado em suspensão (MPS) refere-se à matéria total que é coletável. Material particulado respirável (MPR) refere-se somente àquelas partículas que são pequenas o bastante para passar pelas vias aéreas superiores e alcançar o pulmão (Fig. 2.1). Contudo, existe ainda muita controvérsia relacionada ao tamanho de partícula que é depositada no aparelho respiratório. Sua principal importância está associada ao fato do MPR poder ser irreversivelmente depositado nas vias respiratórias, e do potencial aumento da capacidade de absorção pelo trato respiratório dos poluentes incorporados a essas partículas. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), assim como outros compostos semi-voláteis, são constituintes da fração carbonácea do material particulado (Venkataraman *et al.*, 1999) e são especialmente importantes, no que diz respeito à saúde humana, devido seu conhecido caráter carcinogênico e mutagênico (IARC, 1987).



Fonte: Baumgarth, 2001

Fig. 2.1. Deposição do material particulado no aparelho respiratório humano.

O MPS urbano pode ser gerado por diversas fontes: emissões veiculares, poeira ressuspensa de solo, partículas oriundas do uso de pneus, obras de construção civil, atrito com asfalto, processos de combustão em geral, aerossol marinho, etc. A composição química do MPS gerado por cada fonte, entretanto, é altamente variável. As fontes de emissão veicular, por exemplo, produzem um material particulado que pode ser identificado pela alta concentração de carbono elementar, e de metais como chumbo (dependendo da gasolina utilizada) e bromo (Harrison *et al.*, 1996).

2.1.1.1. Comportamento atmosférico e destino do MPS

A remoção do MPS ocorre principalmente por processos de deposição seca, que é o processo de sedimentação das partículas sobre superfícies, por deposição úmida, que ocorre através de dois processos principais: (i) solvatação da partícula (hidrofílica) por moléculas de água que condensam, formando gotículas que precipitam pela ação da gravidade; (ii) por arraste das partículas em suspensão.

Baek *et al.* (1991) apresentam em seu estudo a relação entre os processos de remoção atmosférica e os tamanhos de partícula. Classificam em: (i) partículas “grossas” as que possuem diâmetro aerodinâmico de 3 a 5 μm , (ii) “finas” com 0,1 a 3 μm , (iii) e “ultrafinas” (ou submicrométricas) de diâmetro < 0,1 μm . As partículas “grossas” e “ultrafinas” possuem um tempo de residência na atmosfera limitado, embora seus mecanismos de remoção sejam diferentes. As primeiras tendem a ser removidas da atmosfera por sedimentação simples, tais como deposição seca ou úmida, enquanto as últimas predominantemente pela coalescência entre si, e/ou com partículas maiores. Partículas “finas”, com as quais HPAs atmosféricos estão predominantemente associados, difundem vagarosamente e têm pouca inércia e espera-se que se mantenham na atmosfera por alguns dias ou mais. Partículas desta faixa de tamanho não são removidas eficientemente pelas chuvas e podem ser transferidas a longas distâncias, dependendo das condições atmosféricas.

2.1.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos que consistem em dois ou mais anéis aromáticos fundidos, em arranjos que podem ser lineares, angulares, ou agrupados. Por definição contêm apenas átomos de carbono

(C) e de hidrogênio (H) em sua estrutura. Podem ser formados na combustão incompleta, a partir de processos pirolíticos ocorridos em alta temperatura envolvendo materiais orgânicos (Baek *et al.*, 1991).

Os HPAs assim como seus derivados nitrados e oxigenados têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais (ar, água, sedimentos, solos, etc.).

Os compostos pesquisados neste estudo são apresentados na Tabela 2.1, com seus nomes e abreviaturas, estruturas, fórmulas, e pesos moleculares.

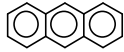

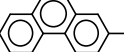

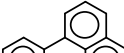

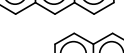
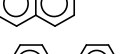

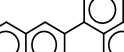
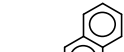
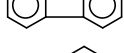
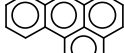
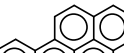
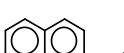
As propriedades químicas e físico-químicas destes compostos são determinadas por seus sistemas de elétrons conjugados, que variam com seus números de anéis e, conseqüentemente com seu peso molecular. Na Tabela 2.2. são apresentados os valores de algumas constantes físico-químicas que auxiliam à compreensão do comportamento ambiental dos HPAs. Em geral, possuem baixa pressão de vapor (altos pontos de ebulição e fusão), e baixa solubilidade em água, à exceção do naftaleno que é relativamente solúvel. Sua característica lipofílica é demonstrada através dos altos valores coeficientes de partição octanol/água (Tabela 2.2)

Os HPAs estão presentes na atmosfera tanto associados ao material particulado em suspensão (fase particulada), como também estão presentes na fase gasosa. Os HPAs são inicialmente gerados na forma gasosa e, dependendo de suas características físico-químicas, incorporados às partículas carbonáceas também geradas durante o processo de combustão. A incorporação dos HPAs ao material particulado em suspensão (MPS) tem sido explicada por mecanismo de adsorção e por condensação simples (Baek *et al.*, 1992).

A sua distribuição entre as fases gasosa e particulada é regida principalmente por propriedades de pressão de vapor e constante de Henry, que diminuem com o aumento do peso molecular. Daí decorre que, a volatilização a partir de superfícies contaminadas (solos, vegetação) e de partículas de MPS aumenta com a temperatura, acarretando um aumento na fase gasosa da concentração de HPAs de baixo P.M. (que possuem em geral baixas pressões).

Outros fatores também podem afetar a distribuição gás-partícula dos HPAs, como: a quantidade de partículas finas (em termos da área de superfície disponível para adsorção de HPAs) e de carbono elementar (afinidade individual do HPA com diferentes componentes orgânicos); a temperatura ambiente; e a concentração de HPAs (Baek *et al.*, 1992).

Tabela 2.1: Nomenclatura (IUPAC), abreviação, estrutura, fórmula, e peso molecular dos principais hidrocarbonetos policíclicos aromáticos estudados neste trabalho.

Nomenclatura (IUPAC)	Abreviação	Estrutura	Fórmula	Peso molecular
Antraceno*	Ant		$C_{14}H_{10}$	178
Fenantreno*	Phe		$C_{14}H_{10}$	178
Metilfenantreno	MP		$C_{15}H_{12}$	192
Pireno*	Pyr		$C_{16}H_{10}$	202
Fluoranteno*	Fluo		$C_{16}H_{10}$	202
Benz(a)antraceno*	BaA		$C_{18}H_{12}$	228
Criseno*	Chry		$C_{18}H_{12}$	228
Trifenileno	Tri		$C_{18}H_{12}$	228
Benzo(k)fluoranteno*	Bfl		$C_{20}H_{12}$	252
Benzo(b)fluoranteno*	Bfl		$C_{20}H_{12}$	252
Benzo(e)pireno	BeP		$C_{20}H_{12}$	252
Benzo(a)pireno	BaP		$C_{20}H_{12}$	252
Indeno(1,2,3-cd)pireno*	IND		$C_{22}H_{12}$	276
Benzo(g,h,i)perileno*	Bper		$C_{22}H_{12}$	276
Dibenz(a,h)antraceno*	DBA		$C_{22}H_{14}$	278

(*) Compostos indicados pela EPA para monitoramento ambiental.

Tabela 2.2: Constantes físico-químicas de alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (IPCS, 1998).

HPA	Peso Molecular	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Pressão de vapor a 25°C (Pa)	Coef. de partição octanol/água (log K _{ow})	Solubilidade em água a 25°C (µg/L)	Constante de Henry a 25°C (kPa)
Naftaleno	128	81	217,9	10,4	3,4	3,17.10 ⁴	4,89.10 ⁻²
Fluoreno	166	115-116	295	8.10 ⁻²	4,18	1,98.10 ³	1,01.10 ⁻²
Antraceno	178	216,4	342	8,4.10 ⁻⁴	4,5	73	7,3.10 ⁻²
Fenantreno	178	100,5	340	1,6.10 ⁻²	4,6	1,29.10 ³	3,98.10 ³
Pireno	202	150,4	393	6,0.10 ⁻⁴	5,18	135	1,1.10 ⁻³
Fluoranteno	202	108,8	375	1,2.10 ⁻³	5,22	260	6,5.10 ⁻⁴
Benz(a)antraceno	228	160,7	400	2,8.10 ⁻⁵	5,61	14	-
Criseno	228	253,8	448	8,4.10 ⁻⁵	5,91	2	-
Benzo(k)fluoranteno	252	215,7	480	1,3.10 ⁻⁸	5,84	0,76	4,4.10 ⁻⁵
Benzo(e)pireno	252	178,7	493	7,4.10 ⁻⁷	6,44	5,07(23°C)	-
Benzo(a)pireno	252	178,1	496	7,3.10 ⁻⁷	6,5	3,8	3,4.10 ⁻⁵ (20°C)
Perileno	252	277,5	503	-	5,3	0,4	-
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276	163,6	536	1,3.10 ⁻⁸ (20°C)	6,58	62	2,9.10 ⁻⁵ (20°C)
Benzo(g,h,i)perileno	276	278,3	545	1,4.10 ⁻⁸	7,10	0,26	2,7.10 ⁻⁵ (20°C)
Dibenz(a,h)antraceno	278	266,6	524	1,3.10 ⁻⁸ (20°C)	6,5	0,5 (27°C)	7.10 ⁻⁶
Coroneno	300	439	525	2,0.10 ⁻¹⁰	-	5,4	0,14

Estudos têm avaliado a distribuição dos HPAs no material particulado em suspensão, e sua dependência com o tamanho das partículas (Baek *et al.*, 1991). Harrison *et al.* (1996) relataram que 95% dos HPAs do ar de Londres, estavam associados a partículas menores que 3,3 μ m em diâmetro aerodinâmico. Schnelle-Kreis *et al.* (2001) encontraram para todas as amostras coletadas em Munique, concentrações máximas de HPAs associados a partículas menores que 1 μ m. Evidências de que a maior concentração de HPAs está distribuída em partículas da faixa respirável, são preocupantes devido ao reconhecido caráter mutagênico e carcinogênico desses compostos (IARC, 1987).

Quando emitidos em atmosferas poluídas, especialmente quando ocorre um episódio de "smog"¹ fotoquímico, os HPAs adsorvidos nas partículas são expostos a uma variedade de poluentes gasosos. Estes incluem intermediários reativos tais como radicais livres e espécies moleculares no estado excitado e estáveis. Os HPAs podem reagir com estas moléculas gerando outros compostos inclusive mais tóxicos. Além disso, as emissões de fumaça e partículas também interferem na formação das nuvens e nas propriedades ópticas da atmosfera, afetando desta forma a capacidade oxidativa da atmosfera e o nível de ozônio (Vasconcellos *et al.*, 1998).

2.1.2.1. Comportamento atmosférico e destino dos HPAs

Os HPAs estão sujeitos a uma variedade de processos atmosféricos através dos quais sua distribuição, remoção, transporte, e degradação podem ocorrer. A quantidade e a distribuição dos HPAs atmosféricos é dependente não apenas da magnitude das emissões, mas também da estabilidade dos HPAs na atmosfera. Vários fenômenos atmosféricos interferem na evolução dos HPAs, dentre eles, (i) a remoção física por deposição seca ou úmida; (ii) o transporte atmosférico e dispersão das massas de ar; (iii) turbulência e convecção; (iv) degradação atmosférica ou conversão por reações químicas e fotoquímicas; (v) e trocas entre as fases gasosa e particulada por deslocamento do equilíbrio de fases.

¹ "Smog" vem da contração das palavras inglesas "smoke" (fumaça) e "fog" (neblina).

2.1.2.1.a. Volatilização de espécies com baixo peso molecular

Como já foi comentado (seção 2.1.2), a temperatura é um fator que pode afetar as concentrações de HPAs na atmosfera, por alterar a distribuição gás/partícula das espécies de baixo peso molecular. O somatório das concentrações de HPAs na fase particulada geralmente decresce com o aumento da temperatura (Odabasi *et al.*, 1999). Entretanto esse efeito costuma ser mais evidenciado em estudos sazonais realizados em cidades de clima temperado, onde a variação de temperatura é maior, e permite, que no inverno, encontre-se um aumento considerável nas quantidades relativas de HPAs de baixo peso molecular na fase particulada. Em cidades de clima tropical, onde as temperaturas são mais altas ao longo de todo ano, esse fenômeno não é tão expressivo e a concentração dos HPAs de baixo peso molecular na fase particulada não sofre grandes variações (Panther *et al.*, 1999). Em geral, HPAs de dois e três anéis apresentam-se predominantemente na fase gasosa, HPAs de quatro anéis distribuem-se entre as fase gasosa e particulada, e HPAs de cinco e seis anéis estão principalmente na fase particulada (Baek *et al.*, 1991, Odabasi *et al.*, 1999).

2.1.2.1.b. Deposição e Transporte

A atmosfera é o principal caminho para o transporte e deposição dos HPAs associados ao MPS. A remoção física ou transporte das partículas em suspensão está diretamente relacionada ao seu tamanho e às condições meteorológicas (umidade e velocidade dos ventos) (Baek *et al.*, 1991).

O principal fator que parece afetar as concentrações dos HPAs na fase particulada é a quantidade de precipitação. Estas concentrações têm uma redução significativa durante a estação úmida, e a remoção por deposição úmida dos HPAs no material particulado tem sido proposta como a maior via de remoção do ambiente (McVeety and Hites, 1988; Baek *et al.*, 1991; Lang *et al.*, 2002). Panther *et al.* (1999) encontraram menores concentrações de MPS e de HPAs na estação úmida em cidades de clima tropical, entretanto não obtiveram correlação estatística significativa entre os níveis de precipitação e a concentração dos poluentes estudados. Lang *et al.* (2002) reportaram níveis superiores de HPAs, em amostras de deposição em Miami no período úmido, evidenciando neste período esses poluentes são melhores removidos do ar.

Os HPAs como já foi comentado antes estão associados principalmente com a fina fração das partículas em suspensão (seção 2.1.2). A associação dos HPAs à fina

fração das partículas atmosféricas é importante em termos de sua persistência na atmosfera, onde eles podem sofrer reações químicas. A ocorrência de HPAs em áreas remotas como o Ártico e ambientes marinhos tem sido explicada principalmente pelo transporte aéreo a partir de fontes antropogênicas (Fernandes and Sicre, 1999). A similaridade do perfil de HPAs no ar e em sedimentos assim como sua ocorrência ubíqua evidencia como seu transporte é amplo.

Outro importante estudo no destino ambiental, e na exposição humana a HPAs, é o das trocas envolvidas na interface ar/solo. Os principais processos envolvidos nas trocas ar/solo são a deposição seca, deposição úmida, e volatilização ou ressuspensão a partir do solo (Cousins *et al.*, 1999; Harrison *et al.*, 1996).

2.1.2.1.c. Degradação fotoquímica

A transformação fotoquímica tem sido considerada a forma mais importante de degradação atmosférica de HPAs atmosféricos. As reações fotoquímicas são dependentes da intensidade da radiação solar recebida e conseqüentemente têm um efeito maior durante os meses do verão. O BaP tem uma meia vida de 5,3h em condições simuladas de luz solar, enquanto o BeP é mais estável à fotólise com uma meia vida de 21,1h (Katz *et al.*, 1979). Durante um dia de maior intensidade solar, os níveis de BaP seriam reduzidos enquanto que os de BeP se manteriam praticamente constantes.

As taxas de degradação por fotólise para os diferentes HPAs mostram ampla variação, dependente principalmente da reatividade do HPA, mas também da influência da natureza do substrato ao qual estão adsorvidos. Os HPAs são mais estáveis quando adsorvidos em partículas oriundas da queima de combustíveis, do que quando presentes na forma livre. Essa característica parece estar associada a fatores físico-químicos envolvendo efeitos de estabilização por metais de transição (Baek *et al.*, 1991), ou estabilização por associação com a estrutura aromática rígida do carbono elementar (Fernandes *et al.*, in press).

A comparação da contribuição relativa das espécies reativas, ou termodinamicamente menos estáveis dos HPAs, no aerossol de um determinado lugar pode mostrar o grau de degradação daquele aerossol. Essa avaliação pode ajudar a inferir o tempo de residência do aerossol naquela atmosfera (Panther *et al.*, 1999).

A interpretação de variações sazonais do perfil de HPAs é complexa pela degradação química e fotoquímica sofrida por alguns HPAs, e é mais severa nas condições do verão devido a alta intensidade de luz solar, elevadas temperaturas e

concentração de ozônio. Esta degradação é especialmente ativa para o BaP, e BaA, numa menor proporção, para o DBA, enquanto baixas reatividades são reportadas para Bfl, e ainda inferiores para Ind (Menichini *et al.*, 1999).

2.2. Fase gasosa

2.2.1. Compostos orgânicos voláteis (COVs)

A definição de COVs levada a termo seria toda substância que apresenta o elemento carbono em sua composição, e que existe na atmosfera na forma gasosa, mas que sob condições normais de temperatura e pressão seriam líquidos ou sólidos. Um COV é por definição um composto orgânico cuja pressão de vapor a 20°C é menor que 101,3kPa, e maior que 0,13kPa. Derwent (1995), em uma análise dessa estrita definição, julga como mais adequada a estudos como o presente, o termo COV como compostos contendo carbono, encontrados na atmosfera, excluindo-se o carbono elementar, o monóxido de carbono, e o dióxido de carbono. Estes compostos incluem entre outros, os carbonílicos, os hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e clorados, e os nitratos de peroxiacila (“peroxyacetyl nitrates” ou PANs), (Fig. 2.2).

As fontes antropogênicas de COVs atmosféricos estão relacionadas principalmente aos gases de escapamento de veículos automotores, evaporação de combustível dos carros, uso de solventes, combustão de matéria orgânica em geral, processos industriais, processamento do petróleo, aterros sanitários, etc. Os processos biogênicos também podem produzir substancial aumento na concentração ambiental de COVs, e incluem as emissões a partir de plantas, queima espontânea de florestas, e processos anaeróbios em pântanos (Derwent, 1995).

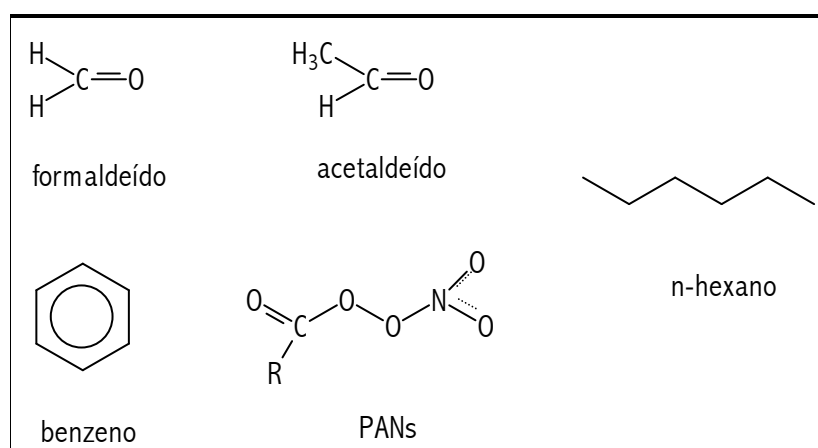


Figura 2.2. Exemplos de compostos orgânicos voláteis.

Os compostos carbonílicos estão entre as maiores espécies de compostos orgânicos associadas à poluição fotoquímica do ar, pois os aldeídos e cetonas têm um importante papel como produtos de fotoxidação de hidrocarbonetos da fase gasosa como a maior fonte de radicais livres (Baez *et al.*, 1995). As emissões veiculares são as principais fontes de emissão primária desses compostos carbonílicos nas áreas urbanas (Granby *et al.*, 1997). No Brasil, devido à utilização de etanol como combustível automotivo, o acetaldeído é o aldeído predominante em atmosferas urbanas. Essa prevalência pode ocasionar uma maior produção de nitratos de peroxiacila contribuindo assim, para um decréscimo na qualidade do ar urbano em cidades brasileiras.

Os PANs são poluentes secundários resultantes de reações na troposfera que incluem os óxidos de nitrogênio (NO_x) e acetaldeído principalmente. Apresentam propriedades lacrimojantes e são geralmente utilizados como indicadores da ocorrência de “smog” (Suppan *et al.*, 1998).

As concentrações dos COVs (e HPAs) oriundos de emissões veiculares estão relacionadas ao combustível usado, ao tipo e idade dos veículos em utilização, ao fluxo e velocidade do tráfego, e às condições ambientais da cidade (Muezzinoglu *et al.*, 2001). A fonte veicular tem sido apontada como dominante na emissão de hidrocarbonetos aromáticos voláteis em áreas urbanas (Ho and Lee, 2002; Clarkson *et al.*, 1996; Brocco *et al.*, 1997; Gee and Sollars, 1998). As emissões de COVs por veículos desempenham um importante papel na formação do “smog” fotoquímico que tem ocorrido em áreas urbanas populosas no mundo inteiro. O “smog” fotoquímico é uma mistura de poluentes secundários tais como ozônio, dióxido de nitrogênio, ácido nítrico, aldeídos, e outros compostos orgânicos, formados a partir de reações fotolíticas entre dióxido de nitrogênio e hidrocarbonetos (Cheng *et al.*, 1997). Cidades que apresentam um grande número de horas de radiação solar, como por exemplo às de clima tropical, e grandes quantidades de emissões de COVs, são freqüentemente afetadas por episódios de “smog” fotoquímico (Borrego *et al.*, 2000).

A Tabela 2.3 apresenta resultados compilados por Derwent (1995) de concentrações medidas de COVs em seis locais, que representam um gradiente de poluição na Europa. As concentrações decrescem a partir de ambientes urbanos próximos a vias de circulação veicular, para urbano “background”², e para rural e marítimo “backgrounds”. As faixas das concentrações totais de COVs diferem bastante entre os seis locais, sugerindo que fontes diferentes contribuem para: a tendência espacial observada, e para as variações observadas entre as concentrações das espécies de COVs encontradas nos diferentes locais.

² Sítios escolhidos onde a interferência de fontes antropogênicas locais é mínima.

Tabela 2.3. Concentração anual média de COVs em ppt, medidos em vários lugares na Europa (adaptada a partir de Derwent, 1995).

