

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**NITRO- E OXI-HPA NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO:  
ALGUMAS CONTRIBUIÇÕES PARA UMA ABORDAGEM  
INTEGRADA**

Alexandre Franco

Tese de Doutorado

Orientadora: Lílian Rothschild

São Paulo

Data do depósito do trabalho na SPG: 14/07/2006

À Adriana e Wilson, pelo apoio,  
incentivo, compreensão e paciência...

À prof. Lílian, pela orientação e  
principalmente pela amizade

## **Agradecimentos**

Aos amigos do LEMA: Célia, Cristina, Emy, Dulce, Davi, Vanessa, Silvana, Regiane, Andréa e José Carlos por toda a ajuda e pela amizade.

À prof. Dr<sup>a</sup> Pérola pela orientação e ajuda no desenvolvimento do trabalho.

À prof. Dr<sup>a</sup> Gisela Umbuzeiro, Fábio, Célia e Viana pelas idéias, análises, orientações e amizade.

Ao prof. Dr. Arnaldo e sua equipe pela ajuda nas amostragens no canavial.

À prof. Dr<sup>a</sup> Mary Rosa e ao Sandro, velho amigo, que contribuiu com algumas amostragens em Araraquara.

Ao Prof. Dr. Angeloci por ceder espaço para nossas amostragens em Piracicaba.

Aos funcionários do Instituto de Química, da USP, que de uma forma ou de outra ajudaram na realização do trabalho.

Ao CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

<b>1. Introdução.....</b>	<b>2</b>
1.1. Material Particulado .....	2
1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos .....	6
1.3. Nitro- e oxi-HPA .....	7
1.3.1. Emissão direta .....	8
1.3.2. Formação na atmosfera.....	9
1.3.3. Níveis na atmosfera .....	15
1.3.4 Toxicidade .....	23
1.4 O Estado de São Paulo e as possíveis fontes de emissão .....	28
<b>2. Justificativa.....</b>	<b>30</b>
<b>3.Objetivos .....</b>	<b>31</b>
<b>4. Parte Experimental.....</b>	<b>32</b>
4.1. Equipamentos, aparelhagens, solventes e padrões .....	32
4.2 Sítios de amostragem.....	32
4.2.1. Araraquara .....	32
4.2.2. São Paulo .....	33
4.2.3. Piracicaba.....	34
4.2.4. Paulínia .....	34
4.3. Amostragem .....	35
4.4. Extração e fracionamento .....	36
4.5. Análise dos nitro- e oxi-HPA por GC-MS .....	38
4.5.1. Curvas analíticas.....	40
4.5.2. Testes de recuperação.....	40
4.6. Teste de Ames .....	41
<b>5. Resultados e discussões.....</b>	<b>42</b>
5.1. Níveis de nitro-HPAs e transporte de massa. ....	42
5.1.1. Estudo em Araraquara, São Paulo e Paulínia (2002).....	42
5.1.2 Estudo em Araraquara, São Paulo e Piracicaba (2003).....	48
5.2. Nitro-HPA em atmosferas urbanas potencialmente impactadas pela queima de cana - de - açúcar.....	57
5.3 Oxi-HPA em atmosferas urbanas potencialmente impactadas pela queima de cana-de-açúcar.....	58
5.4. Variação sazonal dos nitro-HPA em São Paulo .....	60
5.5. Mutagenicidade dos extratos orgânicos provenientes do material particulado .....	63
5.5.1. Regiões impactadas e não impactadas pela queima da cana-de-açúcar, inverno de 2003. ....	64
5.5.2. Região não-impactada pela queima da palha da cana-de-açúcar, inverno 2004.....	71
<b>6. Conclusões .....</b>	<b>77</b>
<b>7. Bibliografia.....</b>	<b>91</b>

## Índice de Figuras

Figura 1. Esquema do sistema respiratório humano.....	04
Figura 2. Distribuição das partículas em função do tamanho (a) e Tempo de residência das partículas na atmosfera (b).....	05
Figura 3. Principais caminhos de reação e tentativas de estruturas de produtos de ozonólise do BaP em fase gasosa. A maioria das estruturas possui possíveis isômeros.....	11
Figura 4. Produtos da fotooxidação do antraceno em material particulado atmosférico <sup>35</sup> .....	12
Figura 5. Formação do 2-NPir.....	14
Figura 6. Formação do 2-NFlt.....	14
Figura 7. Esquema simplificado do teste de Ames.....	27
Figura 8. Mapa de localização dos sítios de amostragem.....	35
Figura 9. Esquema do fracionamento por HPLC.....	37
Figura 10. Cromatograma típico da separação das frações do extrato orgânico por HPLC (1 = alcanos, 2 = HPAs e 3 = nitro-HPAs).....	38
Figura 11. Fórmulas dos nitro-HPA estudados e os fragmentos gerados por espectrômetro de massas por impacto eletrônico.....	39
Figura 12. Concentração de 3-NFlt e 1-NPir ( $\text{ngm}^{-3}$ ) e material particulado ( $\mu\text{gm}^{-3}$ ) no período “São Paulo 2”.....	44
Figura 13. Concentração de 3-NFlt e 1-NPir ( $\text{ngm}^{-3}$ ) e material particulado ( $\mu\text{gm}^{-3}$ ) no período “Paulínia 1”.....	44
Figura 14. Concentração de 3-NFlt e 1-NPir ( $\text{ngm}^{-3}$ ) e material particulado ( $\mu\text{gm}^{-3}$ ) no período “Araraquara 1”.....	45
Figura 15. Concentração de 3-NFlt nos períodos “São Paulo 2”, “Paulínia 1” e “Araraquara 1”.....	45
Figura 16. Concentração de 1-NPir nos períodos “São Paulo 2”, “Paulínia 1” e “Araraquara 1”.....	46

Figura 17. Concentração de nitro-HPA no período “São Paulo 2” versus velocidade do vento (a) e índice pluviométrico (b).....	47
Figura 18. Trajetórias das massas de ar no dia 11/08/2002.....	48
Figura 19. Concentrações de 1-NPir, 3-NFlt ( $\text{ngm}^{-3}$ ) e material particulado ( $\mu\text{gm}^{-3}$ ) no período “Piracicaba 1”.....	49
Figura 20. Concentrações de 1-NPir, 3-NFlt ( $\text{ngm}^{-3}$ ) e material particulado ( $\mu\text{gm}^{-3}$ ) no período “Araraquara 3”.....	50
Figura 21. Concentrações de 1-NPir, 3-NFlt ( $\text{ngm}^{-3}$ ) e material particulado ( $\mu\text{gm}^{-3}$ ) no período “São Paulo 4”.....	50
Figura 22. Concentração de 3-NFlt nos três sítios estudados.....	51
Figura 23. Concentrações de 1-NPir nos três sítios estudados.....	51
Figura 24. Concentração de nitro-HPA e velocidade do vento nas amostras da cidade de Piracicaba.....	52
Figura 25. Concentração de nitro-HPA e velocidade do vento nas amostras da cidade de São Paulo.....	53
Figura 26. Variação das concentrações de 3-NFlt nos três sítios estudados.....	54
Figura 27. Variação das concentrações de 1-NPir nos três sítios estudados.....	54
Figura 28. Trajetórias das massas de ar do G1. (a) amostra 3; (b) amostra 4; (c) amostra 5.....	55
Figura 29. Trajetórias das massas de ar do G2. (a) amostra 11; (b) amostra 12; (c) amostra 13.....	55
Figura 30. Focos de calor. (a) amostra 3; (b) amostra 4; (c) amostra 5.....	56
Figura 31. Oxi-HPA identificados e suas intensidades .....	59
Figura 32. Variação sazonal das concentrações de 3-NFlt e 1Npir ( $\text{ngm}^3$ )..	61
Figura 33. Razão 3-NFlt/PM <sub>10</sub> e 1-NPir/PM <sub>10</sub> nas amostras de São Paulo(período “São Paulo 1”).....	62
Figura 34. Concentração de nitro-HPA no sítio São Paulo nos invernos de 2001 (“SP 1), 2002 (“SP 2”), 2003 (“SP 4”) e 2004 (“SP 5”).....	63