Composto orgânico	Canárias ambiente marítimo	Suécia ambiente marítimo	Alemanha ambiente rural	Reino Unido ambiente rural	Reino Unido ambiente urbano (background ¹)	Reino Unido ambiente urbano (roadside ²)
Etano	675	1707	2191	2804	2300	7375
Eteno	35	598	791	1546	1600	10825
Propano	115	732	1039	1313	4350	3525
Propeno	7	95	188	270	2100	5800
Isobutano	33	313	286	722	2200	6375
Acetileno (etino)	65	767	1053	1396	6550	19300
Butano	22	545	540	1637	4350	12225
Soma de butanos			265		2450	3600
Ciclopentano			22			
Isopentano		328	265	855	2100	7450
Propino			22		260	300
Pentano		241	170	443	500	2575
1,3-butadieno			20		650	800
Soma de pentanos			45		350	870
C6 não resolvidos			115			
Soma de isohexanos			149		200	850
Isopreno			19			200
Hexano			105	144	200	600
Soma de isoheptanos			130			
Heptano			77		200	
Benzeno			351	725	1150	4625
Tolueno			441	999	1550	7475
Etilbenzeno			49	244	1100	1175
m+p-xilenos			140	537	650	3825
o-xileno			62	242	450	1450
Trimetilbenzenos						1375

(1) Níveis onde existe a mínima interferência de fontes antropogênicas.

(2) Sítio próximo a rodovias de tráfego intenso.

2.2.1.1. Comportamento atmosférico e destino dos COVs

Os COVs são os principais precursores da produção de ozônio na troposfera, assumindo portanto um importante papel na poluição fotoquímica da atmosfera e, conseqüentemente, na degradação da qualidade do ar.

A variação na concentração de COVs atmosféricos pode ser influenciada principalmente por três fatores: (i) abundância sazonal de radicais hidroxila (OH^\bullet), (ii) mudanças nas fontes de emissão, (iii) modificações na capacidade de dispersão atmosférica (Cheng *et al.*, 1997).

2.2.1.1.a. Deposição seca e úmida

A remoção dos gases por precipitação, ou deposição úmida, resulta da incorporação dos gases em gotículas nas nuvens. Esse processo de remoção é eficiente apenas para substâncias hidrossolúveis. A grande maioria dos compostos orgânicos de baixo peso molecular não se encontra nessa categoria e conseqüentemente não são eficientemente removidos por deposição úmida. Os ácidos carboxílicos e os hidroperóxidos de alquila, compostos altamente polares, são provavelmente os únicos compostos orgânicos que sofrem esse processo de remoção (Derwent, 1995).

A deposição seca sobre superfícies, requer que exista o transporte dos gases para a superfície próxima à camada limite da atmosfera e subsequente adsorção na nestas superfícies ou nos elementos da superfície. Esse processo de remoção, portanto, tende a atuar eficientemente apenas para aqueles compostos orgânicos presentes na atmosfera próximos às superfícies onde essa incorporação pode ocorrer. Para a maioria dos COVs pouca informação é disponível a respeito da deposição seca, mas aparentemente esse processo de remoção não é importante (Derwent, 1995).

2.2.1.1.b. Degradação química e fotoquímica

A reação química entre os COVs e óxidos de nitrogênio (NO_x) forma na troposfera o ozônio e outros oxidantes fotoquímicos como poluentes secundários (Borrego *et al.*, 2000). Entretanto, todas as espécies de COVs não contribuem igualmente para a produção fotoquímica desses oxidantes. A importância da

contribuição de um COV individual depende de quão rápido ele pode reagir para formar espécies de radicais livres, e da quantidade máxima de formação de ozônio realizada por esta reação (Cheng *et al.*, 1997).

Os alcenos e aromáticos de alto peso molecular são geralmente as espécies mais importantes em termos de potencial de geração de ozônio (Cheng *et al.*, 1997).

As reativas espécies de radicais livres ($\cdot\text{OH}$) tem um papel fundamental na química troposférica por “removerem” a maior parte dos COVs emitidos por atividades antropogênicas. O radical $\cdot\text{OH}$ é gerado a partir da fotólise do ozônio em luz de comprimento de onda maior que 319nm. Portanto a remoção por atividade fotoquímica é normalmente mais importante no verão, com relativamente mais alta concentração de ozônio do que no inverno (NRC, 1991; citado por Na and Kim, 2001)

A reação com radicais livres determina o tempo de residência na atmosfera da maior parte desses compostos. As parafinas (alcenos) possuem geralmente um tempo de residência de 2 a 30 dias, com esse tempo decrescendo ao longo da série homóloga (diminui com o P.M.). Os alcenos têm geralmente o menor tempo de residência atmosférica de toda a classe de compostos orgânicos atmosféricos, 0,4 a 4 dias, igualmente decrescendo ao longo da série homóloga. Os hidrocarbonetos aromáticos mostram esse tempo na faixa de 0,4 a 5 dias, com a exceção do benzeno, que apresenta um tempo de residência muito mais longo, de 25 dias (Derwent, 1995). Em geral, sua reatividade segue a ordem: xilenos e alquil benzenos > tolueno > benzeno (Finlayson–Pitts and Pitts, 1986; citado por Muezzinoglu *et al.*, 2001), e possuem, portanto diferentes taxas de remoção. As razões de benzeno/tolueno são normalmente utilizadas em estudos de avaliação do transporte desses poluentes e de tipos de emissão associada (Brocco *et al.*, 1997; Gee and Sollars, 1998; Muezzinoglu *et al.*, 2001), devido sua diferente reatividade frente ao radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). A fotólise é outro importante processo de remoção, mas é limitado à faixa de compostos orgânicos que mostram uma forte absorção característica nas regiões do ultravioleta e visível do espectro. É um importante processo de perda na troposfera para aldeídos e cetonas, onde também atua como fonte de espécies de radicais livres. (Derwent, 1995).

No que diz respeito aos mecanismos de remoção atmosférica, os COVs comportam-se muito diferentemente dos compostos orgânicos semi-voláteis ligados a partículas. Os primeiros são removidos da atmosfera principalmente por oxidação por radicais $\cdot\text{OH}$, e os últimos por processos de deposição seca e úmida. Conseqüentemente, o destino final dos COVs e o dos compostos adsorvidos em

partículas (HPAs no presente estudo) na atmosfera é diferenciado. Têm-se que os processos de oxidação atmosférica envolvem a destruição do composto orgânico (dependendo da classe), gerando finalmente dióxido de carbono e água, enquanto que a deposição dos compostos semi-voláteis, pode conduzir a uma contaminação de outros ecossistemas como consequência da transferência do composto orgânico para diferentes meios ambientais (terrestre, aquático, vegetais) (Derwent, 1995).

3. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA E SAÚDE PÚBLICA

"Entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e as atividades normais da comunidade". (Resolução CONAMA nº 03/90).

Vários estudos têm relacionado os efeitos da poluição do ar e a saúde humana em cidades brasileiras (Penna e Duchiate, 1991; André *et al.*, 2000). Os resultados oriundos do monitoramento ambiental são ferramentas chaves para a elaboração de estratégias de controle da poluição ambiental. Esses dados são importantes para comparação com dados de cidades que sofrem ou sofreram com as conseqüências da poluição atmosférica, e para ajudar a identificar fontes específicas e o impacto de sua contribuição no ambiente e na saúde humana.

Numerosos esquemas de classificação podem ser delimitados para a variedade de poluentes que podem estar presentes na atmosfera. A determinação sistemática da qualidade do ar está restrita a um grupo de poluentes universalmente consagrados como indicadores da qualidade do ar, devido a sua maior freqüência de ocorrência e pelos efeitos adversos que causam ao meio ambiente. São eles: dióxido de enxofre (SO₂), partículas em suspensão (MPS), monóxido de carbono (CO), oxidantes fotoquímicos expressos como ozônio (O₃), hidrocarbonetos totais (HC) e óxidos de nitrogênio (NO_x) (FEEMA, 1995). A FEEMA, agência regulamentadora estadual, é a responsável pelo monitoramento ambiental no Rio de Janeiro. Entretanto, vem enfrentando sérios problemas de falta de infraestrutura e subdimensionamento da rede de monitoramento e, no que diz respeito à qualidade do ar, vem realizando apenas o monitoramento sistemático do MPS nos dezenove pontos de coleta da região metropolitana do Rio de Janeiro, no mais, em dois pontos (Centro e Japerí) também são realizadas medidas de O₃, e em um ponto (Jacarepaguá) de NO₂ (FEEMA, 2002).

A avaliação do risco à saúde humana da exposição a poluentes tóxicos atmosféricos deve levar em conta as fontes de emissão específicas, os tipos de poluentes prevalentes naquele ambiente e a magnitude das suas concentrações. Os compostos orgânicos em particular, devido às várias fontes de emissão, geralmente estão presentes em altas concentrações em extensas áreas urbanas industrializadas ou densamente povoadas. A ocorrência desses poluentes no ar urbano causa particular preocupação devido à natureza contínua da exposição, e do tamanho da

população sob risco. Estudos epidemiológicos têm sugerido que indivíduos que residem próximo às vias tráfego intenso experimentam mais sintomas de doenças respiratórias crônicas, diminuição da função pulmonar, e maior propensão à asma (Edwards *et al.*, 1994; Wijnen van *et al.*, 1998). Os COVs atmosféricos estão associados a exacerbação de sintomas de asma e outras doenças respiratórias (Liekauf and Kline, 1995), além disso esses compostos têm sido identificados como importantes fatores de risco ao câncer (Phillips *et al.*, 1999). O benzeno é apontado como o mais tóxico entre os COVs, é um reconhecido causador de dano cromossômico e considerado carcinogênico em humanos (Evans, 1985; Watanabe *et al.*, 1980; citados por FUNDACENTRO, 1995). A exposição crônica ao benzeno pode causar leucemia (Rinski *et al.*, 1987; Yin *et al.*, 1987; citados por FUNDACENTRO, 1995). Outras neoplasias podem estar relacionadas à exposição ao benzeno como linfoma não-Hodgkin, doença de Hodgkin, câncer de pulmão, esôfago, estômago, nasofaringe, intestino (FUNDACENTRO, 1995). No Brasil, como medida de controle da emissão do benzeno, o Ministério da Saúde e o Ministério do Trabalho, determinaram a partir da Portaria Interministerial MS/MTb N° 3, de 24/04/1982, o valor de 1% como limite máximo da concentração de benzeno em produtos acabados (solventes, combustíveis) (FUNDACENTRO, 1995).

Não existem níveis seguros de exposição ao benzeno, mas a Organização Mundial de Saúde (OMS) propõe para 2010, um valor limite de 3ppb ($10\mu\text{g}/\text{m}^3$) de benzeno no ar (ENDS Report; citado por Costa, 2001).

Os HPAs e seus derivados são compostos mutagênicos e estão associados ao aumento da incidência de diversos tipos de câncer no homem (IARC, 1987). Como já foi apresentado anteriormente, os HPAs estão distribuídos entre a fase gasosa e o MPS. A maior parte dos HPAs presentes no MPS está associada às partículas mais finas, que são capazes de atingir as vias respiratórias inferiores (Schnelle-Kreis *et al.*, 2001), onde o processo de eliminação dos HPAs associados a partículas é lento. Os compostos associados às partículas mais finas são os de maior peso molecular, e de grande interesse toxicológico por serem os mais carcinogênicos (Tabela 3.1). E os processos de combustão (emissões veiculares principalmente) tendem a formar partículas finas carbonáceas, de caráter lipofílico, que acabam favorecendo a absorção desses HPAs pelo trato respiratório. A Tabela 3.1. apresenta um resumo das propriedades carcinogênicas, genotóxicas, e mutagênicas de alguns HPAs.

Os poluentes orgânicos tratados neste estudo não são rotineiramente monitorados no ar urbano do Rio de Janeiro, e nenhum padrão ambiental de qualidade do ar foi estabelecido para eles no Brasil.

Tabela 3.1: Propriedades carcinogênicas e mutagênicas de alguns HPAs (adaptado a partir de Bouchez et al., 1996).

HPA	Carcinogenicidade ^a	Genotoxicidade ^b	Mutagenicidade ^c
Fluoreno	I	L	-
Fenantreno	I	L	+
Antraceno	N	N	-
Fluoranteno	N	L	+
Pireno	N	L	+
Benz(a)antraceno	S	S	+
Criseno	L	L	+
Trifenileno	I	I	+
Benzo(b)fluoranteno	S	I	+
Benzo(j)fluoranteno	S	I	+
Benzo(k)fluoranteno	S	I	+
Benzo(e)pireno	I	L	+
Benzo(a)pireno	S	S	+
Perileno	I	I	+
Indeno(1,2,3-cd)pireno	S	I	+
Dibenz(a,c)antraceno	L	S	+
Dibenz(a,h)antraceno	S	S	+
Dibenz(a,i)antraceno	L	I	+
Benzo(g,h,i)perileno	I	I	+
Coroneno	I	I	+

(a) Evidências carcinogênicas por experimentação em animais: suficientes (S) ou limitadas (L), ausência ou insuficiência de dados (I); não carcinogênico (N).

(b) Testes de genotoxicidade em curto prazo (deterioração de ADN, mutagenicidade, anomalias cromossômicas): classificação idêntica à de carcinogenicidade.

(c) Mutagenicidade no teste de Ames (Ames *et al.*, 1975): resultados positivos (+), ou negativos (-).

Abreviaturas: HPA – hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; ADN – ácido desoxirribonucleico

As investigações e discussões acerca desse tema podem contribuir para o enriquecimento de debates no campo da saúde pública, pois geram dados sobre os tipos de poluentes presentes e seus níveis na atmosfera. Esses dados, em conjunto com informações toxicológicas, sedimentam o conhecimento sobre a maior ou menor prevalência das enfermidades que têm como fator de risco a associação com a poluição atmosférica. Contribuem ainda, auxiliando na conscientização sobre a necessidade da criação de limites de tolerância ambiental, e da implementação de legislações mais restritivas quanto à emissão de poluentes. A redução dos níveis dos poluentes orgânicos reflete, em um primeiro momento, menores custos com doenças respiratórias, e considerando ainda que muitas dessas substâncias são sabidamente carcinogênicas, reflete principalmente uma medida de promoção à saúde.

Neste contexto esse trabalho visa contribuir para: (i) levantar e sistematizar os dados de forma a tornar disponível na bibliografia nacional existente; (ii) contribuir para o aprofundamento teórico e metodológico do laboratório de toxicologia/CESTEH/ENSP/FIOCRUZ; (iii) colaborar para tornar cada vez mais consistente a discussão sobre poluição atmosférica urbana por poluentes orgânicos.

Os resultados preliminares deste trabalho deram origem ao artigo (em anexo) *“Characterization and sources of nonpolar lipids in aerosols over the city of Rio de Janeiro”*, M. B. Fernandes, L. S. R. Brickus, J. C. Moreira, J. N. Cardoso, F. L. Neves. Submetido para publicação no livro: *“In Facets of Environmental Geochemistry in Tropical and Sub-tropical Environments (Eds. L.D. de Lacerda and R.E. Santelli), Springer-Verlag. Berlin, Germany”*.

4. OBJETIVOS

O objetivo principal do presente estudo foi a caracterização das emissões de MPS, HPAs e COVs para atmosfera urbana do Rio de Janeiro.

Os objetivos específicos foram:

- I. Efetuar a coleta dos poluentes em diferentes períodos (estação chuvosa e seca) em 04 sítios afetados de forma diversa por atividades antropogênicas
- II. Relacionar os compostos encontrados com as principais fontes de emissão existentes.
- III. Avaliar as tendências espaciais e sazonais dos poluentes investigados.
- IV. Confrontar os resultados encontrados com os disponíveis de outras cidades, preferencialmente de clima tropical.
- V. Estimar os riscos à saúde pública da exposição ambiental ao benzeno e ao BaP.

5. EXPERIMENTAL

5.1. Caracterização dos sítios de coleta

Foram escolhidos como sítios de coleta, pontos próximos aos da rede de monitoramento da FEEMA (Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente) utilizados para obtenção de séries históricas de material particulado no Rio de Janeiro. As localizações dos respectivos sítios estão listadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Sítios de coleta selecionados para o estudo da poluição atmosférica: Alto da Boa Vista, Ilha do Governador, Centro, Avenida Brasil.

<i>Sítios</i>	<i>Local</i>	<i>Tipo de emissão</i>
Alto	Estrada da Paz/Alto da Boa Vista	“Background”*
Ilha	Rua Ipuá/Ilha do Governador	Industrial
Centro	Av. Erasmo Braga/Centro-RJ	Tráfego
Brasil	Av. Brasil/Manguinhos	Tráfego e Industrial

(*) Local onde a concentração de poluentes mostra interferência mínima de fontes antropogênicas.

A escolha dos sítios de coleta obedeceu ao seguinte critério:

O sítio localizado no Centro foi escolhido por situar-se próximo à subestação de coleta de material particulado da FEEMA que apresenta média anual de material particulado acima do padrão primário anual ($80\mu\text{g}/\text{m}^3$, média geométrica anual) de qualidade do ar estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (FEEMA, 1995). E por ser um local afetado principalmente pelo tráfego intenso.

Padrões primários de qualidade do ar são as concentrações, que uma vez ultrapassadas, poderão afetar à saúde da população, no Brasil é estabelecido pela Resolução N° 3 do CONAMA (FEEMA, 1995).

O sítio da Avenida Brasil, por sua vez, é relativamente próxima à subestação de monitoramento da FEEMA em Bonsucesso, que apresenta as mais altas concentrações de material particulado do município, onde aproximadamente 30% dos dias avaliados pela FEEMA estão acima do padrão primário diário ($240\mu\text{g}/\text{m}^3$, valor de 24 horas). É uma área que apresenta fontes antropogênicas diversificadas, sendo as principais: a Avenida Brasil (maior corredor de tráfego da Região Metropolitana, com um fluxo diário de 250 mil veículos (CET-Rio, 2002); o pólo industrial da baixada fluminense; e pequenas indústrias nas proximidades. Além disso, este sítio está

localizada na linha norte-sul dos ventos, captando a poluição industrial produzida na Baixada Fluminense (Nova Iguaçu, Belford Roxo e Duque de Caxias) (Figura 5.1).

O sítio localizado na Ilha do Governador foi escolhido pela possibilidade de refletir em certas condições meteorológicas as emissões industriais carreadas à cidade, a partir da Refinaria de Duque de Caxias.

O sítio do Alto da Boa Vista foi escolhido como "background", ou controle, local onde os níveis de poluentes têm a interferência mínima de fontes antropogênicas. Este sítio encontra-se nos limites de 3200 hectares de florestas tropicais do Parque Nacional da Floresta da Tijuca e apresenta concentrações de material particulado extremamente baixas, entre 30 e 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (FEEMA, 1995).

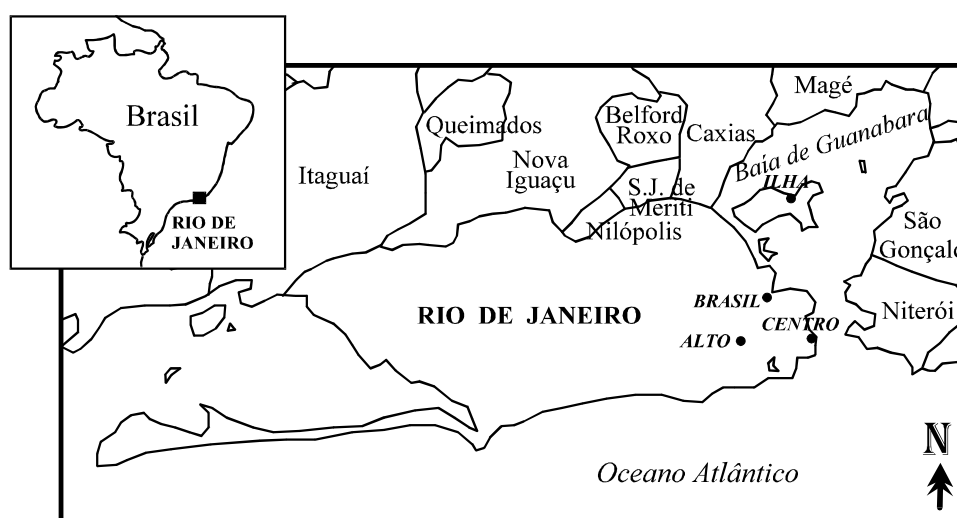


Figura 5.1. Sítios de coleta de poluentes atmosféricos.

5.2. Estratégia de amostragem

As amostragens foram realizadas entre terças e sextas-feiras, uma vez que o estudo realizado pela FEEMA em cooperação com o Governo alemão (FEEMA, 1995) demonstrou um acúmulo de concentrações de material particulado durante a semana, culminando às quintas-feiras, nos sítios que recebem influência de tráfego. Segundo este mesmo trabalho, nos pontos de coleta influenciados pela atividade industrial, os níveis de concentração são praticamente constantes nos dias úteis e decrescem no fim de semana.

Com o objetivo de investigar os efeitos sazonais nas concentrações e distribuições dos compostos estudados foram realizadas amostragens nos meses de dezembro (09/12/1998), janeiro (21/01/1999), março (09/03/1999), junho (17/06/1999),

e setembro (14/09/1999). Na amostragem realizada em setembro, não foi realizada coleta no sítio do Alto da Boa Vista.

As amostras foram coletadas em dias claros, sem precipitação, e realizadas simultaneamente em todos os sítios, a fim de comparar os tipos de contaminantes e suas concentrações.

Foram caracterizados em todos os sítios de coleta: material particulado em suspensão; compostos orgânicos voláteis; e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

5.3. Metodologia de amostragem e estocagem

5.3.1. Amostragem de HPAs

A metodologia de amostragem consiste em reter o MPS presente no ar atmosférico sobre um filtro de fibra de quartzo (Tissuquartz, 2500QAT-UP, 8x10 IN, German Sciences Membrane Filters), para posterior extração e análise dos compostos adsorvidos nestas partículas.

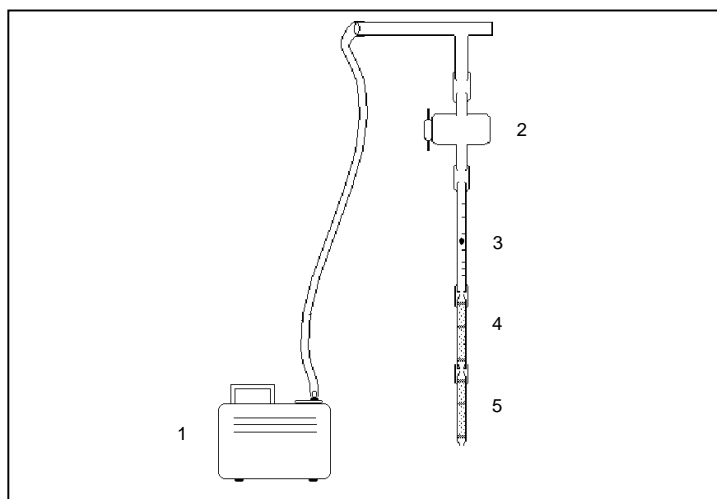
Foi empregado um amostrador de grandes volumes ("Hi-Vol", HVC-500 Sibata, Japão), que succiona o ar ambiente através de uma bomba, como mostrado na figura 5.2. As partículas atmosféricas foram retidas sobre o filtro (de 110mm de diâmetro), a uma vazão média de $0,4\text{m}^3/\text{min}$, por um período de 24 horas ininterruptas. O fluxo utilizado para o cálculo do volume total de ar amostrado, foi a média entre o fluxo inicial, medido no rotâmetro da bomba, e o fluxo final medido no término da amostragem. Após a amostragem, os filtros foram envoltos em folha de papel alumínio e armazenados em freezer, à temperatura em torno de -10°C , para posterior pesagem, extração e análise.



Figura 5.2. Sistema de amostragem (grandes volumes, "Hi-Vol") utilizado para a coleta de MPS para determinação de HPAs.

5.3.2. Amostragem de COVs

Na amostragem de COVs foi empregado o sistema de amostragem múltipla adaptado por Brickus (1997), que consiste em fazer passar o ar do ambiente por tubos de adsorventes (XAD-2 e carvão ativado), combinados em série, onde os compostos de interesse ficam retidos. Sendo assim, em cada ponto de amostragem utilizou-se um aparato semelhante ao ilustrado na Figura 5.3.



1- bomba portátil; 2 - válvula reguladora de fluxo; 3 - rotâmetro; 4 - tubo de carvão; 5 - tubo de XAD-2.

Figura 5.3. Sistema de amostragem utilizado para determinação atmosférica de COVs.

A entrada de ar de uma bomba portátil de fluxo constante (Marca: St 3 super ar, NS indústria de aparelhos médicos Ltda.) foi conectada por meio de tubo Tygon[®] a um tubo de vidro com saídas laterais paralelas (“manifold”). Em cada saída foi adaptada uma torneira de Teflon[®], a fim de ajustar a vazão, que variou de 0,2L/min, na amostragem realizada em dezembro e janeiro, para 0,5L/min nas amostragens posteriores (volumes de amostragem de cerca de 0,3m³ e 0,5m³ respectivamente), e um indicador de vazão (rotâmetro – Gilmond Inst. Niles, II., E.U.A.). Os cartuchos de amostragem contendo o material adsorvente tiveram suas extremidades devidamente abertas, e foram presos à entrada de ar do rotâmetro, respeitando-se a indicação do sentido do fluxo expressa nos tubos. O material foi fixado um ao outro com segmentos de tubo Tygon[®], e a vedação feita com fita Teflon[®]. O período de amostragem foi de 24 horas ininterruptas.

Foram utilizados os tubos conectados em série: XAD-2 (SKC Inc., Eight Four, PA, E.U.A., Cat No. 226-92) contendo 120mg do adsorvente no leito principal e 60mg no leito secundário), e carvão ativado (aprovado por NIOSH; SKC Inc., Eight Four, PA,

E.U.A., Cat No. 226-91) contendo 100mg do adsorvente no leito principal e 50mg no leito secundário.

Depois de decorrido o tempo de amostragem, os tubos tiveram suas extremidades devidamente vedadas e foram envoltos em filme plástico, seguido de folha de alumínio, e posteriormente colocados em saco plástico do tipo ZipLoc[®]. Os tubos e seus respectivos brancos foram armazenados em freezer, à temperatura de -10°C para posterior extração e análise.

5.4. Tratamento analítico

5.4.1. Determinação do MPS

A massa do MPS foi determinada gravimetricamente com uma balança de precisão ($\pm 0,001\text{mg}$ – Sartorius-AG-Gottingen-M5P-Germany). Cada filtro foi pesado 5 vezes antes e após às coletas. A massa do MPS foi calculada como a diferença entre as médias aritméticas destas pesagens. A concentração do material particulado foi então determinada através da relação entre a massa retida no filtro e o volume de ar filtrado, e expressa em mg/m^3 .

Os filtros foram reservados para posterior extração dos HPAs presentes no material particulado.

5.4.2. Determinação dos HPAs

Os filtros de fibra de quartzo após serem pesados para se determinar a massa de material particulado retido, passaram por um processo de extração dos HPAs. Os HPAs foram extraídos do material particulado retido nos filtros de fibra de quartzo, utilizando a técnica de extração por solvente em banho de ultra-som. O extrato obtido foi separado através de cromatografia preparativa, a fim de se isolar a fração apolar. Posteriormente os HPAs foram analisados utilizando a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

5.4.2.a. Extração dos HPAs presentes no material particulado

Cada filtro de fibra de quartzo utilizado na amostragem foi dividido em 8 partes iguais. Os pedaços foram colocados em um erlenmeyer, onde foi realizado o processo de extração com solvente.

Foi adicionado ao erlenmeyer, 100mL de uma mistura de metanol e diclorometano (1:3 V/V), e em seguida a solução da mistura de padrões internos, fenantreno e pireno deuterados, nas concentrações 5,70 μ L/mL, e 4,78 μ L/mL respectivamente. O volume adicionado variou entre as amostras, adicionou-se 60 μ L nas amostras do Alto da Boa Vista, 70 μ L nas da Ilha do Governador, 80 μ L nas do Centro, e 200 μ L nas da Avenida Brasil. Realizou-se banho em ultra-som por 15 minutos. Em seguida o extrato obtido foi filtrado e recuperado em um balão de fundo redondo. Esta operação foi repetida por duas vezes (excetuando-se a adição dos padrões). Os três extratos resultantes foram reunidos no balão, concentrados por evaporação rotatória à pressão reduzida, e transferidos para um frasco de vidro com capacidade de 4mL (vial). O extrato final foi conservado em -10°C, até a separação dos HPAs.

5.4.2.b. Cromatografia preparativa utilizada na separação dos HPAs

Os HPAs foram isolados do extrato final por cromatografia preparativa com sílica desativada 5% (Sílica Gel 60 CC, 230-400 Mesh, Merk), seguindo a metodologia desenvolvida por Conde (1989).

Foi utilizada como coluna, uma pipeta Pasteur, sua extremidade inferior foi vedada com algodão pré-tratado, sendo então preenchida com 0,5g da sílica gel. Realizou-se uma deposição rápida da sílica em hexano, para obtenção de um preenchimento homogêneo livre de “bolhas” de ar, e de uma superfície plana.

O extrato obtido do material particulado foi evaporado a seco à temperatura ambiente, sob fluxo de nitrogênio, no próprio frasco. Foi realizada então a separação das frações apolar e polar, pela eluição através da coluna de sílica gel, com solventes de polaridade crescente.

A fração apolar foi obtida pela eluição com 3,6mL de hexano (volume total utilizado na operação), seguida de 2mL de uma mistura de tolueno e hexano (1:3 V/V). O hexano foi adicionado aos poucos ao frasco contendo o extrato evaporado, com o uso de uma pipeta “Pasteur” (com objetivo de rinsá-lo), e este levado ao banho em ultra-sons por 30 segundos. O volume foi transferido para a coluna de sílica gel. Esta

operação foi realizada 3 vezes, visando garantir uma transferência eficiente. O volume da fração obtida foi reduzido à temperatura ambiente, sob fluxo de nitrogênio. Esta fração apolar foi analisada por CG-EM.

5.4.2.c. Quantificação e identificação dos HPAs

A quantificação e identificação dos HPAs foi realizada por cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-EM).

As análises em CG-EM foram realizadas em um cromatógrafo da marca Hewlett-Packard (HP), modelo 5890, utilizando uma coluna capilar de sílica fundida DB5, J&W Scientific (fase contendo 5% fenilmetilsilicone, 30m x 0,25mm x 0,25 μ m), utilizando o seguinte programa de temperatura: 50°C-25°C/min-150°C-4°C/min-300°C(isoterma de 18,5min). A temperatura do injetor (injeção sem divisão de fluxo) foi ajustada em 280°C. O cromatógrafo era acoplado a um espectrômetro de massas HP, modelo 5972. A temperatura da fonte foi regulada em 300°C, a energia de ionização em 70eV, e dwell 50ms. Dois diferentes grupos de íons foram monitorados em modo SIM ("selected ion monitoring"): o grupo 1 (3 ciclos/s) incluiu os HPAs de peso molecular: (P.M) 178, 192, 202, assim como os padrões internos perdeuterados (P.M. 188 e 212); e o grupo 2 (3,7 ciclos/s) incluiu os HPAs de P.M. 228, 252, 276, e 278. O gás carreador utilizado foi o hélio. O volume de amostra injetado foi de 1 μ L, em duplicata.

Os compostos individuais foram identificados através do tempo de retenção e da fragmentação em CG-EM, em modo "scan" (faixa de varredura de massas de 40 a 600u.m.a.), foram confirmados a partir dos tempos de retenção de padrões autênticos. A quantificação foi feita com base na comparação das áreas dos picos cromatográficos com as áreas dos picos dos padrões internos fenantreno e pireno deuterados (áreas em CG-EM/SIM). O limite de quantificação para os compostos individuais foi estimado em torno de 1ng (sinal/ruído ≥ 10).

5.4.3. Determinação dos COVs

Os COVs foram quantificados utilizando a técnica de cromatografia gasosa (CG) acoplada a detector de ionização em chamas e qualificados por CG acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). A metodologia utilizada na determinação de COVs foi a adaptada por Brickus (1997).

5.4.3.a. Extração e análise dos tubos adsorventes

Cada tubo de vidro contendo adsorvente foi quebrado com a ajuda de um alicate, e cada leito de carvão ativado colocado em um “vial” de 2mL. Os COVs foram extraídos pela adição de 1,0mL de diclorometano, dopado com tolueno deuterado, na concentração 20µg/mL, usado como padrão interno.

Os “vials” foram selados colocando-se primeiramente um pequeno retalho de folha de papel alumínio entre a tampa e o “vial”, para evitar a contaminação com ftalatos oriundos do selo plástico da tampa de alumínio. As amostras foram guardadas em freezer em uma temperatura inferior a 0°C.

O mesmo procedimento de extração e análise foi realizado com os tubos adsorvente contendo XAD-2.

5.4.3.b. Quantificação e identificação dos COVs

A quantificação dos COVs foi realizada por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização em chama (CG-DIC), e a identificação feita por cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-EM).

As análises em CG-DIC foram realizadas em um cromatógrafo da marca Hewlett-Packard (HP), modelo 5890, com integrador HP, modelo 3390A, utilizando uma coluna capilar de sílica fundida HP-5 (fase contendo 5% fenilmetilsilicone, 50m x 0,32mm x 1,05µm), utilizando o seguinte programa de temperatura: 35°C(5min)-10°C/min-200°C(5min). As temperaturas do injetor (injeção sem divisão de fluxo) e do detector foram ajustadas respectivamente em 260 e 310°C. O gás carreador utilizado foi o hidrogênio. O volume de amostra de 1µL foi injetado em duplicata.

As análises em CG-EM foram realizadas na mesma coluna e programação de temperatura estipulada para as análises em CG-DIC, o aparelho utilizado foi um cromatógrafo da HP, modelo 5890, acoplado a um espectrômetro de massas HP, modelo 5972. A temperatura da fonte foi regulada em 280°C, a energia de ionização em 70eV, e a faixa de varredura de massas de 35 a 350u.m.a. O gás carreador utilizado foi o hélio. O volume de amostra injetado foi de 1µL.

Os compostos individuais foram identificados através do tempo de retenção e da fragmentação em CG-EM. A sua quantificação foi feita com base na comparação das áreas dos picos cromatográficos com a área pico referente ao padrão interno

tolueno deuterado. O limite de quantificação para os compostos individuais foi estimado em torno de 0,1 µg injetado (sinal/ruído ≥ 10).

5.4.4. Precauções analíticas

Os filtros de fibra de quartzo foram aquecidos à temperatura de 450°C por mais de 5 horas para reduzir a interferência do carbono presente em filtros novos. Os filtros submetidos a este tratamento foram envoltos em papel alumínio esterilizado. Todas as partes do material de coleta e de laboratório em contato com as amostras foram previamente limpos por aquecimento à 450°C por mais de 6 horas e/ou por lavagem com solventes.

Foram utilizados solventes do tipo “para análise de resíduos orgânicos”, durante toda a seqüência experimental e na preparação de soluções padrões. Os lotes de solventes foram analisados periodicamente para evitar qualquer contaminação. Brancos foram realizados visando o controle de eventuais contaminações durante a coleta, transporte, estocagem, e análise. Foram obtidos a partir da extração de filtros tratados termicamente, e que não foram utilizados nas amostragens, mas participaram de todo o processo de transporte, armazenamento e extração.

Foram analisados os leitos secundários dos tubos adsorventes XAD-2 e carvão ativado, a fim de assegurar que os COVs haviam sido coletados, na sua totalidade, no leito principal.

As tampas dos frascos utilizados foram revestidas com papel alumínio a fim de evitar contaminação por ftalatos.

O rendimento do tratamento analítico foi calculado a partir dos padrões internos adicionados.

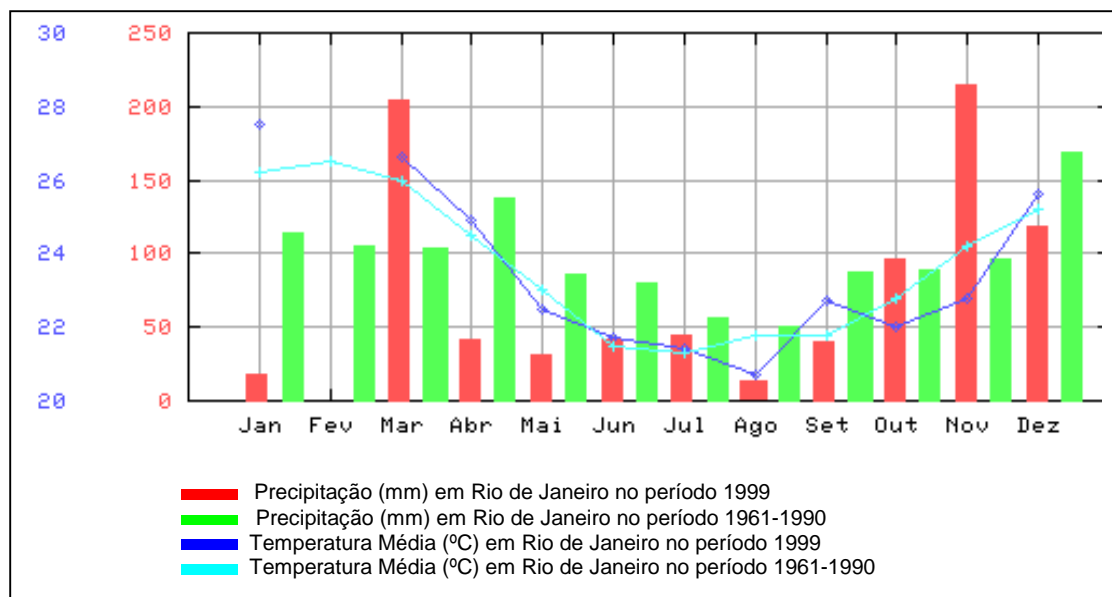
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Rio de Janeiro – aspectos climáticos e geográficos

A qualidade do ar de um determinado lugar é dependente de complexas interações entre fatores locais, fontes poluentes, e condições atmosféricas. O Rio de Janeiro além de sua característica urbana variável apresenta a proximidade do mar, montanhas e da Baía da Guanabara. A cidade apresenta uma topografia acidentada que cria microclimas naturais, produzindo um fluxo de ar complexo e heterogêneo, quanto à distribuição e dispersão dos poluentes (FEEMA, 1995).

Uma avaliação climatológica da tendência dos ventos mostra uma maior frequência de ocorrência na linha sul-sudeste para norte-noroeste em praticamente todos os meses do ano. Portanto, considerando a localização do Rio de Janeiro em relação à direção predominante dos ventos, os locais próximos da orla marítima recebem uma ventilação natural que tende a transportar a poluição para o interior do continente (norte), desde que não existam barreiras físicas ao escoamento do ar, como montanhas e elevados obstáculos. Normalmente devido a perda da velocidade por atrito, as áreas mais interioranas recebem esses ventos, com baixíssima velocidade, concorrendo para menor dispersão dos poluentes nestes locais (FEEMA, 1995). Os ventos têm grande importância no transporte de poluentes atmosféricos devido sua capacidade de arrastar consigo praticamente todos os poluentes atmosféricos existentes.

O índice pluviométrico anual é sempre superior a 1500mm (INMET, 2002). A Fig. 6.1 mostra um gráfico climatológico com dados de temperatura e precipitação média mensal no Rio de Janeiro no ano de 1999 (ano em que foram coletadas as amostras, exceto a de dezembro/1998) e da média mensal encontrada entre os anos 1961 e 1990 (INMET, 2002). No ano de 1999 entre os meses de abril e setembro, os níveis de precipitação estiveram relativamente mais baixos, não existem dados disponíveis para o mês de fevereiro deste ano na fonte consultada. Entre os meses maio e setembro ocorre uma queda na pluviometria mensal, e freqüentes fenômenos de inversão térmica, com altas concentrações de oxidantes fotoquímicos (Campos *et al.*, 1999).



Fonte: INMET, 2002

Fig. 6.1 Gráfico climatológico de dados sobre a temperatura e precipitação (mm) mensais no Rio de Janeiro no ano de 1999, e média mensal entre os anos 1961-1990.

A temperatura do ar é outro parâmetro de grande interesse para os estudos sobre meio ambiente urbano. Basicamente reflete os resultados das trocas energéticas entre a superfície do solo e a atmosfera. Para a qualidade do ar, a resposta direta para o aquecimento da camada de ar próxima à superfície, promove uma situação de maior ou menor instabilização. Temperaturas mais altas, como as registradas no verão, conduzem à formação de movimentos verticais ascendentes mais pronunciados (convecção), concorrendo para um eficiente arrastamento dos poluentes localizados nos níveis mais baixos para os níveis mais elevados. Enquanto que no inverno essas as temperaturas mais baixas não induzem aos movimentos verticais termicamente induzidos, o que dificulta a dispersão dos poluentes (FEEMA, 1995). A avaliação das temperaturas médias indica uma visível sazonalidade, muito embora com baixa variação (Fig. 6.1).

Na avaliação do parâmetro insolação, tem-se que o número de horas em que o sol brilha em cada mês do ano é função não apenas da nebulosidade existente, mas, também, da duração dos dias (mais longos no verão e mais curtos no inverno). O menor valor registrado no ano ocorre em setembro (136,9h). O maior valor relativo registrado ocorre em fevereiro (207,0h). As implicações diretas da insolação na qualidade do ar estão relacionadas à indução à formação de oxidantes atmosféricos como poluentes secundários (FEEMA, 1995).

Diversos trabalhos buscam relacionar concentrações de poluentes e parâmetros meteorológicos como temperatura, precipitação atmosférica, umidade relativa, velocidade e direção dos ventos, nebulosidade, e incidência solar (Panther *et al.*, 1999; Odabasi *et al.*, 1999; Na and Kim, 2001; Cheng *et al.*, 1997). Em nosso estudo fazemos algumas destas correlações que são mostradas na discussão sobre HPAs e COVs, e comparamos com os dados reportados nestes trabalhos.

A avaliação sazonal de poluentes atmosféricos ajuda a entender quais os principais processos que podem estar associados às alterações identificadas. Em cidades de clima temperado, por exemplo, as variações nas concentrações de HPAs são geralmente atribuídas ao aumento das emissões durante o inverno, principalmente relacionado a processos de combustão para aquecimento interno (tanto combustíveis fósseis como madeira) (Pistikopoulos *et al.*, 1990; Baek *et al.*, 1992; Harrison *et al.*, 1996). Entretanto, em cidades de clima tropical, como o Rio de Janeiro, normalmente há uma menor variação a partir de fontes estacionárias ao longo do ano, pois o aquecimento interno não é necessário, e achados sazonais devem ser explicados por outros fenômenos. Um dos mecanismos mais favoráveis à remoção de poluentes atmosféricos é a precipitação. Em situações de chuvas fortes e persistentes percebe-se uma limpeza da atmosfera. Pela análise do perfil pluviométrico no Rio de Janeiro (Fig. 6.1), fica clara a existência de dois períodos: o seco (embora com pouca precipitação), nos meses de inverno; e o chuvoso, que ocorre durante o verão. Diante disso, e para possibilitar uma avaliação sazonal que simplifique a discussão dos dados obtidos, dividimos em dois períodos o estudo realizado: (i) estação úmida, que compreende a média dos resultados obtidos para os meses dezembro, janeiro, e março; e (ii) estação seca, que compreende a média dos resultados de junho, e setembro.

6.2. Fase particulada

6.2.1. Material particulado em suspensão (MPS)

Os resultados obtidos das amostras coletadas são apresentados de forma a expressar a massa de MPS coletado pelo volume de ar amostrado ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Na Tabela 6.1 estão as concentrações de MPS encontradas em cada sítio de coleta, nas amostragens realizadas.

Tabela 6.1. Dados referentes à coleta do MPS nos sítios: Alto da Boa Vista, Ilha do Governador, Centro, Avenida Brasil

Amostra	Meses	MPS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Alto da Boa Vista	dez	33,5
Alto da Boa Vista	jan	32,4
Alto da Boa Vista	mar	26,9
Alto da Boa Vista	jun	29,0
Ilha do Governador	dez	72,7
Ilha do Governador	jan	56,3
Ilha do Governador	mar	99,4
Ilha do Governador	jun	94,9
Ilha do Governador	set	135,6
Centro	dez	119,1
Centro	jan	47,5
Centro	mar	75,7
Centro	jun	126,7
Centro	set	112,9
Avenida Brasil	dez	120,8
Avenida Brasil	jan	138,0
Avenida Brasil	mar	178,0
Avenida Brasil	jun	100,1
Avenida Brasil	set	228,1

Abreviatura: MPS - material particulado em suspensão

6.2.1.1. Concentrações totais de MPS

A avaliação espacial do MPS mostra a média mais elevada para o sítio da Avenida Brasil ($158,3\mu\text{g}/\text{m}^3$), como provável reflexo das emissões veiculares oriundas do intenso tráfego nesta região. A sítio da Ilha do Governador apresentou níveis próximos aos do Centro ($96,9\mu\text{g}/\text{m}^3$, e $101,3\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente), entretanto as fontes de MPS parecem distintas, pois no Centro as emissões veiculares são dominantes, e no sítio da Ilha do Governador não são expressivas a ponto de sustentar esses níveis. Contudo, esse sítio tem a característica de se encontrar em uma região onde muitas ruas não são asfaltadas, o que facilita a ressuspensão da

poeira do solo. A avaliação dos níveis de HPAs associados a estas amostras (Seção 6.2.2.1) fornecerá mais elementos para discussão da origem das fontes emissoras desse MPS. A menor média foi a do sítio do Alto da Boa Vista com $31,4\mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo este sítio considerado o “background” do estudo.

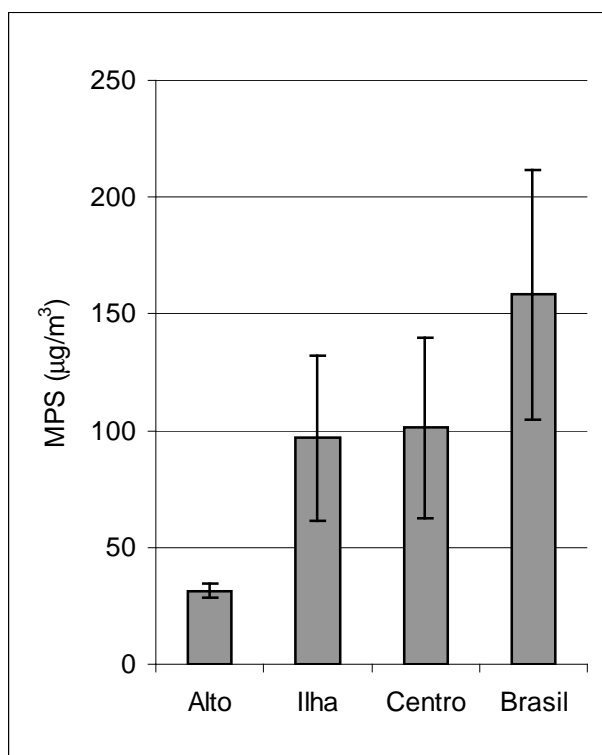


Fig. 6.2. Média das concentrações de material particulado em suspensão (MPS) (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) encontradas neste estudo. As barras de erros indicam o desvio padrão.

6.2.1.2. Variação sazonal das concentrações de MPS

A avaliação sazonal do MPS revela que na estação seca são encontrados os maiores níveis (Fig. 6.3.), esses resultados parecem estar refletindo a diminuição da precipitação nesta época, e conseqüente aumento do MPS, devido às condições de deposição úmida desfavoráveis. Na estação úmida, além da precipitação ser superior, as chuvas são mais intensas e promovem uma deposição úmida mais eficiente dos poluentes atmosféricos (Lang *et al.*, 2002). Essa tendência é consistente com a encontrada no estudo sazonal dos níveis de aerossol realizado por Castanho e Artaxo (2001) que reportam níveis superiores de MPS no inverno da região metropolitana de São Paulo. Normalmente, os níveis de MPS estão diretamente relacionados à concentração dos poluentes que se apresentam nele suportados, dentre os quais os HPAs do presente estudo.

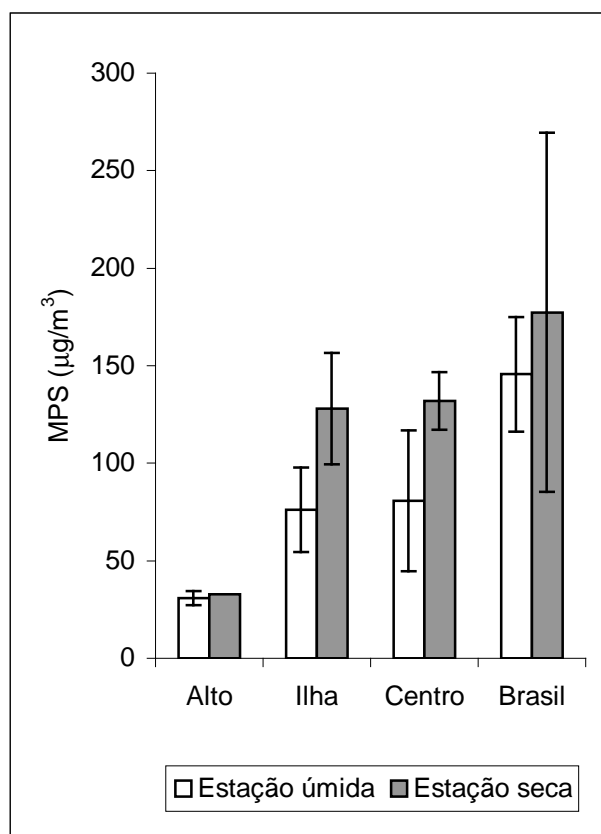


Fig. 6.3. Concentrações de material particulado em suspensão (MPS) (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) encontradas nas amostragens realizadas em cada sítio de coleta na estação úmida (dez, jan, mar) e na estação seca (jun, set). As barras de erros indicam o desvio padrão.

6.2.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Nas amostras analisadas foram quantificados 17 HPAs (Tabela 6.2.). Na discussão realizada buscou-se comentar as principais tendências individualizadas no banco de dados obtido. Os HPAs monitorados incluem: fenantreno e antraceno (P.M. 178), metil-fenantrenos (P.M. 192), fluoranteno e pireno (P.M. 202), benz(a)antraceno e criseno+trifenileno (P.M. 228), benzofluorantenos, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno (P.M. 252), indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(ghi)perileno (P.M. 276), dibenz(a,h)antraceno (P.M. 278).

Tabela 6.2. Concentrações atmosféricas individuais de HPAs (em ng/m³) encontradas nas amostras coletadas em dezembro, janeiro, março, junho, e setembro.

Composto	Alto da Boa Vista				Ilha do Governador					Centro					Avenida Brasil				
	dez	jan	mar	jun	dez	jan	mar	jun	set	dez	jan	mar	jun	set	dez	jan	mar	jun	set
Phe	0,080	0,066	0,060	0,076	0,111	0,083	0,223	0,189	0,208	1,011	0,233	0,226	1,475	0,570	0,932	0,938	1,254	0,989	2,490
Ant	0,005	0,008	0,006	0,007	0,011	0,009	0,022	0,020	0,026	0,073	0,025	0,026	0,132	0,050	0,102	0,118	0,132	0,088	0,225
MP	0,049	0,026	0,026	0,025	0,045	0,039	0,063	0,126	0,143	0,333	0,096	0,092	0,736	0,562	0,522	0,608	0,727	1,200	4,188
Fluo	0,076	0,074	0,071	0,123	0,105	0,081	0,235	0,296	0,290	1,477	0,248	0,245	2,598	0,933	0,842	0,983	1,190	1,000	6,118
Pyr	0,076	0,067	0,064	0,109	0,105	0,085	0,197	0,266	0,298	1,246	0,212	0,202	2,035	0,823	1,007	1,120	1,261	1,163	4,499
BaA	0,026	0,029	0,019	0,027	0,044	0,033	0,078	0,166	0,099	0,296	0,079	0,070	1,180	0,481	0,526	0,621	0,539	1,037	3,044
Chry	0,088	0,071	0,057	0,075	0,109	0,092	0,156	0,257	0,130	0,626	0,169	0,138	1,080	0,373	1,034	1,216	1,132	0,931	2,962
Bfl	0,135	0,276	0,118	0,130	0,240	0,199	0,518	1,401	0,681	0,975	0,357	0,478	1,929	1,092	1,583	1,835	2,068	2,213	4,916
BeP	0,058	0,108	0,046	0,006	0,108	0,085	0,230	0,031	0,056	0,420	0,168	0,199	0,179	0,089	0,818	0,896	1,023	0,238	0,534
BaP	0,046	0,050	0,024	0,045	0,068	0,048	0,158	0,398	0,239	0,463	0,113	0,168	0,923	0,635	0,508	0,653	0,699	0,886	1,982
IND	0,036	0,146	0,043	0,019	0,115	0,072	0,184	0,209	0,137	0,225	0,132	0,177	0,501	0,332	0,435	0,328	0,444	0,485	0,846
Bper	0,057	0,176	0,057	0,022	0,179	0,096	0,248	0,343	0,301	0,311	0,263	0,253	0,605	0,528	1,120	0,701	0,813	0,934	1,828
DBA	0,005	0,019	0,005	0,002	0,013	0,009	0,027	0,020	0,012	0,024	0,012	0,025	0,051	0,024	0,042	0,044	0,054	0,064	0,099
$\Sigma_{HPA}(ng/m^3)$	0,738	1,117	0,594	0,667	1,250	0,932	2,340	3,721	2,620	7,480	2,106	2,298	13,423	6,491	9,472	10,059	11,337	11,227	33,732

Abreviaturas: Phe – fenantreno; Ant – antraceno; MP - metil-fenantrenos; Fluo – fluoranteno; Pyr – pireno; BaA - benz(a)antraceno; Chry - criseno+trifenileno; Bfl – benzofluorantenos; BeP - benzo(e)pireno; BaP - benzo(a)pireno; IND - indeno(1,2,3-cd)pireno; Bper - benzo(ghi)perileno; DBA - dibenz(a,h)antraceno.

6.2.2.1. Concentrações totais de HPAs

Os resultados obtidos foram apresentados de forma a demonstrar as concentrações totais de HPAs extraídos do material particulado, pelo volume total de ar amostrado (ng/m^3), e/ou pela massa de material particulado coletado (ng/mg), dependendo do objetivo da discussão.

A tendência espacial para os níveis de HPAs pode ser observada a partir das médias encontradas para cada sítio de coleta. Na Fig. 6.4. observa-se um nítido aumento das concentrações totais de HPAs (ng/m^3) na seguinte ordem: Alto da Boa Vista, Ilha do Governador, Centro, e Avenida Brasil.

Os teores encontrados estão principalmente correlacionados com o tráfego de veículos nas proximidades de cada sítio. O sítio da Avenida Brasil apresenta a média mais elevada $15,6\text{ng}/\text{m}^3$, e está nas proximidades do maior corredor de tráfego da região metropolitana, com um fluxo diário médio de 250.000 veículos (CET-Rio, 2002). O sítio do Centro está localizado próximo à Praça XV, um dos maiores eixos de tráfego nesta área, com fluxo diário médio de 50.000 veículos (CET-Rio, 2002), e apresenta uma média de $6,5\text{ng}/\text{m}^3$. Estes valores guardam uma certa proporcionalidade quando relacionados, a Avenida Brasil possui um fluxo de tráfego cinco vezes maior e uma concentração média (ng/m^3) três vezes superior a do Centro. Como já se esperava o Alto da Boa Vista exibiu o valor mais baixo ($0,8\text{ng}/\text{m}^3$), comportando-se realmente como “background”, este sítio situa-se na área da Floresta da Tijuca, onde a influência de fontes antropogênicas é minimizada.

Uma discussão mais detalhada sobre o sítio da Ilha do Governador se faz necessária, pois a média dos níveis de MPS encontrados para este sítio foi comparável a do Centro ($96,9\mu\text{g}/\text{m}^3$ e $101,3\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente) (Fig. 6.2), entretanto a média das concentrações de HPAs no MPS (ng/mg) para o sítio da Ilha do Governador são cerca da metade, próximos aos do Alto da Boa Vista, “background” desse estudo ($25,0\text{ng}/\text{mg}$ e $22,4\text{ng}/\text{mg}$, respectivamente). As baixas concentrações de HPAs estão provavelmente associadas, ao tráfego que não é intenso, e também à boa capacidade de dispersão local, devido sua característica insular. Os altos níveis de MPS parecem estar realmente relacionados à contribuição da ressuspensão de poeira das solo de ruas sem asfalto.

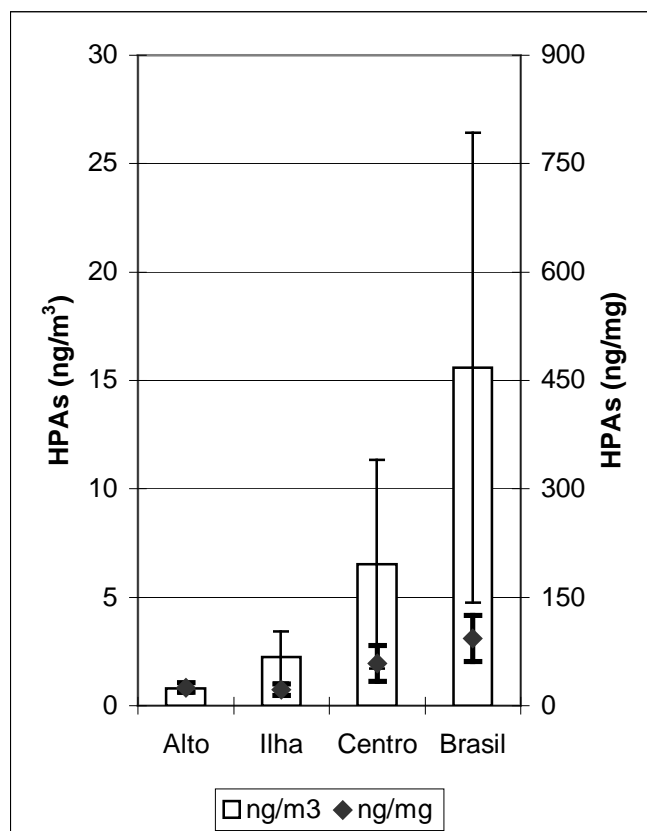


Fig. 6.4. Média das concentrações totais de HPA's atmosféricos (em ng/m^3 e ng/mg) encontradas neste estudo. As barras de erros indicam o desvio padrão.

6.2.2.2. Variação sazonal das concentrações de HPA's

Na avaliação sazonal dos níveis de HPA's as concentrações menores foram encontradas na estação úmida, à exceção do sítio Alto da Boa Vista, onde as concentrações são praticamente constantes (Fig. 6.5). Este resultado segue a mesma tendência observada para o material particulado em suspensão (MPS). Aparentemente, além do aumento da quantidade de precipitação, um outro fator que poderia estar contribuindo para essa tendência, seria elevação das temperaturas neste período úmido, que favorece a perda dos HPA's para a fase gasosa, acarretando em uma diminuição de compostos semi-voláteis no MPS. Uma discussão da contribuição relativa de compostos semi-voláteis e não-voláteis neste dois períodos será realizada mais adiante (seção 6.2.2.2.b.). Outros estudos sobre avaliação sazonal em cidades de clima tropical, também observam a tendência de diminuição de HPA's nas estações mais úmidas (Panther *et al.*, 1999; Azevedo *et al.*, in press). O perfil observado para os níveis de HPA's no material particulado (ng/mg) (Fig. 6.5.), segue o dos níveis de HPA's por volume de ar amostrado (ng/m^3). Os níveis de HPA's no material particulado

(ng/mg) encontrados para os sítios da Ilha do Governador e Alto da Boa Vista são equivalentes como já observado na avaliação espacial (Fig. 6.4.).

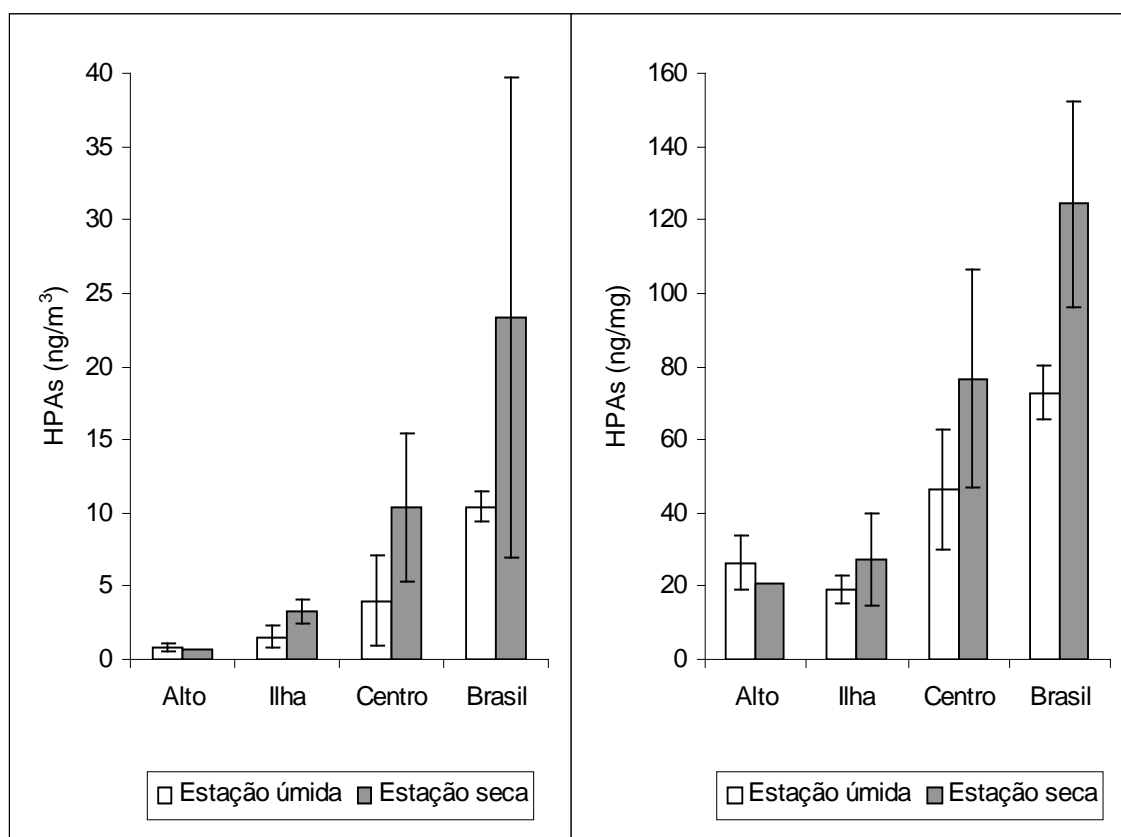


Fig. 6.5. Concentrações totais de HPAs atmosféricos (em ng/m^3 e ng/mg) encontradas nas amostragens realizadas em cada sítio de coleta na estação úmida (dez, jan, mar) e na estação seca (jun, set). As barras de erros indicam o desvio padrão.

6.2.2.2.a. Distribuição molecular dos HPAs

A composição e a complexidade das misturas de HPAs dependem das fontes emissoras. Em geral essas misturas são bastante complexas e contém uma grande variedade de HPAs em diferentes níveis de concentração. Além disso, a proporção relativa dos compostos individuais pode diferir significativamente em uma avaliação sazonal, refletindo mudanças nas fontes de emissão de HPAs e nas condições atmosféricas. A variação da distribuição de HPAs por P.M. nos diferentes sítios de coleta nas amostragens realizadas nas estações úmida e seca podem ser visualizados na Fig. 6.6.. A concentração dos grupos de P.M. foi dividida pela concentração dos compostos de P.M. 252, com o objetivo de colocar todos os gráficos em uma mesma escala, facilitando desta forma a visualização das variações.

No sítio Alto da Boa Vista o perfil sazonal de distribuição encontrado é distinto, a estação úmida apresentou menor abundância de compostos de P.M. 202 (fluoranteno e pireno), concordante com os outros sítios na mesma época, e possivelmente relacionada à perda por volatilização, entretanto a alta contribuição desses compostos na estação seca é atípica para este sítio. Estes compostos estão muito associados à queima de combustíveis fósseis, principalmente o diesel (Miguel *et al.*, 1998).

O sítio Ilha do Governador apresentou o mesmo perfil para as estações úmida e seca, com abundância dos compostos de P.M. 252 (benzofluorantenos e benzopirenos) e 276 (indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(ghi)perileno). Essa abundância relativa de compostos mais pesados em sítios localizados distante de fontes poluidoras indica uma modificação da distribuição molecular com perda preferencial de compostos mais leves a partir da volatilização e/ou oxidação fotoquímica. Possivelmente, os HPAs neste sítio indicam uma influência da Refinaria localizada no município de Duque de Caxias, ou emissões diretas a partir do trânsito de veículos leves, que utilizam gasolina, e contribuem com a emissão de HPAs de mais pesados como indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(ghi)perileno (Miguel *et al.*, 1998).

O perfil encontrado para o sítio do Centro, expressa maior prevalência de compostos de P.M. 202 e 252 nos dois períodos avaliados, indicando grande influência de fontes veiculares. A alta frota de veículos coletivos nas proximidades deste sítio pode influenciar o aumento da contribuição dos compostos de P.M. 202, já que o diesel é utilizado como combustível. Os compostos de P.M. 252 são produzidos pela combustão tanto de diesel quanto de gasolina (Miguel *et al.*, 1998).

A sazonalidade no perfil de distribuição molecular no sítio da Avenida Brasil é marcada, na estação seca, pelo aumento na abundância de compostos de P.M. 228, também associados a queima do diesel (Miguel *et al.*, 1998).

Em geral, os compostos de P.M. 202 e 252, foram os predominantes na maioria das amostras, o que indica uma grande contribuição de fontes de emissão veicular para as amostras urbanas, principalmente nas estações mais afetadas pelo trânsito intenso (Centro e Avenida Brasil). No período relativo à estação úmida, observa-se uma menor contribuição dos compostos de P.M. 202, possivelmente associada à perda por volatilização.

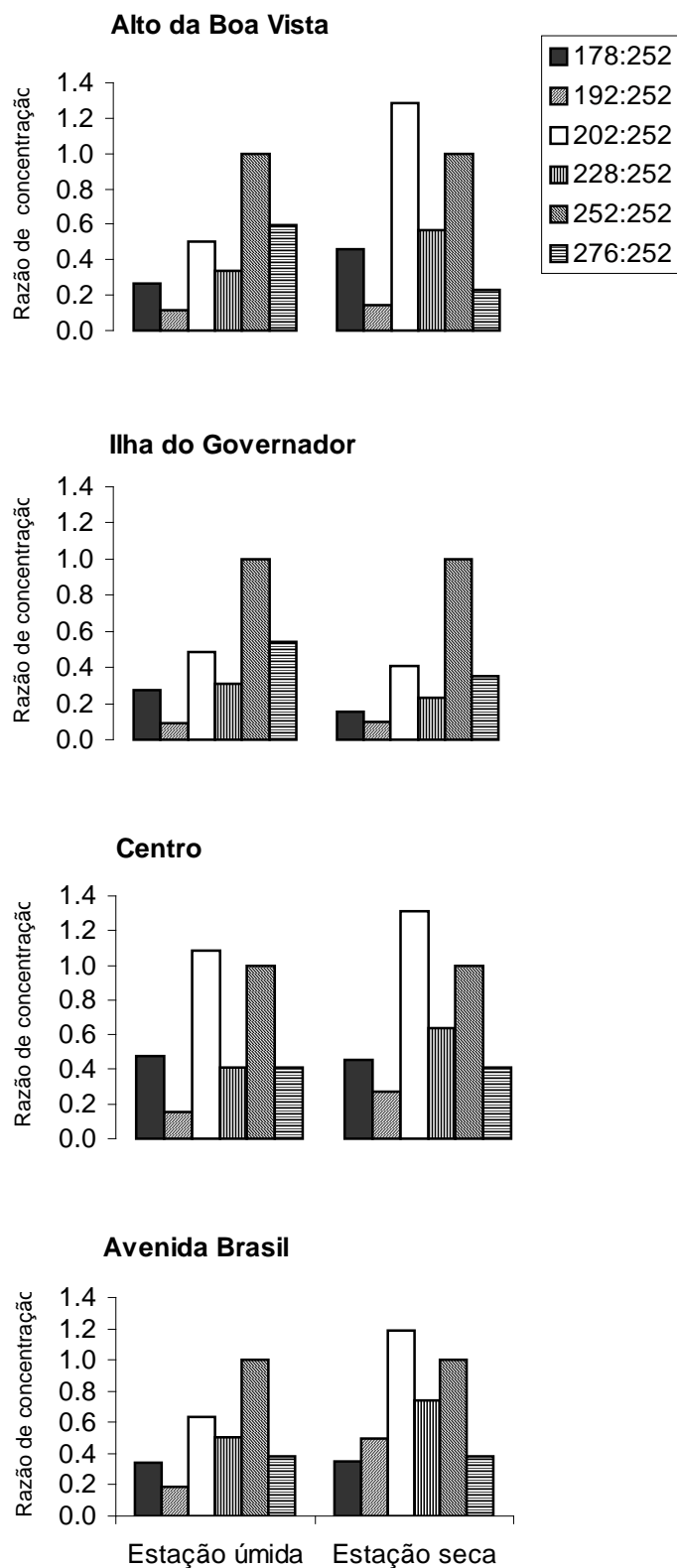


Fig 6.6. Distribuição molecular média de HPAs normalizada para cada sítio de coleta nas amostragens realizadas na estação úmida (dez, jan, mar) e na estação seca (jun, set).

6.2.2.2.b. Volatilização de espécies de baixo PM

Diversos estudos relatam diminuição da concentração de HPAs na fase particulada com o aumento da temperatura ambiente, esse decréscimo se deve principalmente à perda por volatilização das espécies mais leves. Entretanto em cidades tropicais onde as temperaturas são permanentemente altas, essa a variação desse efeito sazonal nem sempre é verificada. Baek *et al.* (1992) em um estudo realizado em Londres, Inglaterra, no inverno e verão de 1987, observaram que no verão a proporção relativa de HPAs de alto P.M. no material particulado aumentou, enquanto que a de HPAs de baixo P.M. diminuiu. Panther *et al.* (1999) encontraram resultados coincidentes para a cidade de clima temperado (Seoul, Korea), entretanto para a cidade de clima tropical (Jakarta, Indonésia) não obtiveram qualquer correlação, o que foi atribuído à pequena variação sazonal de temperatura nesta cidade. A Fig. 6.7 mostra a contribuição relativa média a partir de HPAs de 3 anéis e de 6 anéis. Todos os compostos foram mais abundantes na estação seca. Entretanto, não foi observada nenhuma diferença na contribuição relativa dos compostos do 3 anéis, exceto o metilfenantreno (MP). Estes resultados podem estar relacionados ao fato de que no Rio de Janeiro além da variação sazonal de temperaturas não ser expressiva, as temperaturas são em geral altas o ano inteiro, interferindo pouco na variação da distribuição gás-partícula.

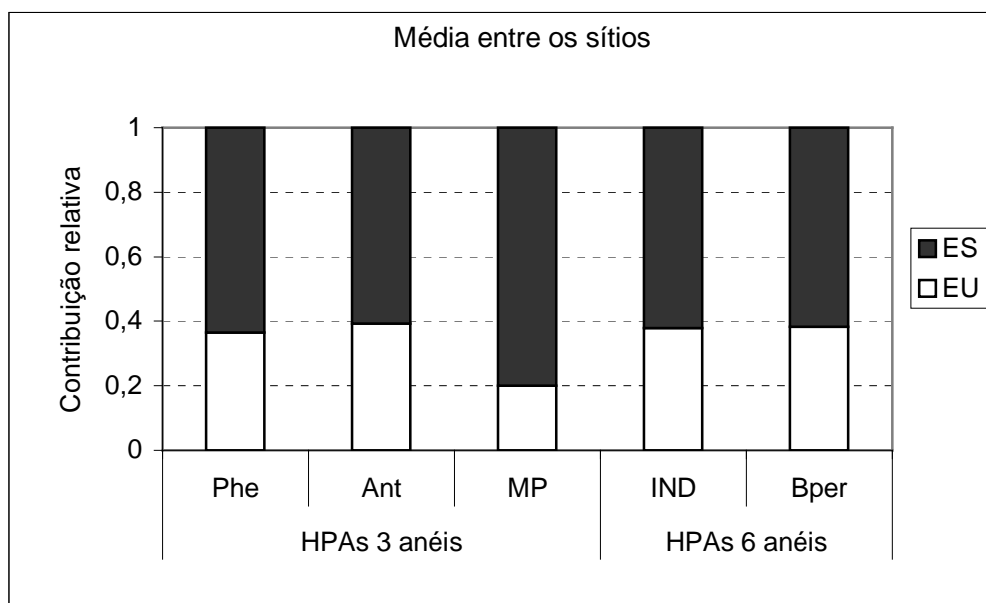


Fig 6.7. Contribuição relativa média de HPAs de 3 e 6 anéis nas amostragens realizadas na estação úmida (dez, jan, mar) e na estação seca (jun, set).

6.2.2.2.c. Deposição úmida

A precipitação ou deposição úmida parece ser o principal mecanismo de remoção atmosférica de HPAs, visto os próprios resultados da avaliação sazonal dos HPAs totais neste estudo (Fig. 6.5). Contudo, a remoção pode ser diferenciada entre as espécies de HPAs, devido a associação preferencial entre o HPA e o tipo e tamanho de partícula. A maior fração dos HPAs de quatro anéis está associada a partículas “grossas” (3-5 μ m), que tendem a ser removidas mais eficientemente por deposição úmida (Venkataraman *et al.*, 1999). O efeito da precipitação pode ser avaliado comparando a concentração relativa destes HPAs, com a de HPAs maiores (cinco anéis, associados principalmente a partículas finas 0,1-3 μ m), durante a estação úmida e seca (Panther *et al.*, 1999). Como pode ser observado na Fig. 6.8., a média das concentrações dos HPAs, com exceção do benzo(e)pireno, foi maior na estação seca. Na estação úmida os compostos de quatro anéis, Fluo (fluoranteno), Pyr (pireno) e BaA (benz(a)antraceno), apresentaram uma contribuição relativa levemente menor, sugerindo serem mais eficientemente “carreados” pela precipitação. A baixa contribuição relativa do BaP na estação úmida pode estar associada a perdas por fotodegradação, o que dificulta a obtenção de correlações com seus níveis, nos períodos de maior intensidade solar. O Chry (criseno) não apresentou diferença significativa, porém sua concentração está somada a do trifenileno, devido a coeluição cromatográfica.

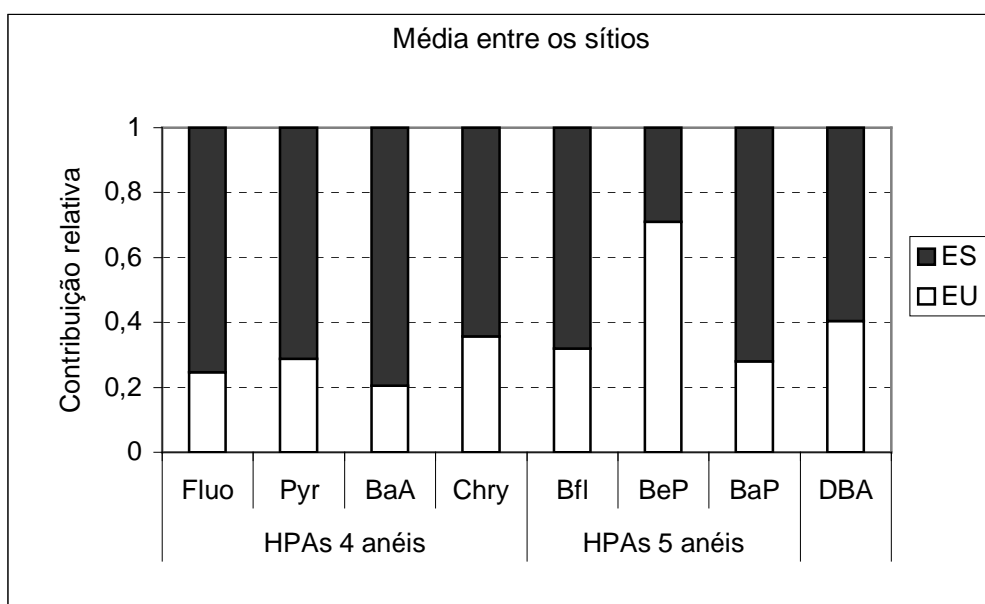


Fig 6.8. Contribuição relativa média de HPAs de 4 e 5 anéis nas amostragens realizadas na estação úmida (dez, jan, mar) e na estação seca (jun, set).

6.2.2.2.d. Degradação Fotocatalítica

A comparação da contribuição relativa de espécies reativas em cada sítio pode ser utilizada para avaliar o grau de fotodegradação sofrido pelo aerossol. O benzo(a)pireno (BaP) e o benzo(e)pireno (BeP) têm uma abundância relativa similar em gases de escapamento automotivo, e em outras fontes de emissão (Lang *et al.*, 2002). Entretanto, em todos os sítios amostrados o benzo(a)pireno (BaP) apresenta uma contribuição relativa na estação úmida marcadamente inferior a do benzo(e)pireno (BeP). Esses resultados indicam que o BaP adsorvido no material particulado sofreu uma significativa degradação (Fig. 6.9). Essa degradação está provavelmente associada à quantidade (em termos de horas de luz/dia) e intensidade da luz solar muito mais expressivas nestes meses (dez, jan, mar), e é relatada em outros estudos que envolvem avaliações sazonais (Menichini *et al.*, 1999; Lang *et al.*, 2002, Panther *et al.*, 1999).

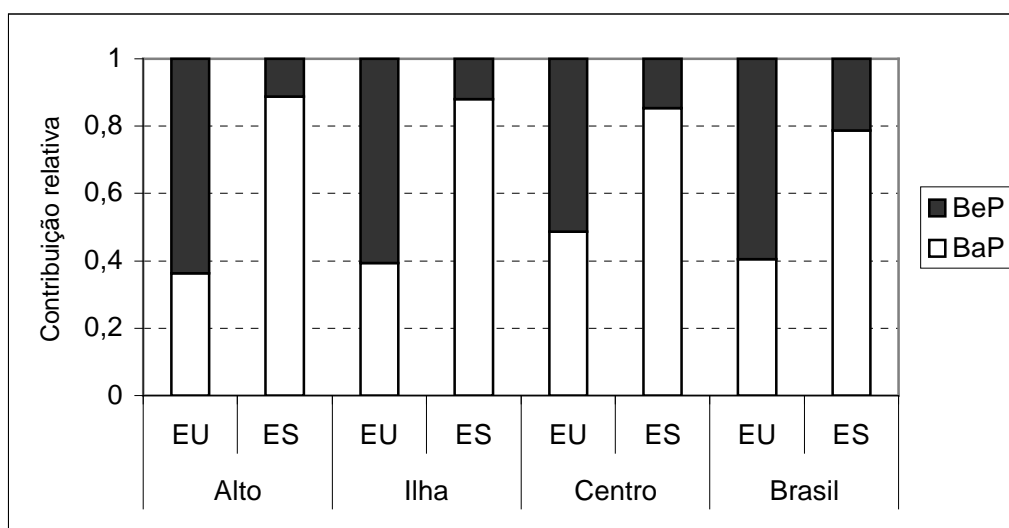


Fig 6.9. Contribuição relativa média de BaP e BeP, nos sítios de coleta nas amostragens realizadas na estação úmida (dez, jan, mar) e na estação seca (jun, set).

6.3. Fase gasosa

6.3.1. Compostos Orgânicos Voláteis (COVs)

Foram identificados e quantificados 40 COVs nas amostras analisadas, divididos em quatro classes principais: hidrocarbonetos aromáticos (benzeno e seus derivados), alifáticos ($C_6 - C_{15}$), clorados, e oxigenados (Tabela 6.3). Na discussão busca-se comentar as principais tendências observadas a partir dos dados obtidos.

6.3.1.1. Concentrações totais de COVs

Os resultados obtidos foram apresentados de forma a demonstrar as concentrações totais de COVs pelo volume total de ar amostrado ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Assim como os níveis de HPAs, os de COVs são marcadamente reduzidos com a distância das vias de tráfego. O sítio da Avenida Brasil apresenta a maior concentração média ($239,6\mu\text{g}/\text{m}^3$), e o do Alto da Boa Vista a menor concentração ($45,6\mu\text{g}/\text{m}^3$). Este perfil era esperado tendo em vista as características de “background” do Alto da Boa Vista, e a presença de corredores rodoviários nas proximidades do sítio da Avenida Brasil (Avenida Brasil, Linha Vermelha, Linha Amarela). Entretanto, Centro e Ilha do Governador mostram níveis muito próximos ($163,7\mu\text{g}/\text{m}^3$ e $164,8\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente) (Fig. 6.10). Aparentemente o sítio da Ilha do Governador não apresenta fontes próximas expressivas de COVs, contudo é possível que esteja havendo transporte à partir da emissão de fontes distantes, como a Refinaria localizada em Caxias. Estas fontes podem, dependendo da direção e velocidade dos ventos, estar contribuindo com o aumento dos níveis de COVs neste sítio. Neste sítio também foram encontrados níveis mais expressivos de HPAs de P.M. 252 e 276 (como discutido na seção 6.2.2.2.a.) consistentes com a possível ocorrência do transporte de poluentes a partir de fontes distais.

Tabela 6.3a. Concentrações atmosféricas individuais de COVs (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) encontradas nas amostras coletadas em dezembro, janeiro, março, junho, e setembro.

Classe	Composto	Alto da Boa Vista				Ilha do Governador					Centro					Avenida Brasil				
		dez	jan	mar	Jun	dez	jan	mar	jun	set	dez	jan	mar	jun	set	dez	jan	mar	jun	set
AL	hexano	50,0	42,5	23,9	nd	110,3	86,5	25,9	25,2	nd	28,7	70,9	23,2	4,4	nd	49,9	61,8	25,1	13,0	nd
AL	metil ciclopentano	nd	nd	2,3	nd	nd	nd	nd	2,8	nd	nd	nd	3,4	nd	nd	6,5	4,5	5,1	3,8	nd
AL	metil hexano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,9	nd	nd	nd	nd	0,9	nd	nd	5,8	5,1	nd	nd	2,4
AL	metil ciclohexano	nd	nd	nd	0,3	nd	nd	4,1	4,7	nd	nd	nd	1,0	3,6	4,0	7,1	4,8	2,0	6,4	7,6
AL	dimetil ciclohexano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,5	1,1	nd	nd	nd	1,0	nd	nd	nd	nd	1,8	nd
AL	trimetil ciclohexano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,4	0,9	nd	nd	nd	0,9	1,2	nd	nd	nd	1,5	nd
AL	etil ciclohexano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,6	1,5	nd	nd	nd	1,2	1,7	nd	nd	nd	2,2	nd
AL	heptano	nd	nd	0,4	0,6	4,6	nd	1,3	8,3	6,4	5,4	1,0	1,5	6,1	7,9	8,7	7,0	3,0	10,9	13,7
AL	metil heptano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,9
AL	octano	nd	nd	nd	1,0	nd	nd	nd	7,2	4,7	nd	nd	nd	3,5	6,5	4,4	nd	nd	8,3	10,3
AL	metil octano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,3
AL	nonano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	4,8	0,8	nd	nd	nd	4,2	4,6	nd	nd	0,6	5,0	7,5
AL	decano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,8	4,7	2,5	nd	nd	1,0	4,4	4,3	nd	12,4	2,5	3,8	6,8
AL	metil decano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,0	nd	nd	nd	nd	0,9	nd	nd	nd	nd	nd	nd
AL	undecano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,8	2,9	1,3	nd	nd	1,9	3,4	3,9	nd	nd	1,5	2,3	4,6
AL	dodecano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,5	0,7	19,3	nd	1,1	2,0	2,0	nd	nd	1,0	1,7	3,0
AL	tridecano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,3	0,4	nd	nd	1,3	0,9	1,1	nd	nd	0,7	0,8	1,7
AL	tetradecano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,7	nd	nd	nd	1,2	0,8	1,8	nd	nd	0,5	0,8	1,8
AL	pentadecano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,9	0,6	0,8	nd	nd	0,6	0,7	1,0
AL	eicosano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,5
COV _{AL}	Σ	50,0	42,5	26,6	1,8	114,9	86,5	34,7	69,7	20,1	53,4	72,0	37,4	38,0	39,8	82,3	95,6	42,8	62,9	70,9
AR	benzeno	nd	nd	0,7	2,8	5,3	nd	1,5	8,6	5,6	6,5	1,3	1,8	1,6	8,1	11,3	11,2	4,6	11,0	15,0
AR	tolueno	5,0	nd	2,1	1,4	23,9	4,9	4,8	38,8	29,5	26,3	5,9	7,9	34,4	37,8	20,5	19,5	10,9	31,8	66,0
AR	etil benzeno	nd	nd	0,4	0,9	4,8	5,7	1,3	12,1	8,0	6,1	nd	1,6	9,6	7,7	nd	4,3	3,6	12,2	13,9
AR	xilenos	nd	nd	0,6	0,7	5,8	nd	1,5	20,8	14,1	6,8	nd	2,1	14,6	15,5	12,4	10,1	5,2	21,9	28,8
AR	metil etil benzeno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	4,7	nd	nd	nd	nd	2,9	nd	nd	nd	1,9	6,3	1,9
AR	dietil benzeno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,0
AR	trimetil benzeno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,0	2,0	nd	nd	nd	0,7	2,0	nd	nd	nd	1,3	9,5
COV _{AR}	Σ	5,0	na	3,8	5,8	39,8	10,5	9,1	86,0	59,2	45,8	7,2	13,4	63,8	71,0	44,1	45,1	26,2	84,6	137,2

Tabela 6.3b (continuação). Concentrações atmosféricas individuais de COVs (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) encontradas nas amostras coletadas em dezembro, janeiro, março, junho, e setembro.

Classe	Composto	Alto da Boa Vista				Ilha do Governador					Centro					Avenida Brasil				
		dez	jan	mar	jun	dez	jan	mar	jun	set	dez	jan	mar	jun	set	dez	jan	mar	jun	set
CL	metil cloro butano	nd	nd	nd	3,0	nd	nd	nd	7,8	nd	nd	nd	nd	5,7	nd	nd	nd	nd	8,8	nd
CL	diclorotoluenos	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	47,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
COV _{CL}	Σ	na	na	na	3,0	na	na	na	7,8		47,8	na	na	5,7	na	na	na	na	na	na
OX	acetato de etila	nd	nd	0,5	nd	11,1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,2	1,5	nd	12,0	5,1	1,3	0,7	nd
OX	acetato de butila	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,5	nd	nd	nd	nd	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd
OX	etil hexanol	nd	2,6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
OX	propildecanol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	18,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
OX	nonanal	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
COV _{OX}	Σ	na	2,6	0,5	na	11,1	na	1,0	1,5	na	18,2	na	1,2	2,0	na	12,0	5,1	1,3	0,7	na
TER	limoneno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,8	1,2	nd	nd	nd	nd	1,1	1,0	nd	nd	nd	nd	2,7
HPA	naftaleno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,3	nd	6,2	nd	1,3	nd	nd	nd	nd	0,7	nd	1,6
COV _{NI}	Σ	na	na	3,0	37,8	29,7	na	9,2	146,8	73,2	38,5	15,4	6,1	105,3	126,9	71,0	na	25,4	165,5	211,7
COVT	Σ	55,0	45,1	33,8	48,4	195,5	97,1	56,8	314,2	152,5	209,9	94,7	59,4	215,8	238,7	209,5	145,8	96,4	322,5	424,0

Abreviaturas: nd - não detectado; na - não aplicado; AL - hidrocarbonetos alifáticos; AR - hidrocarbonetos aromáticos; CL - clorados; OX - oxigenados; TER – terpenos; HPA – hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; COV_{NI} - compostos orgânicos voláteis quantificados mas não identificados; COVT – compostos orgânicos voláteis totais; Σ – somatório.

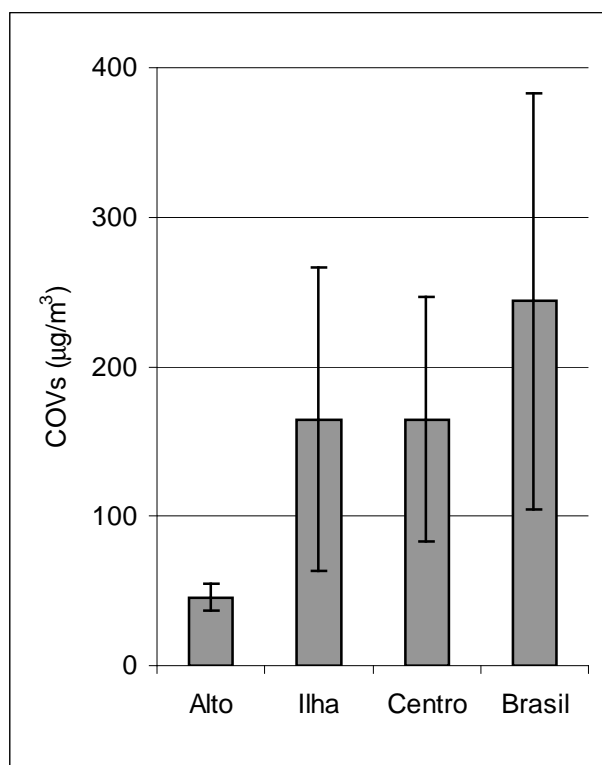


Fig 6.10. Média das concentrações totais de COVs (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) encontradas em cada sítio de coleta neste estudo. As barras de erros indicam o desvio padrão.

6.3.1.2. Variação sazonal das concentrações de COVs

Uma comparação entre as concentrações totais de COVs encontradas nos pontos de coleta em cada período amostrado, é apresentada na Fig. 6.11. A tendência observada foi a de níveis mais baixos na estação úmida, com pouca variação entre os sítios, à exceção do sítio Alto da Boa Vista (“background”), que apresentou a média mais baixa neste período. Na amostragem realizada na estação seca os níveis de HPAs encontrados nos sítios da Ilha do Governador ($237,2\mu\text{g}/\text{m}^3$), Avenida Brasil ($383,8\mu\text{g}/\text{m}^3$), e Centro ($230,3\mu\text{g}/\text{m}^3$) foram próximos.

Mohamed *et al.* (2002) também encontram as médias mais altas das concentrações de COVs durante o inverno. Outras avaliações sazonais de COVs foram realizadas (Cheng *et al.*, 1997; Na and Kim, 2001) com resultados que indicam em geral um acréscimo dos níveis de concentração dos COVs durante as estações mais frias. As altas concentrações de hidrocarbonetos durante os meses de inverno são consistentes com a diminuição dos efeitos de reações fotoquímicas, conhecidos por reduzir os níveis de hidrocarbonetos, especialmente no verão (Hagerman *et al.*, 1997).

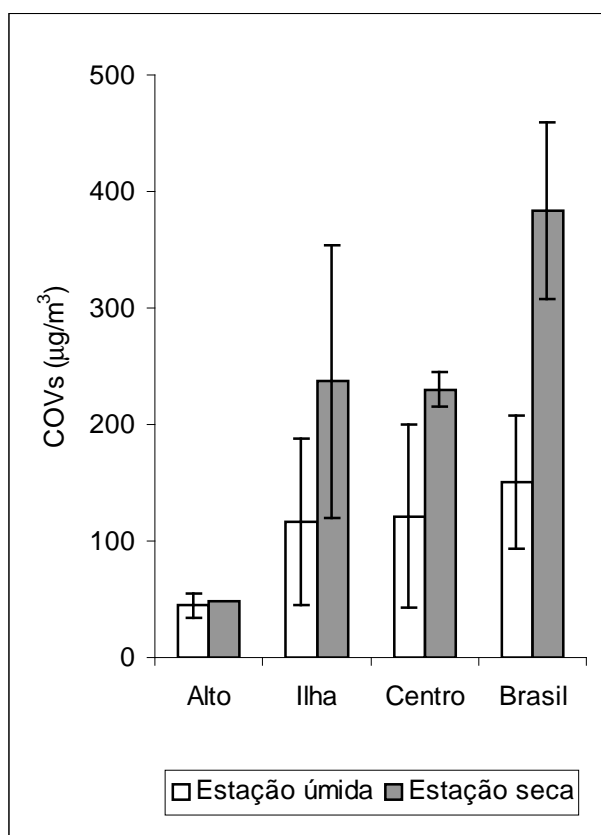


Fig 6.11. Concentrações totais de COVs (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) encontradas em cada sítio de coleta nas amostragens realizadas na estação úmida (dez, jan, mar) e na estação seca (jun, set). As barras de erros indicam o desvio padrão.

6.3.1.2.a. Distribuição de classes de COVs

A avaliação da variação sazonal das duas classes de COVs mais abundantes (aromáticos e alifáticos) é mostrada em termos de sua contribuição relativa nas estações úmida e seca em cada sítio estudado (Fig. 6.12). Os resultados apresentados revelam um claro aumento da contribuição relativa da classe dos aromáticos na estação seca. A tendência da variação sazonal de COVs foi estudada previamente por outros autores (Cheng *et al.*, 1997; Na and Kim, 2001;). Na and Kim (2001) também observam essa dominância de aromáticos no inverno de Seoul, Korea, e associam à mudança na composição dos combustíveis realizada no inverno (aumento do teor de aromáticos para melhor desempenho do veículo). Essas tendências cíclicas sazonais de COVs são normalmente explicadas pelos efeitos combinados de diversos fatores que refletem as mudanças ocorridas ao longo das estações, tais como: (i) tipos de fontes e intensidade de emissão, (ii) variações na

abundância de radicais $\cdot\text{OH}$, (iii) condições meteorológicas reguladoras da dispersão dos poluentes (Singh and Zimmerman, 1992; citado por Kim and Kim, 2002). Entretanto, como diversos parâmetros estão envolvidos, os achados podem não ser simples de serem explicados. Cheng *et al.* (1997) encontraram, em sítios urbanos, uma contribuição relativamente maior de alifáticos no inverno de Alberta, Canadá, o que atribuem à mudança sazonal da composição do combustível utilizado, e à temperatura de combustão mais fria que se dá nesta época, em sítios industriais nenhuma variação sazonal foi consistente. Nossos resultados aparentemente estão relacionados à degradação química e fotoquímica dos compostos aromáticos devida a sua maior reatividade frente aos alifáticos. Entretanto, maiores estudos se fazem necessários dada a complexidade dos diversos fatores envolvidos.

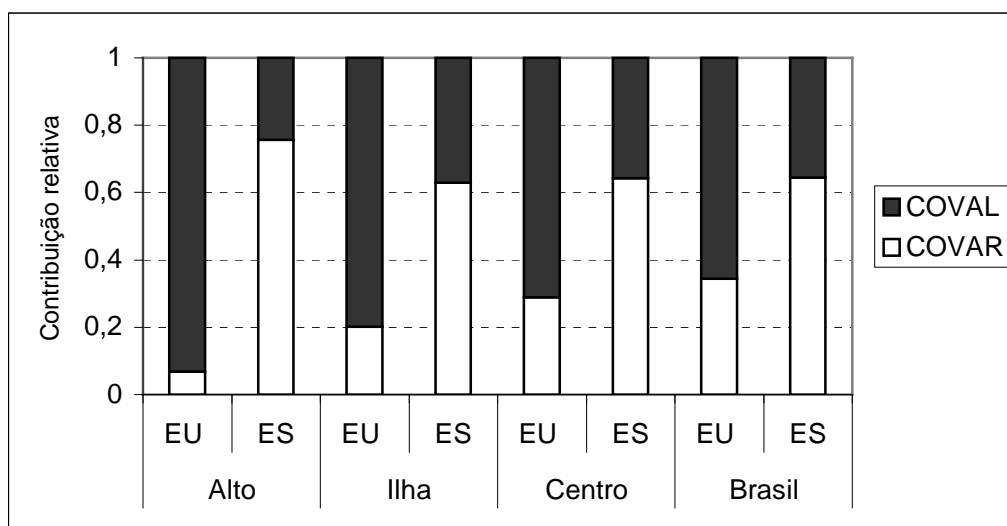


Fig 6.12. Contribuição relativa média de COVs aromáticos e alifáticos (COVAR e COVAL) nos sítios de coleta nas amostragens realizadas na estação úmida (dez, jan, mar) e na estação seca (jun, set).

6.3.1.2.b. Distribuição molecular dos COVs

Neste tópico são discutidas as distribuições de quatro dos COVs caracterizados neste estudo mais associados a emissão por fontes móveis (Ho and Lee, 2002): benzeno, tolueno, etilbenzeno, e xileno (BTEX). As médias dos teores de BTEX calculadas para cada sítio amostrado podem ser visualizadas na Fig. 6.13. A variação dos níveis de BTEX nos períodos estudados segue a encontrada para HPAs e COVs em geral, com valores sempre inferiores na estação úmida. O tolueno foi o

composto aromático que apresentou os níveis mais elevados em todos os pontos investigados, assim como relatado em diversos estudos (Clakson *et al.*, 1996; Colón *et al.*, 2001; Kim and Kim, 2002) e é comumente utilizado como traçador de emissões veiculares (Heeb *et al.*, 1999). A remoção química do tolueno no ar ambiente é muito maior que a do benzeno, devido a importantes reações com radicais $\cdot\text{OH}$. Em função disso, espera-se que a razão benzeno/tolueno aumente com o tempo, após sua emissão para o ambiente. A média das razões benzeno/tolueno varia entre 0,1 e 0,2 para os sítios estudados (excetuando-se o valor para estação seca do sítio do Alto da Boa Vista), exceto para a Avenida Brasil, onde o valor é 0,5 na estação úmida, e 0,3 na estação seca, o que sugere baixa dissipação de emissões neste sítio. Outros autores reportam razões de 0,3-0,5 associadas a fontes móveis (Gee and Sollars, 1998; Brocco *et al.*, 1997).

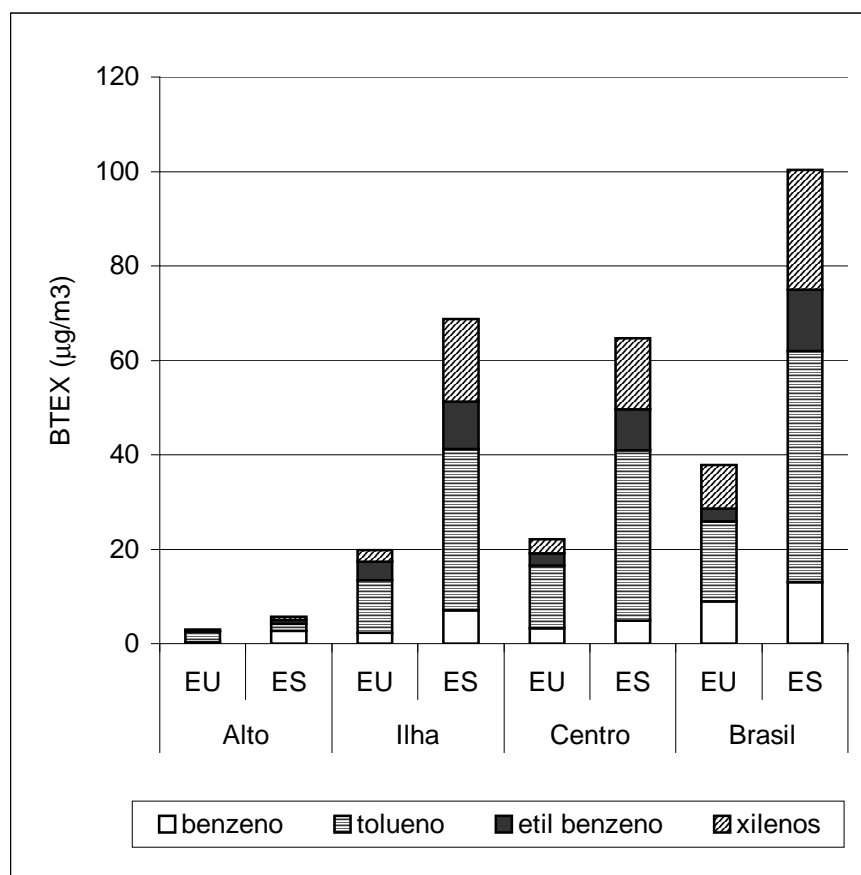


Fig 6.13. Média das concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno, e xilenos (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) encontradas nas amostragens realizadas na estação úmida - EU (dez, jan, mar) e na estação seca - ES (jun, set).

6.3.1.2.c. Relação entre BTEX e tráfego

Estudos anteriores de monitoramento do ar têm observado uma composição relativamente constante do ar ambiente de amostras coletadas em sítios de tráfego intenso ("roadsides") (Evans *et al.*, 1992; Conner *et al.*, 1995). Mohamed *et al.* (2002) comparam o perfil de "roadside" (razões de benzeno, tolueno, e xilenos pelo etilbenzeno, na proporção 3,0:6,0:5,0), reportado nestes trabalhos, com os de 14 sítios urbanos americanos, obtendo alta correlação para 10 deles. Na Fig. 6.14, buscamos relacionar esse perfil de "roadside" com os encontrados em cada sítio do presente estudo, e verificamos que os sítios da Ilha do Governador, Centro, e Avenida Brasil apresentam o mesmo perfil de distribuição. Por outro lado, eles assumem razões de concentração sensivelmente inferiores (0,7:3,2:1,3; 0,8:4,5:1,6; e 1,6:4,4:2,3 respectivamente). Este desvio negativo pode indicar tanto emissões de etilbenzeno a partir de outras fontes que ao aumentar sua concentração ambiental forçam a queda das razões de concentração, quanto podem estar relacionado a diferenças na composição do combustível utilizado no Brasil (gasolina com adição de álcool) e a frota existente.

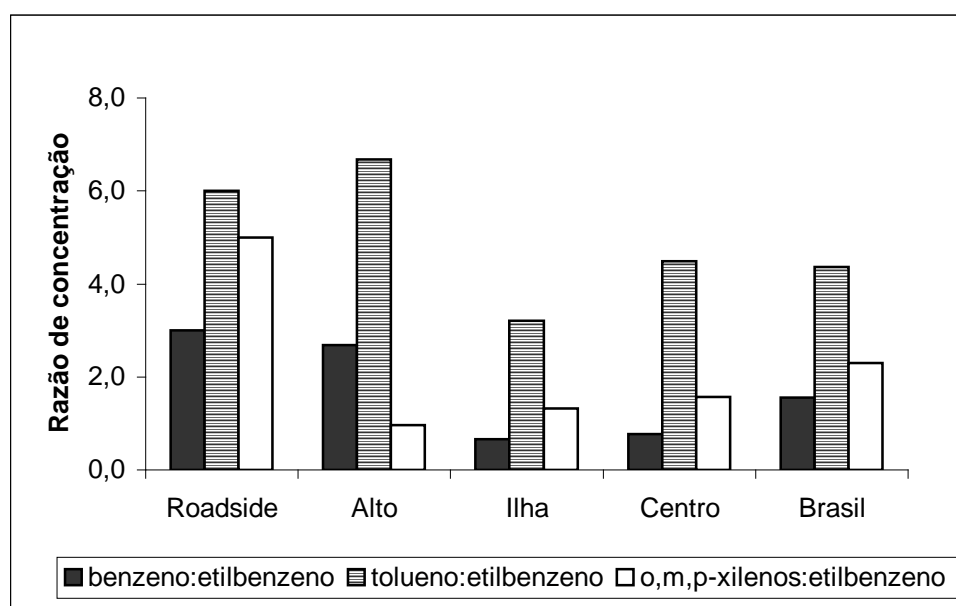


Fig 6.14. Relação entre o perfil de "roadside" (Mohamed *et al.*, 2002) e os observados nos sítios: Alto da Boa Vista, Ilha do Governador, Centro, e Avenida Brasil.

6.4. Estimativa dos riscos da exposição ambiental ao benzeno e ao BaP

Escolhemos usar os níveis de BaP e de benzeno nas atmosferas urbanas durante os anos 90 revistos recentemente por Fernandes *et al.* (1999), e compará-los com os encontrados neste estudo.

6.4.a. Benzo(a)pireno

A variação sazonal das concentrações de BaP segue a tendência da média de HPAs nos períodos de estação úmida e seca. As fontes de emissão veicular contribuem para os mais altos níveis encontrados na Avenida Brasil e no Centro (Fig. 6.15). Apesar do BeP ser mais estável na atmosfera que o BaP, esse é normalmente o HPA alvo dos estudos devido seu alto potencial carcinogênico. A estimativa do potencial carcinogênico para vários HPAs relativa ao BaP varia de 0,0005 para o antraceno, fluoranteno, e fenantreno, até o valor máximo de 1,1 para o dibenzo(a,h)antaceno (Larsen and Larsen, 1998). A concentração média de BaP, $0,53\text{ng/m}^3$ ($0,05\text{-}1,98\text{ng/m}^3$; Tabela 6.2), calculada para dados obtidos para Avenida Brasil, Ilha do Governador e Centro ($n=15$) (Fig. 6.15), se encontra na mesma faixa das encontradas na América do Norte ($0,20\text{-}1,60\text{ng/m}^3$) e Oceania ($< 0,01\text{-}2,0\text{ng/m}^3$). A Ásia ($< 0,01\text{-}70\text{ng/m}^3$) e Europa ($< 0,01\text{-}12,28\text{ng/m}^3$) apresentam níveis superiores (Fernandes *et al.*, 1999). Muitas cidades apresentadas neste estudo possuem rigorosos invernos em que normalmente são usados sistemas de aquecimento doméstico, que contribuem para elevar os níveis de BaP nas atmosferas urbanas. No Rio de Janeiro, devido às características climáticas, esta fonte estacionária não existe, favorecendo neste aspecto a qualidade do ar urbano nesta cidade. Outro fator que provavelmente contribui para os níveis relativamente baixos de BaP é a degradação fotoquímica, uma vez que o Rio está localizado em uma região tropical, e a precipitação que reduz os níveis de HPAs na fase particulada. A concentração mais alta de BaP encontrada no sítio da Avenida Brasil ($1,98\text{ng/m}^3$ em setembro, Tabela 6.2) é ainda baixa quando comparada aos resultados publicados de outras cidades. Outros dados mostram níveis superiores de BaP em Campos, no norte fluminense ($\text{nd}\text{-}10,13\text{ng/m}^3$; Azevedo *et al.* in press), e no Rio de Janeiro em 1996 ($0,19\text{-}10,67\text{ng/m}^3$; Azevedo *et al.*, 1999).

Considerando que seis indivíduos em 100.000 poderão desenvolver câncer como consequência de passarem suas vidas expostos a uma concentração atmosférica média de BaP igual a $0,75\text{ng/m}^3$ (Harrison *et al.*, 1998), o cálculo para o limite superior de BaP, $1,98\text{ng/m}^3$, encontrado para o Rio de Janeiro neste estudo, representaria uma estimativa de cerca de 1800 casos extras de câncer para 10,6 milhões de pessoas que vivem da região metropolitana.

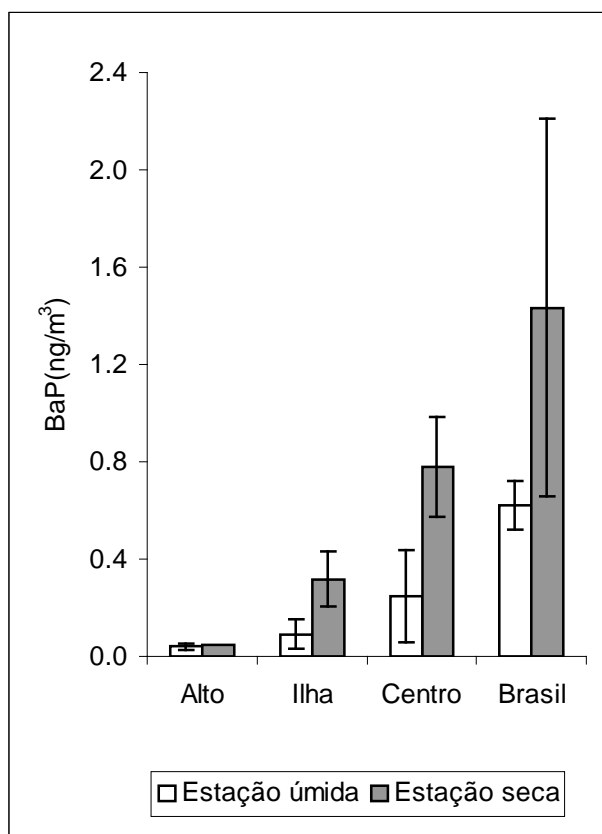


Fig 6.15: Concentrações de BaP (em ng/m^3) encontradas nas amostragens realizadas em cada ponto de coleta nas amostragens realizadas na estação úmida (dez, jan, mar) e na estação seca (jun, set). As barras de erros indicam o desvio padrão.

6.4.b. Benzeno

O benzeno é considerado o mais tóxico da classe de COVs, e seus efeitos carcinogênicos têm sido largamente estudados (FUNDACENTRO, 1995 e referências citadas). A concentração média de benzeno, $6,2\mu\text{g}/\text{m}^3$ (nd- $15,0\mu\text{g}/\text{m}^3$; Tabela 6.3), calculada para dados obtidos para Avenida Brasil, Ilha do Governador e Centro ($n=15$) (Fig. 6.16), mostra que esse valor está próximo das concentrações mais baixas reportadas em estudos em outras cidades da América do Sul ($5\text{-}25\mu\text{g}/\text{m}^3$), como aponta a revisão realizada por Fernandes *et al.* (1999), que reúne dados de diversos trabalhos mostrando que concentrações um pouco superiores de benzeno foram encontradas durante os anos 90 na Europa ($2\text{-}36\mu\text{g}/\text{m}^3$), e Ásia ($7\text{-}31\mu\text{g}/\text{m}^3$), enquanto que concentrações na América e Oceania foram menores ($\leq 8\mu\text{g}/\text{m}^3$). O crescimento da utilização de conversores catalíticos em veículos vem reduzindo a emissão de benzeno e outros poluentes por essa fonte na América do Norte, enquanto que na Europa, a adoção de combustível sem chumbo na última década foi acompanhada pelo acréscimo do conteúdo de benzeno na gasolina (maior que 5%), e os

conversores catalíticos vêm sendo gradualmente adotados (Fernandes *et al.* 1999). No Brasil os níveis de benzeno na gasolina foram mantidos em 1% (FUNDACENTRO, 1995; Portaria Interministerial MS/MTb N° 03 de 28/04/1982), mesmo após o banimento da utilização de chumbo em 1992. Entretanto, as maiores concentrações de benzeno encontradas na Avenida Brasil nas estações úmida e seca ($11,3\mu\text{g}/\text{m}^3$ e $15,0\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente), alcançaram o limite de ambiental de $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ou 3ppb), proposto pela OMS (ENDS Report; citado por Costa, 2001), como é mostrado na Tabela 6.3. Contudo, esses resultados são inferiores aos encontrados em estudos recentes em Campos ($0,28\text{-}25,05\mu\text{g}/\text{m}^3$) por Azevedo *et al.* (in press), e aos níveis reportados em São Paulo ($5\text{-}30\mu\text{g}/\text{m}^3$; Gee and Sollars, 1998) e Porto Alegre ($22\text{-}25\mu\text{g}/\text{m}^3$; Grosjean *et al.*, 1998).

Considerando que seis indivíduos em 1.000.000 poderão desenvolver leucemia quando expostos durante suas vidas a uma concentração de benzeno atmosférica de $1\mu\text{g}/\text{m}^3$, (Harrison *et al.*, 1998), o limite superior, $15,0\mu\text{g}/\text{m}^3$, encontrado para o Rio de Janeiro, levaria a uma estimativa de 954 casos extras de leucemia para 10,6 milhões de pessoas que vivem da região metropolitana.

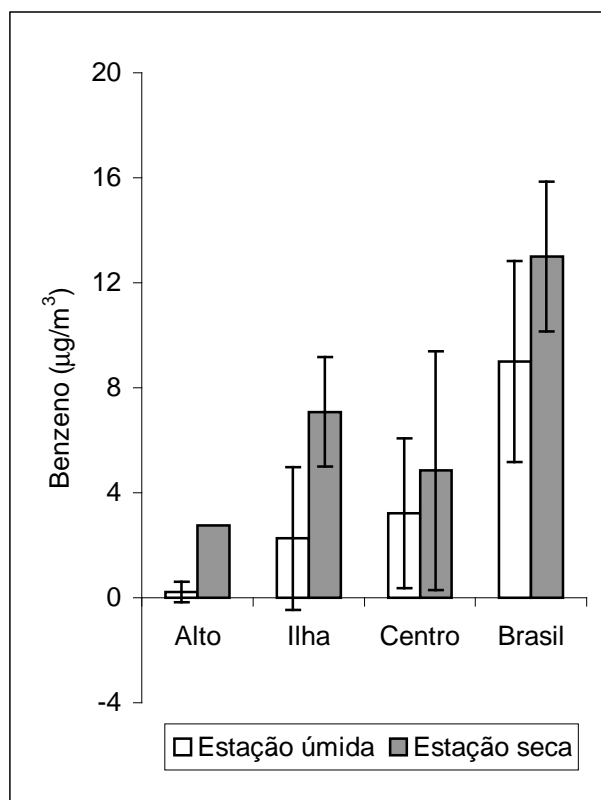


Fig. 6.16. Concentrações de benzeno, (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) encontradas nas amostragens realizadas em cada ponto de coleta nas amostragens realizadas na estação úmida (dez, jan, mar) e na estação seca (jun, set). As barras de erros indicam o desvio padrão.

7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Baseado nos resultados obtidos neste trabalho, a maior parte dos compostos orgânicos identificados na fase particulada e na fase gasosa está associada às fontes de emissão veicular. Como reflexo, a tendência observada foi a dos maiores níveis de poluentes nos sítios próximos ao tráfego intenso. Desta forma, o sítio localizado na Avenida Brasil apresentou as maiores médias em todas as análises realizadas, seguido do Centro. Este estudo também demonstrou que em geral os níveis dos poluentes estudados foram menores no período da estação úmida, aparentemente diretamente relacionados tanto ao aumento da precipitação, quanto a processos fotoquímicos. Comparando os resultados das amostragens realizadas nas estações seca e úmida. Não foram observadas relações entre o aumento da temperatura e a perda relativa de HPAs para fase gasosa.

Em diversos países medidas regulamentadoras de controle de emissões veiculares vêm sendo tomadas. No Brasil o governo federal instituiu um programa de controle da poluição do ar por veículos automotores, visando a redução gradativa da parcela de contribuição destas emissões. Várias mudanças desde então vêm sendo realizadas: (i) o uso de injeção eletrônica e catalisador nos veículos, (ii) retirada do chumbo da gasolina em 1992, (iii) diminuição do teor de enxofre no diesel, (iv) regulamentação e incentivo fiscal para uso de combustível leve (gás) (FEEMA, 2002). Apesar dessas medidas, os resultados deste trabalho indicam a necessidade de um controle mais intenso das emissões veiculares, uma vez que substâncias comprovadamente carcinogênicas como o benzeno e o BaP, apresentam concentrações em algumas áreas, sobretudo na Avenida Brasil, que podem estar associadas a um aumento na taxa de desenvolvimento de câncer na população carioca (13 mortes/10.000 habitantes) em relação à média nacional (7 mortes/10.000 habitantes) (Datusus, 1999). Além disso não existe legislação brasileira ou dados de toxicidade considerando multiexposição a baixos níveis destes contaminantes para ambientes não industriais.

Uma consideração adicional a respeito das medidas de COVs, e sua relevância com os riscos de formação fotoquímica de “smog”. Todos os COVs monitorados neste estudo são precursores de produtos fotoquímicos, além disso as condições antropogênicas apontam para uma alta probabilidade de formação de ozônio e oxidantes, principalmente em períodos de estabilidade atmosférica, como no período da estação seca.

A quantidade de resultados obtidos neste trabalho é limitada e, portanto mais estudos a respeito dos níveis de COVs e HPAs, e de seu comportamento ambiental são necessários. Um maior número de amostras e pontos de amostragem tornaria mais consistente a estimativa dos níveis destes compostos.

O panorama da pesquisa de compostos orgânicos no Brasil, como já foi relatado, mostra a atuação de poucos grupos de pesquisa, e muito ainda a se estudar sobre o comportamento desses poluentes em atmosfera de clima tropical, aliado à singularidade dos tipos de combustíveis usados em veículos leves no Brasil. Nesse contexto faz-se necessário o estímulo à promoção da pesquisa nas diversas regiões do país e o desenvolvimento de tecnologias padronizadas e adequadas às condições de cada região, em cooperação com áreas distintas (multidisciplinar) tais como epidemiologia, engenharia de tráfego, meteorologia, toxicologia, etc., e possivelmente com o apoio das agências regulamentadoras ambientais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRÉ, P. A., Braga, A. L. F., Lin, C. A., Conceição, G. M. S., Pereira, L. A. A., Miraglia, S. G. E. K. & Böhm, G. M., 2000. Environmental epidemiology applied to urban atmospheric pollution: a contribution from the Experimental Air Pollution Laboratory (LPAE). *Cadernos de Saúde Pública*. 16: 619-628.

ASHFORD, N. A. & Miller, C. S., 1998. Low-level chemical exposures: a challenge for science and policy. *Environmental Science and Technology*. 32: 508A-509A.

ATKINSON, R., 1990. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*. 24A: 1-41.

AZEVEDO, D. A., Santos, C. Y. M. & Aquino Neto, F. R. Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campos dos Goytacazes, Brazil. *Atmospheric Environment*. (in press).

BAEK, S. O., Field, R. A., Goldstone, M. E., Kirk, P. W., Lester, J. N. & Perry, R., 1991. Review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source, fate and behavior. *Water Air and Soil Pollution*. 60: 279-300.

BAEK, S. O., Goldstone, M. E., Kirk, P. W. W., Lester, J. N. & Perry, R., 1992. Concentrations of particulate and gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in London air following a reduction in the lead content of petrol in the United Kingdom. *The Science of the Total Environment*. 111: 169-199.

BAEZ, A. P., Belmont, R. & Padilla, H., 1995. Measurement of formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Mexico City. *Environmental Pollution*. 89: 163-167.

BAUMGARTH, A. D., 2001. Estudo da Qualidade do Ar de Interiores de Prédios Aclimatados em Brasília, DF. Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro: Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz.

BORREGO, C., Gomes, P., Barros, N. & Miranda, A. I., 2000. Importance of handling organic atmospheric pollutants for assessing air quality. *Journal of Chromatography*. 889: 271-279.

BOUCHEZ, M., Blanchet, D., Haeseler, F. & Vandecasteele, J. P., 1996. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement I: propriétés, origines, devenir. *Reviste d'Institute Français Pétrole*. 51: 407-419.

BRICKUS, L. S. R., 1997. Avaliação da qualidade do ar em prédio comercial no Rio de Janeiro, comparação com a exposição a compostos orgânicos voláteis em um laboratório de química orgânica. Tese de Doutorado, Rio de Janeiro: Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BROCCO, D., Fratarcangeli, R., Lepore, L., Petricca, M. & Ventrone, I., 1997. Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. *Atmospheric Environment*. 31:557-566.

CAMPOS, I. C. B., Pimentel, A. M., Corrêa, S. M. & Arbilla, G., 1999. Simulation of air pollution from mobile source emissions in the city of Rio de Janeiro. *Journal of Brazilian Chemistry Society*. 10: 203-208.

CASTANHO, A. D. A. & Artaxo, P. 2001. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. *Atmospheric Environment*. 35: 4889-4902.

CET-RIO, 2002. Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro, Secretaria Municipal de Transportes, Centro de Controle Operacional. www.rio.rj.gov.br/cetrio em 02/05/2002.

CHENG, L., Fu, L., Angle, R. P. & Sandhu, H. S., 1997. Seasonal variation of volatile organic compounds in Edmonton, Alberta. *Atmospheric Environment*. 31: 239-246.

CLARKSON, T. S., Martin, R. J., Rudolph, J. & Graham, W. L., 1996. Benzene and toluene in New Zealand air. *Atmospheric Environment*. 30: 569-577.

COLÓN, M., Pleil, J. D., Hartlage, T. A., Guardani, M. L. & Martins, M. H., 2001. Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment*. 35: 4017-4031.

CONDE, A., 1989. Mise au point d'un protocole analytique de séparation des lipides et application à l'étude des apports atmosphériques de matière organique à la Méditerranée Occidentale. Monografia de D. E. A., Paris (França): Universidade Pierre et Marie Curie.

CONNER, T. L., Lonneman, W. A. & Seila, R. L., 1995. Transportation-related volatile hydrocarbon source profiles measured in Atlanta. *Journal of Air Waste Management Association*. 45: 383-394.

COSTA, M. F. B., 2001. Estudo da aplicabilidade do ácido trans,trans-mucônico urinário como indicador biológico de exposição ao benzeno. Dissertação de Doutorado, Rio de Janeiro: Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz.

COUSINS, I. T., Beck, A. J. & Jones, K. C., 1999. A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface. *The Science of the Total Environment*. 228: 5-24.

DAISEY, J. M., Miguel, A. H., Andrade, J. B., Pereira, P. A. P. & Tanner, R. L., 1987. An overview of the Rio de Janeiro aerosol characterization study. *Journal of Air Pollution Control Association*. 37: 15-23.

DATASUS. 1999. Taxa específica de mortalidade causada por neoplasias malignas da traquéia, brônquios, e pulmão no Brasil em 1996. www.datasus.gov.br/cgi/ldb97/mort/c0903g.htm em 01/10/1999.

DERWENT, G. D., 1995. Sources, distributions, and fates of VOCs in atmosphere. In: *Issues in Environmental Science and Technology, Volatile Organic Compounds in the Atmosphere* (R. E. Hester & R. M. Harrison, eds.) vol. 4, pp 1-15. Published by The Royal Society of Chemistry.

DETRAN (Departamento Estadual de Trânsito), 2002. Estatísticas do DETRAN. www.detran.rj.gov.br em 10/08/2002.

DEWEIST, F., Golwinkler, R., Gielen, J. & Rohdia, D., 1981. Influence of near ultraviolet irradiation on the mutagenicity of polynuclear aromatic hydrocarbons adsorbed on carbon black. In: *Chemical Analysis and Biological Fate: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*. (M. Cooke & A. J. Dennis, eds.), Battelle Press, USA.

EDWARDS, J. D., Ogren, J. A., Weiss, R. E. & Charlson, R. J., 1983. Particular air pollutants: a comparison of British "Smoke" with optical absorption coefficient and chemical carbon concentration. *Atmospheric Environment*. 17: 2337-2341.

EVANS, G. F., Lumpkin, T. A., Smith, D. L. & Someville, M. C., 1992. Measurements of VOCs from the TAMS Network. *Journal of Air Waste Management Association*. 42: 1319-1323.

FEEMA (Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente). 1995. *Qualidade do ar na região metropolitana do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, FEEMA.

FEEMA (Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente). 2002. Qualidade do Ar. www.feema.rj.gov.br em 10/08/2002.

FERNANDES, M. B. & SICRE, M.,-A., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Arctic: Ob and Yenisei Estuaries and Kara Sea Shelf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 48: 725-737.

FERNANDES, M. B., Brickus, L. S. R., Moreira, J. C., Cardoso, J. N. & Neves, F. L., (in press). Characterization and sources of nonpolar lipids in aerosols over the city of Rio de Janeiro. *In Facets of Environmental Geochemistry in Tropical and Sub-tropical Environments* (Eds. L.D. de Lacerda and R.E. Santelli), Springer-Verlag. Berlin, Germany.

FERNANDES, M. B., Brickus, L. S. R., Moreira, J. C. & Cardoso, J. N., 1999. Atmospheric carcinogens in Rio de Janeiro during the summer of 1998/99: benzo(a)pyrene and benzene. *Reviews on Environmental Health*. 14: 145-157.

FERNANDES, M. B., Sicre, M. A., Boireau, A. & Tronczynski, J., 1997. Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary. *Marine Pollution Bulletins*. 34: 857-867.

FIELD, R. A., Goldstone, M. E., Lester, J. N. & Perry, R. 1992. The sources and behavior of tropospheric anthropogenic volatile hydrocarbons. *Atmospheric Environment*. 26A: 2983-2996.

FUNDACENTRO (Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho). 1995. *Benzeno: Subsídios Técnicos à Secretaria de Segurança e Saúde do Trabalho. (SSST/MTb)*. São Paulo: FUNDACENTRO.

GEE, I. L. & Sollars, C. J., 1998. Ambient air levels of volatile organic compounds in Latin American and Asian cities. *Chemosphere*. 36: 2497-2506.

GRANBY, K., Carsten, S. C. & Lohse, C., 1997. Urban and semirural observation of carboxylic acids and carbonyls. *Atmospheric Environment*. 31: 1403-1415.

GROSJEAN, D., Miguel, A. H. & Tavares, T. M., 1990. Urban air pollution in Brazil: acetaldehyde and other carbonyls. *Atmospheric Environment*. 24B: 101-106.

GROSJEAN, E., Rasmussen, R. A., & Grosjean, D., 1998. Ambient levels of gas phase pollutants in Porto Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment*. 32: 3371-3379.

HAGERMAN, L. M., Aneja, V. P. & Lonneman, W. A., 1997. Characterization of non-methane hydrocarbons in the rural Southeast United States. *Atmospheric Environment*. 31: 4017-4038.

HARRISON, R. M., 1998. Setting health-based air quality standards. In: *Issues in Environmental Science and Technology. Air Pollution and Health* (R. E. Hester & R. M. Harrison eds.) vol. 10, pp. 57-63. Cambridge, UK, The Royal Society of Chemistry.

HARRISON, R. M., Smith, D. J. T. & Luhana, L., 1996. Source Apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K.. *Environmental Science & Technology*. 30: 825-832.

HEEB, N. V., Forss, A. M. & Bach, C., 1999. Fast and quantitative measurement of benzene, toluene and C₂-benzenes in automotive exhaust during transient engine operation with and without catalytic exhaust gas treatment. *Atmospheric Environment*. 33: 205-215.

HO, K. F. & Lee, S. C., 2002. Identification of atmospheric volatile organic compounds (VOCs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in Hong Kong. *The Science of the Total Environment*. 289: 145-158.

IARC (International Agency for Research on Cancer). 1984. *Polynuclear Aromatic Compounds. Part 1*. Lyon: IARC.

IARC (International Agency for Research on Cancer). 1987. *Overall Evaluation of Carcinogenicity: an Updating of IARC Monographs. Volumes 1 to 42. Supplement 7*. Lyon: IARC.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). 2002. Censo 2000. www.ibge.net/cidadesat em 21/05/2002.

INMET (Instituto Nacional de Meteorologia). 2002. www.inmet.gov.br, em 21/05/2002.

IPCS (International Programme on Chemical Safety). 1998. *Environmental Health Criteria 202: Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. WHO: Genebra.

KATZ, M., Chan, C., Tosine, H., Sakuma, T., 1979. In: *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*. (P. W. Jones & P. Leber eds.). Ann Arbor Science, MI.

KIM, K.-H. & Kim, M.-Y. 2002. The distributions of BTEX compounds in the ambient atmosphere of the Nan-Ji-Do abandoned landfill site in Seoul. *Atmospheric Environment*. 36: 2433-2446.

LANG, Q., Zhang, Q. & Jaffé, R., 2002. Organic aerosols in the Miami area, USA: temporal variability of atmospheric particles and wet/dry deposition. *Chemosphere*. 47: 427-441.

LARSEN, J. C. & Larsen, P. B., 1998. Chemical carcinogens. In: *Issues in Environmental Science and Technology* (Hester, R. E. & Harrison, R. M., eds.), pp 33-56. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

LEIKAUF, G. F. & Kline, S. 1995. Evaluation of possible association of urban air toxics and asthma. *Environmental Health Perspectives*. 103: S253-S272 (Suppl.)

MCVEETY, B.D. & Hites, R. A., 1988. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: a mass balance approach. *Atmospheric Environment*. 22: 511-536.

MENICHINI, E., Monfredini, F. & Merli, F., 1999. The temporal variability of the profile of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: a study in a medium traffic area in Rome, 1993-1998. *Atmospheric Environment*. 33: 3793-3750.

MIGUEL, A. H. & Pereira, P. A. P., 1989. Benzo(k)fluoranthene, benzo(ghi)perylene, and indeno(1,2,3-cd)pyrene: new tracers of automotive emissions in receptor modeling. *Aerosol Science Technology*. 10: 292-295.

MIGUEL, A. H., 1991. Environmental pollution research in South America. *Environmental Science Technology*. 25: 590-594.

MIGUEL, A. H., Kirchstetter, T. W. & Harley, R. A. 1998. On road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science & Technology*. 32: 450-455.

MOHAMED, M. F., Kang, D. & Aneja, V. P., 2002. Volatile organic compounds in some urban locations in United States. *Chemosphere*. 47: 863-882.

MUEZZINOGLU, A., Odabasi, M. & Onat, L., 2001. Volatile organic compounds in the air of Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment*. 35: 753-760.

NA, K. & Kim, Y.-P., 2001. Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*. 35: 2603-2614.

NICOLAOU, K., Masclat, P. & Mouvier, G., 1984. Sources and chemical reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere — a critical review. *The Science of the Total Environment*. 32: 103-132.

ODABASI, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Tasdemir, Y. & Holsen, T. M., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air. *The Science of the Total Environment*. 227: 57-67.

PANTHER, B. C., Hooper, M. A. & Tapper, N.J., 1999. A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments. *Atmospheric Environment*. 33: 4087-4099.

PENNA, M. L. F. & Duchade, M. P., 1991. Air pollution and infant mortality from pneumonia the Rio de Janeiro metropolitan area. *Bulletins of Pan American Health Organization*. 25: 47-54.

PEREIRA NETTO, A. D. 1999. Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Amostras Ambientais. Tese de Doutorado, Rio de Janeiro: Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

PHILLIPS, M., Gleeson, K., Hughes, J. M. B., Greenberg, J., Cataneo, R. N., Baker L. & McVay, W. P., 1999. Volatile organic compounds in breath as markers of lung cancer: a cross-sectional study. *The Lancet*. 353: 1930-1933.

PISTIKOPOULOS, P., Masclet, P. & Mouvier, G., 1990. A receptor model adapted to reactive species: polycyclic aromatic hydrocarbons; evaluation of source contributions in an open urban site - 1. Particle compounds. *Atmospheric Environment*. 24A: 1189-1197.

SANTODONADO, J., 1997. Review of the estrogenic and antiestrogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons: relationship to carcinogenicity. *Chemosphere*. 34: :835-848.

SCHNELLE-KREIS, J., Gebefügi, I., Welzl, G., Jaensch, T. & Kettrup, A., 2001. Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmospheric Environment*. 35: S71-S81 (Supl.).

SUPPAN, P., Fabian, P., Vyras, L. & Gryning, S. E., 1998. The behavior of ozone and peroxyacetyl nitrate concentration for different wind regimes during the medcaphot-trace campain in the greater area of Athenas, Greece. *Atmospheric Environment*. 32: 2089-2102.

TANAKA, T. & Samukawa T., 1996. The source characterization of Cs aromatic hydrocarbons in urban air. *Chemosphere*. 33: 2291-2302.

VAN WIJNEM, J. H. & van der Zee, S. C., 1998. Traffic-related air pollutants: exposure of road users and populations living near busy roads. *Reviews on Environment Healthy*. 13: 1-25.

VASCONCELLOS, P. C., Artaxo, P. E., Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E. & Frattoni, M., 1998. Determinação dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera amazônica. *Química Nova*. 21: 385-393

VENKATARAMAN, C., Thomas, S. & Kulkarni, P., 1999. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons – gas/particle partitioning to urban aerosols. *Journal of Aerosol Science*. 30: 759-770.

ANEXO

Facets of Environmental Geochemistry in Tropical and Sub-tropical Environments

Lacerda L.D. & Santelli, R.E. (eds.)

Springer Verlag, Berlin

Table of Contents

Author	Running title	Status
1. Duursma	Preface	Ms in preparation
2. Santelli et al	Applied analytical geochemistry to environmental samples	Ms sent to peer-reviewers
3. Chui, Zuchmi & Lichtig	Uncertainties of calibration curves	Ms peer-reviewed, corrected and formatted, final form revised by author
4. Chui et al	Cation exchange of vermiculite	Ms peer-reviewed, corrected and formatted, needs final author review and figure
5. Fernandes et al	Non-polar lipids in aerosols	Ms peer-reviewed, corrected and formatted, needs final author review and figure
6. Latini et al	Provenience of pre-historic Amazon ceramics	Ms peer-reviewed, corrected and formatted, needs final author review and figure
7. Le Poupon & Benaim	Carbon and Nitrogen in Amazon Basin rivers	Ms peer-reviewed, corrected and formatted, needs final author review and figure
8. Siffeddine et al	Palaeoclimate of South America and Africa	Ms peer-reviewed, corrected and formatted, needs final author review
9. Turcq et al	Hydrochemistry of the Amazon River	Ms peer-reviewed, needs correction, formatting and authors final review
10. Kjerfve et al.	Hydrological processes in coastal tropical environments	Ms in preparation
11. Machado et al	Impact of crab burrows in sand geochemistry	Ms peer-reviewed, corrected and formatted, needs final author review and figure
12. Freire et al	Northeastern Brazil shelf geochemistry	Ms peer-reviewed, corrected and formatted, final form revised by author
13. Lacerda et al	Environmental geochemistry of Sepetiba Bay	Ms peer-reviewed, corrected and formatted, final form revised by author
14. Machado & Lacerda	Mangrove biogeochemistry	Ms sent to peer-reviewers
15. Marcovecchio et al	Geochemistry of Mar Chiquita, Argentina	Ms peer-reviewed, corrected and formatted, needs final author review and figure
16. Parente & Lima	Salt intrusion into a freshwater aquifer, NE Brazil	Ms in preparation
17. Rezende et al	Southeastern Brazil shelf geochemistry	Ms peer-reviewed, corrected and formatted, needs final author review
18. Prieto & Duitama	Acid mine drainage geochemistry in Colombia	Ms peer-reviewed, corrected and formatted, final form revised by author
19. Gonzalez & Vargas	Heavy metals in Colombian soils	Ms peer-reviewed, corrected and formatted, final form revised by author
20. Sarazin et al	Geochemistry of geothermal waters	Ms peer-reviewed, corrected and formatted, final form revised by author
21. Bonzongo et al	Impact of small scale gold mining in Africa and America	Ms in preparation

Characterization and Sources of Nonpolar Lipids in Aerosols over the City of Rio de Janeiro

Milena B. Fernandes, Leila S.R. Brickus, J.C. Moreira, J.N. Cardoso and F.L. Neves

1 Introduction

Rio de Janeiro is amongst the 20 largest urban agglomerations in the world, with a population over 11,000,000 inhabitants in the metropolitan area. Atmospheric contamination derives from industrial, transport and waste burning sources. Industrial plants include two petroleum refineries. Several studies have reported on the effects of air pollution on human health in Brazilian cities (Penna and Duchiadé 1991; André et al. 2000, and references therein). Recent World Bank reports (e.g., World Bank 1998) suggest that some 4,000 inhabitants in metropolitan Rio de Janeiro and São Paulo die prematurely each year due to polluted air.

Rio de Janeiro has a 1.4 million vehicle fleet divided into 7% diesel (of which, approximately 12,000 buses), 12% hydrated ethyl alcohol and 79% gasohol (20-25% ethyl alcohol in gasoline) vehicles (DETRAN 2001). The use of ethanol produced from sugar cane, either pure or as an octane booster, is a unique feature of the vehicle fleet in Brazil. Leaded fuels have been banned in the country since the early 1990's. An increasing percentage of light duty vehicles, taxis in particular, have engines converted to dual fuel (gasohol or ethanol and LPG, around 2%). A great portion of the vehicle fleet is relatively new, around 70% less than ten years old (DETRAN 2001).

To the best of our knowledge, only two other groups have reported on the molecular characterization of organic extracts from ambient particulate matter in Rio. The first study, conducted more than 15 years ago by Miguel and collaborators (Daisey et al. 1987; Miguel and Pereira 1989), reported the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the winter aerosol of a mixed residential/commercial area. The second study, published recently by Azevedo et al. (1999), encompassed aliphatic and aromatic hydrocarbons, but also concentrated on the winter fingerprint.

This study had the purpose of comparing the organic particulate load during summer among background, residential and commercial/industrial areas in the city of Rio de Janeiro. For this purpose, different nonpolar lipid classes were investigated: alkanes, triterpanes, PAHs and chromatographically unresolved compounds. Atmospheric residues derived from transport, industrial and other combustion sources are quantitatively and qualitatively different from the natural

background. The molecular distribution of lipids is a valuable tool in the distinction of these anthropogenic residues as lipids retain the signature of source materials. The molecular characterization of the designated solvent-soluble lipids allowed the evaluation of atmospheric organic matter origin and discriminating evidence for the assessment of human impact within the metropolitan agglomeration.

2 Experimental

2.1 Sampling

Twelve samples were collected in December 1998, January and March 1999 at four sites in the city of Rio: Alto da Boa Vista, Ilha do Governador, Central Business District (CBD) and Brasil Avenue (Figure 1). Sampling was performed during clear weekdays of the warm and wet summer season. Particulates for lipid analysis were collected by filtration of ambient air using a high volume air sampler (HVC-500 Sibata, Japan) fitted with quartz Pallflex filters (Gelman Sciences, US), with an air flux of $\sim 0.4 \text{ m}^3/\text{min}$ (sampling volume of about 600 m^3). Before sampling, filters were cleaned by annealing for at least 5 h at 450°C to eliminate any adsorbed organic matter. Sample collection lasted for periods of 24 hours. After sampling, filters were weighed and frozen to avoid biochemical degradation.

Fig. 1. Aerosols sampling stations in the city of Rio de Janeiro, Brazil.

2.2 Analytical Procedure

Filter extraction was performed with ultrasonic agitation for 15 min in 100 mL of a mixture of $\text{CH}_3\text{OH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:3 v/v) followed by filtration. This procedure was repeated twice and the three combined extracts (300 mL) were evaporated in a rotary evaporator. The extract obtained was then separated into nonpolar and polar fractions using silica gel column chromatography by elution with increasingly polar solvents (Fernandes et al. 1997). The nonpolar fraction was analyzed by gas chromatography (GC) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) in both scan and selected ion monitoring (SIM) mode. Blanks were performed periodically in order to monitor background levels.

2.3

Compound Identification and Quantification

Alkane analysis was achieved using a 30 m x 0.32 mm i.d. x 0.25 μm film thickness capillary column coated with 5%-phenylmethyl silicone (DB5, J & W Scientific), operated from 50°C, at a rate of 10°C/min, to 100°C, then 2°C/min, to 300°C (with a 15 min hold). GC analyses were performed in a HP-5890 GC equipped with a flame ionization detector (FID) at 320°C coupled to a HP 3390A integrator. Samples were injected using a splitless injector at 280°C. Hydrogen was used as carrier gas. Alkane and triterpane identification was based on GC retention time and GC/MS spectra. GC/MS analyses were carried out in the scan mode on a HP-5890 series II GC equipped with electronic pressure control (EPC), coupled to a HP-5972 MS. Samples were injected on the same column used for GC analysis, programmed at the same conditions, with ion source temperature at 300°C, electron energy 70 eV, scanning from 50 to 600 a.m.u. Helium was used as carrier gas.

PAH analysis was achieved using the same column as above, operated from 50°C, at a rate of 25°C/min, to 150°C, then 4°C/min, to 300°C (with a 18 min hold). GC/MS analyses were performed in the SIM mode in the system described earlier. Samples were injected using a splitless injector at 280°C, with ion source temperature at 300°C, electron energy 70 eV, dwell 50 ms. Two different groups were monitored: group 1 (3.0 cycles/s) included PAHs of molecular weight (M.W.) 178, 192 and 202 as well as the perdeuterated internal standards (M.W. 188 and 212), and group 2 (3.7 cycles/s) included PAHs of M.W. 228, 252, 276 and 278. Helium was used as carrier gas. PAH identification was confirmed based on the retention time of authentic standards.

Quantitation of alkanes was based on comparison of GC peak areas with those of perdeuterated tetradecane. PAHs were quantified based on the GC/MS response of perdeuterated phenanthrene (for 3-ring parent PAHs) and perdeuterated pyrene (for all other PAHs). All internal standards were added prior to extraction. The quantitation limit for individual compounds was estimated at 1 ng (signal/noise \geq 10).

3

Aliphatic lipids

The sum of *n-alkanes* from C₁₆ to C₃₆ varied from 38 to 329 ng/m³ (Table 1). Brasil Avenue presented the highest *n-alkane* levels (192-288 ng/m³). This site is located in an industrial/commercial zone characterized by heavy traffic (200,000 vehicles/day). Total suspended particulates (TSP) were very high, varying from 136 to 190 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Table 1). According to the State of Rio Environmental Agency (FEEMA 1995), this site presents TSP levels >240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in more than 30% of days monitored in annual surveys. The sampling station at the Central Business District (CBD) also presented high TSP, between 53 and 133 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, with an

annual mean reported by FEEMA (1995) over $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Total *n*-alkanes in this area characterized by heavy traffic (60,000 vehicles/day) varied between 128 and $329 \text{ ng}/\text{m}^3$. The Ilha do Governador site is located in a residential area and presented slightly lower *n*-alkane levels ($93\text{-}177 \text{ ng}/\text{m}^3$) and TSP ($63\text{-}111 \mu\text{g}/\text{m}^3$), but TSP at Ilha do Governador probably included resuspended soil from unsealed roads. TSP ($31\text{-}38 \mu\text{g}/\text{m}^3$) and *n*-alkane ($38\text{-}112 \text{ ng}/\text{m}^3$) concentrations were the lowest at Alto da Boa Vista. This background site borders 3,200 hectares of tropical forests protected in the Tijuca National Park (Figure 1).

Table 1. Compositional data of urban aerosols from Rio de Janeiro in summer: total *n*-alkanes from C_{16} to C_{36} , % of biogenic *n*-alkanes, ratio of unresolved to resolved compounds (U/R), total polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), total suspended particulates (TSP) and % of TSP with a vehicular origin.

Sample	n-alkanes		U/R	PAHs (ng/m^3)	TSP		
	(ng/m^3)	% biogenic			($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	% vehicular	
Alto da Boa Vista							
December	112	6	0.4	0.85	38	18	
January	43	31	2.3	1.28	37	20	
March	38	19	2.3	0.69	31	12	
Ilha do Governador							
December	93	31	2.3	1.40	81	12	
January	107	26	2.9	1.05	63	11	
March	177	30	3.3	2.65	111	20	
Central District							
Business							
December	329	8	4.5	8.45	133	50	
January	128	19	3.3	2.36	53	30	
March	174	5	4.6	2.50	82	28	
Brasil Avenue							
December	228	9	16.2	10.80	136	54	
January	192	14	16.7	11.54	156	61	
March	288	12	16.7	12.26	190	50	

n-Alkanes of biogenic plant wax origin are characterized by a distribution dominated by odd high molecular weight alkanes (C_{27} , C_{29} and C_{31}), while petroleum residues present a distribution without an odd/even predominance and generally maximizing in the low molecular weight range ($<\text{C}_{26}$). The carbon preference index (CPI) (Bray and Evans 1961) was developed to determine the odd/even predominance in a homologous series, with values <1 indicating an even predominance and values >1 indicating an odd predominance. CPI values of vascular plant detritus are >3 , while CPI values of fossil homologous series are close to 1 (Colombo et al. 1989).

In order to differentiate biogenic and anthropogenic alkanes, we calculated the CPI and the ratio of the sum of predominantly vascular plant origin C_{29} and C_{31} to the total of n -alkanes ($C_{29}+C_{31}/\text{total}$) for each sample (Figure 2). Alto da Boa Vista and Ilha do Governador presented vascular plant signatures, with $\text{CPI} > 1.44$ and C_{29} and C_{31} representing between 28 and 36% of the total. However, the exceptional high n -alkane level recorded at Alto da Boa Vista in December is associated with a petroleum signature ($\text{CPI} = 1.10$ and $C_{29}+C_{31}/\text{total} = 13\%$). This petroleum signature is observed at the CBD and, more importantly, at Brasil Avenue. Both sites present low CPI (< 1.44) and a contribution of C_{29} and C_{31} around 25% (CBD) and 18% (Brasil Avenue). The biogenic contribution generally increases for all stations during the summer holidays in January. This relative decrease in the petroleum contamination is accompanied by a decrease of concentrations for samples with a marked petroleum signature (CBD and Brasil Avenue). If we except the n -alkane peak in the CBD in December (329 ng/m^3) and the low concentrations at Alto da Boa Vista (generally $< 50 \text{ ng/m}^3$), n -alkane levels are highest in March, after the summer holidays (Figure 2). Azevedo et al. (1999) reported even higher n -alkane and TSP levels during winter in a similar sampling station at the CBD. Together with a lower CPI value, this suggests an increase in the petroleum contamination during the dry winter season characterized by the occurrence of thermal inversions.

Fig. 2. Sum of n -alkanes from C_{16} to C_{36} , CPI values and ratios of C_{29} and C_{31} alkanes to the total of n -alkanes for each sampling site in December, January and March.

In order to differentiate the n -alkane signatures of anthropogenic and biogenic residues, odd plant wax n -alkane contributions were estimated by determining the concentration that forces CPI to values above 1. This was done by subtracting the average of the next higher and lower even n -alkanes (Simoneit et al. 1991a):

$$\text{Odd plant wax } C_n = C_n - (C_{n+1} + C_{n-1})/2$$

Negative values were considered as zero. The concentrations of the even homologues were adjusted to give a CPI of 20 typical of epicuticular plant waxes (Simoneit 1989; Simoneit et al. 1991b). In this way, we could calculate the distributions of plant wax n -alkanes for each sample and compare to the fossil contribution (Figure 3). Plant wax n -alkanes vary between 20 and 30% of the total at Ilha do Governador and Alto da Boa Vista (except for a value of 6% in December), but are much lower, generally close to 10% at the CBD and at Brasil Avenue (Table 1). For all samples, the plant wax signature maximizes at C_{29} or C_{31} , while the fossil signature maximizes around C_{28} or C_{30} . Overall, the distribution at Brasil Avenue encompasses a slightly higher fraction of low molecular weight n -alkanes than the other samples (Figure 3), suggesting a higher contribution of motor fuels to the atmosphere in this area.

Fig. 3. Average summer distribution of fossil and plant-derived *n*-alkanes for each sampling site (distributions were calculated based on data for December, January and March, except for Alto da Boa Vista, where only January and March data were used).

The distribution of *triterpanes* provides supportive data for the identification of anthropogenic contamination. The distribution pattern illustrated in Figure 4.4 was observed in all sites, with response intensities decreasing with traffic intensity. The predominant compounds are $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -hopanes from C_{29} to C_{35} , with subordinate amounts of $18\alpha(\text{H})$ -trisnorhopane (T_8) and $17\alpha(\text{H})$ -trisorneohopane (T_m). The extended $17\alpha(\text{H})$ -hopanes from C_{31} to C_{35} are found as C-22 diastereoisomers. The distribution observed is characteristic of motor lubricating oils (Simoneit 1984; Bieger et al. 1996). These compounds are not found in diesel or gasoline. Triterpanes from microbial biogenic/diagenetic sources such as diploptene or $17\beta(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -hopanes were not identified in any of the samples.

4 Unresolved Complex Mixture

Another diagnostic parameter to assess the contribution of petroleum residues to TSP is the ratio of unresolved to resolved nonpolar lipids (U/R). This ratio is determined by calculating the area of unresolved material above background to the area of all resolved peaks in the chromatographic trace (Mazurek and Simoneit 1984). These unresolved compounds are believed to have a branched structure, such as in T-branched alkyl alkanes and cyclic naphthenes (Mazurek and Simoneit 1984; Gough and Rowland 1990).

Unresolved components are absent in contemporary biogenic material and specially pronounced in weathered petroleum and lubricating oils. Gasoline and ethanol do not present an unresolved mixture. Values of $\text{U/R} > 2$ generally reflect a significant petroleum contribution to TSP (Simoneit 1986). U/R values (Table 4.1) are highest at Brasil Avenue (16.2-16.7), followed by the CBD (3.3-4.6), Ilha do Governador (2.3-3.3) and Alto da Boa Vista (0.4-2.3). The decrease in U/R values can be accurately predicted from the ratios of the daily vehicle flux at each specific site to the daily vehicle flux at Brasil Avenue. Values estimated in this way agree well with values measured in this study (Table 2). The good correlation between values of U/R and daily vehicle flux is illustrated in Figure 5.

Table 2. Comparison of estimated and measured values of U/R and individual PAHs as the average for the summer season. Data were estimated based on the vehicle flux at each sampling site (60,000 vehicles/day at the CBD, 29,000 at Ilha do Governador and 14,000 at Alto da Boa Vista). The source emission/compositional factor (EF) was calculated as that measured at Brasil Avenue (200,000 vehicles/day).

	U/R ^a	PAHs (ng/m ³)		
		BAA ^b	BaP ^c	BghiP ^d
Estimated				
Alto	1.2	0.04	0.05	0.07
Ilha	2.4	0.09	0.10	0.14
CBD	5.0	0.19	0.21	0.29
Measured				
Alto	1.7	0.03	0.05	0.11
Ilha	2.9	0.06	0.10	0.19
CBD	4.1	0.16	0.27	0.30
EF	16.5	$3.11 \times 10^{-6*}$	$3.42 \times 10^{-6*}$	$4.86 \times 10^{-6*}$

^aratio of unresolved to resolved compounds in the chromatographic trace, ^bbenz[*a*]anthracene, ^cbenzo[*a*]pyrene, ^dbenzo[*ghi*]perylene, *ng/m³vehicle.

Fig. 4. Mass fragmentogram of triterpanes (*m/z* 191) in aerosols collected at Brasil Avenue in December 1998 (*T_s*=18α(H)-trisorhopane, *T_m*=17α(H)-trisnorhopane, C₂₉αβ to C₃₅αβ=17αβ(H), 21β(H)-hopanes from C₂₉ to C₃₅, R and S=diastereoisomers from C₃₁αβ to C₃₅αβ).

5 Aromatic lipids

The total of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) reported in Table 1 corresponds to the sum of phenanthrene, anthracene, methyl-phenanthrenes, fluoranthene, pyrene, benz[*a*]anthracene, chrysene+triphenylene, benzofluoranthenes, benzo[*e*]pyrene, benzo[*a*]pyrene, perylene, benzo[*ghi*]perylene, indeno[1,2,3-*cd*]pyrene and dibenzo[*a,h*]anthracene. PAHs, like unresolved compounds, increased with traffic intensity from Alto da Boa Vista to Brasil Avenue (Figure 5). A more detailed discussion of the levels and distributions of individual PAHs and other volatile aromatics (including a comparison to results from previous studies in Rio and in other cities worldwide) can be found in Fernandes et al. (in press).

Fig. 5. Ratios of unresolved to resolved compounds (U/R), total polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations and daily vehicle flux for each sampling site (error bars indicate the standard deviation).

Brasil Avenue presented relatively constant and high PAH concentrations throughout the sampling period, with a deviation of only 6% around the average of 11.5 ng/m³. The sampling station at the CBD presented high PAH levels in December (8.5 ng/m³). These diminished in January and March to a total of 2.4 ng/m³ (deviation of 4%). Levels at Ilha do Governador and Alto da Boa Vista were low, generally <2 ng/m³. Following the trend observed for *n*-alkanes, PAH levels were highest in March, except for the peak recorded in the CBD in December and the low concentrations at Alto da Boa Vista. A decrease in levels in January was also observed at the CBD and Ilha do Governador.

The contributions of vehicular emissions to TSP in each site were calculated using a simple chemical mass balance model:

$$[\text{PAH}]_{\text{site}} = [\text{TSP}]_{\text{vehicular}} \times \text{EF}_{\text{source}} \quad [1]$$

Where $[\text{PAH}]_{\text{site}}$ is the concentration of a target PAH at the sampling site (in ng/m³), $[\text{TSP}]_{\text{vehicular}}$ is the concentration of vehicular TSP (in µg/m³) at that site and $\text{EF}_{\text{source}}$ is the PAH emission factor by the vehicular fleet (in ng/µg). By assuming that vehicles were the only source of PAHs at Brasil Avenue, we could calculate an EF of 7.80 ng/mg for benzo[*a*]pyrene (BaP). This EF was corrected to the contribution of soil dust to TSP at Brasil Avenue, estimated at around 45% (Miguel and Pereira 1989). BaP was chosen because it is a target PAH in most PAH reports, presents high response factors in chromatographic analysis and more than 90% of BaP is found associated to particles even at warmer ambient temperatures (Odabasi et al. 1999). Using the EF for BaP in equation 1, we could calculate the concentration of vehicular TSP and its contribution to the total (Figure 6). Particles emitted by vehicles accounted on average for 36% of the total in the CBD, 14% at Ilha do Governador and 16% at Alto da Boa Vista. Similar results were obtained by repeating the same calculation with the EF for benzo[*ghi*]perylene, another stable compound in the PAH series. Although the EFs can be significantly affected by the estimate of soil dust in Brasil Avenue, this calculation gives a good indication of differences in vehicular TSP between sites. Judging from the values found at Alto da Boa Vista and Ilha do Governador, the background for chronic diffuse contamination seems to be somewhere around 15%.

Fig. 6. Vehicular contribution to total suspended particulates (TSP) for each sampling site (error bars indicate the standard deviation).

In another exercise, we calculated the emission factor per vehicle ($\text{EF}_{\text{vehicle}}$, in ng/m³ vehicle) for a number of PAHs. $\text{EF}_{\text{vehicle}}$ was estimated using data for Brasil Avenue. Again, we assumed that PAHs at Brasil Avenue derive only from traffic and thus reflect the source signature. In this case, considering concentrations in ng/m³ eliminated complications arising from soil dust resuspension. The average summer concentrations for the other sampling sites were then estimated by

multiplying the values of EF_{vehicle} by the average vehicular flux at each site. These estimated summer concentrations agree well with our field data (Table 4.2), suggesting that summer atmospheric dilution of these PAHs takes place at similar rates in different parts of the city. The good agreement between measured and estimated values also confirms that vehicles are the major source of PAHs in all sites.

6 Conclusions

Although Rio de Janeiro is in a tropical region characterized by summer atmospheric instability that promotes pollution dispersion, more than 70% of lipids identified in this study had an anthropogenic origin. The levels of PAHs and values of U/R in particular, were significantly dependent on vehicle flux. The distribution of *n*-alkanes showed the presence of residues from vascular plant waxes, but these natural alkanes generally contributed to less than 15% of the total when traffic was >50,000 vehicles/day. In areas away from heavy traffic (<30,000 vehicles/day), their contribution remained minor, between 20 and 30% of the total. The anthropogenic influence decreased during the summer holidays in January, and peaked with the beginning of the first school term in March. In many occasions, TSP levels were higher than the Brazilian environmental standard of 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (annual average). Based on PAH emission factors, particles of vehicular origin were estimated to comprise between 30 and 60 % of TSP in areas with heavy traffic (>50,000 vehicles/day). These particles were responsible for the bulk of the organic particulate load analysed in this study.

7 Acknowledgements

This work was funded by the Strategic Research Program of the National School of Public Health (ENSP), Oswaldo Cruz Foundation (FIOCRUZ) and José Bonifácio Foundation (FUJB). Dr Vladimir Elias and Adélia Rocha are gratefully acknowledged for analytical support.

8 References

- André PA, Braga ALF, Lin CA, Conceição GMS, Pereira LAA, Miraglia SGEK, Böhm GM (2000) Environmental epidemiology applied to urban atmospheric pollution: a contribution from the Experimental Air Pollution Laboratory (LPAE). *Cad Saúde Pública* 16: 619-628.
- Azevedo DA, Moreira LS, Siqueira DS (1999) Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmos Environ* 33: 4987-5001.
- Bieger T, Hellou J, Abrajano Jr TA (1996) Petroleum biomarkers as tracers of lubricating oil contamination. *Mar Pollut Bull* 32: 270-274.

- Bray EE, Evans ED (1961) Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim Cosmochim Acta* 22: 2-15.
- Colombo JC, Pelletier E, Brochu C, Khalil M, Catoggio JA (1989) Determination of hydrocarbon sources using *n*-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina. *Environ Sci Technol* 23: 888-894.
- Daisey JM, Miguel AH, de Andrade JB, Pereira PAP, Tanner RL (1987) An overview of the Rio de Janeiro aerosol characterization study. *J Air Pollut Control Assoc* 37: 15-23.
- DETRAN (2001) Estatísticas do DETRAN. National Department of Traffic: www.detran.rj.gov.br (10/06/2001).
- FEEMA (1995) Qualidade do Ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, Rio de Janeiro.
- Fernandes MB, Sicre M-A, Boireau A, Tronczynski J (1997) Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary. *Mar Pollut Bull* 34: 857-867.
- Fernandes MB, Brickus LSR, Moreira JC, Cardoso JN (in press) Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. *Chemosphere*.
- Gough MA, Rowland SJ (1990) Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature* 344: 648-650.
- Mazurek MA, Simoneit BRT (1984) Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote, rural and urban areas. In: Keith LH (ed). *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Air*. Ann Arbor Science/Butterworth Publishers, Boston, p: 353-370.
- Miguel AH, Pereira PAP (1989) Benzo(k)fluoranthene, benzo(ghi)perylene, and indeno(1,2,3-cd)pyrene: new tracers of automotive emissions in receptor modeling. *Aerosol Sci Technol* 10: 292-295.
- Odabasi M, Vardar N, Sofuoglu A, Tasdemir Y, Holsen TM (1999) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air. *Sci Total Environ* 227: 57-67.
- Penna MLF, Duchiaide MP (1991) Air pollution and infant mortality from pneumonia in the Rio de Janeiro metropolitan area. *Bull Pan Am Health Org* 25: 47-54.
- Simoneit BRT (1984) Organic matter of the troposphere – III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. *Atmos Environ* 18: 51-67.
- Simoneit BRT (1986) Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: a review. *Intern J Environ Anal Chem* 23: 207-237.
- Simoneit BRT (1989) Organic matter of the troposphere - V: Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations. *J Atmos Chem* 8: 251-275.
- Simoneit BRT, Sheng G, Chen X, Fu J, Zhang J, Xu Y (1991a) Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. *Atmos Environ A* 25: 2111-2129.
- Simoneit BRT, Cardoso JN, Robinson N (1991b) An assessment of terrestrial higher molecular weight lipid compounds in aerosol particulate matter over the South Atlantic from about 30-70°S. *Chemosphere* 23: 447-465.

World Bank (1998) Brazil - Managing Pollution Problems: The Brown Environmental Agenda.
Volume 1: Policy Report (no. 16635-br). World Bank, Latin America and the Caribbean
region.