Figura 35. Mutagenicidade das frações e do extrato bruto em amostras de São Paulo, Araraquara e Piracicaba (linhagem YG1041 –S9).....	66
Figura 36. Mutagenicidade da fração nitro-HPA nas amostras de São Paulo, Araraquara e Piracicaba (linhagem YG1041 +S9 e –S9)..	68
Figura 37. Mutagenicidade da fração oxi-HPA em amostras de São Paulo, Araraquara e Piracicaba (linhagem YG1041 +S9 e –S9).....	69
Figura 38. Mutagenicidade vs massa do extrato bruto das amostras de São Paulo, Araraquara e Piracicaba. ....	70
Figura 39. Mutagenicidade vs massa da fração oxi-PAH das amostras de São Paulo, Araraquara e Piracicaba.....	70
Figura 40. Mutagenicidade das frações nitro- e oxi-HPA nas amostras de São Paulo, linhagem YG1041 –S9.....	72
Figura 41. Contribuição estimada do 1-NPir na mutagenicidade da fração nitro-HPAs (YG1041 -S9).....	73
Figura 42. Contribuição do 1-NPir na mutagenicidade da fração nitro-HPA (YG1041 +S9).....	74
Figura 43. Massa vs mutagenicidade das frações nitro-HPA, linhagem YG1041 –S9.....	74
Figura 44. Mutagenicidade das frações oxi-HPA com a linhagem YG1041 na presença (+) e na ausência (-) de S9.....	75
Figura 45. Massa vs mutagenicidade das frações oxi-HPA, linhagem YG1041 –S9.....	76



## Índice de Tabelas

Tabela 1. Medidas de nitro-HPA no material particulado atmosférico; Faixas e médias das concentrações ( $\text{ngm}^{-3}$ ).....	16
Tabela 2. Medidas de oxi-HPAs em atmosferas urbanas e ambiente interno de túnel; Faixas e médias de concentração ( $\text{ngm}^{-3}$ ).....	17
Tabela 3. Comparação entre a mutagenicidade dos HPA e seus derivados empregando diferentes linhagens de <i>Salmonella Typhimurium</i> ...	25
Tabela 4. Períodos de amostragem.....	36
Tabela 5. Tempo de retenção, coeficiente angular (b) e linear (a), índice de linearidade da curva analítica e LD e LQ dos nitro-HPA.....	40
Tabela 6. Recuperação dos Nitro-HPA.....	41
Tabela 7. Concentrações de 3-NFlt e 1-NPir no período “São Paulo 3”.....	57
Tabela 8. Concentrações de 3-NFlt e 1-NPir no período “Piracicaba 2”.....	58
Tabela 9. Concentração de nitroHPA, HPA Totais e material particulado coletados no período “São Paulo 1”.....	61
Tabela 10. Mutagenicidade ( $\text{rev}\mu\text{g}^{-1}$ ) do extrato bruto e das frações HPA, nitro-HPA e oxi-HPA (linhagens de <i>Salmonella Typhmuri</i> TA98, YG1041 e YG1042).....	65
Tabela 11. Mutagenicidade ( $\text{rev m}^{-3}$ ) do extrato bruto e das frações nitro-HPA e oxi-HPA (linhagens de <i>Salmonella Typhmuri</i> TA98, YG1041 e YG1042).....	67
Tabela 12. Mutagenicidade ( $\text{rev}\mu\text{g}^{-1}$ ) das frações nitro-HPA e oxi-HPA (linhagens de <i>Salmonella Typhmuri</i> TA98, YG1041 e YG1042).....	71

## Resumo

Os derivados nitrados e oxigenados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, nitro-HPA e oxi-HPA, podem ser encontrados no material particulado atmosférico e são provenientes da queima de combustíveis fósseis e biomassa, ou de reações dos HPA com gases atmosféricos. Determinados nitro-HPA e oxi-HPA apresentam mutagenicidade mais elevada do que a dos seus HPA precursores.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar os níveis de nitro-HPA e oxi-HPA nos extratos orgânicos do material particulado atmosférico das cidades de São Paulo, Araraquara, Paulínia e Piracicaba, durante períodos com e sem a queima da palha da cana-de-açúcar, verificar a possível existência de transporte de poluentes entre as regiões estudadas e determinar a mutagenicidade do material particulado.

O material particulado atmosférico foi coletado em amostrador de grande volume com filtro de fibra de quartzo e extraído em Soxhlet. Os extratos foram submetidos à separação por HPLC, obtendo as frações de HPA, nitro-HPA e oxi-HPA, as quais foram analisadas por GC-MS. Tanto as frações como os extratos brutos foram submetidos a determinações gravimétricas e testes biológicos.

Os nitro-compostos específicos, 1-nitropireno (1-NPir), 3-nitrofluoranteno (3-NFlt) e 6-nitrocriseno (6-NCri), para os quais há disponibilidade de padrões, foram analisados sendo que o 6-NCri não foi detectado em nenhuma amostra. Os níveis dos nitro-HPA encontrados (concentração máxima =  $0,86 \text{ ngm}^{-3}$ ) foram similares aos níveis reportados na literatura para diferentes cidades do mundo e o 3-NFlt apresentou níveis mais altos do que o 1-NPir em todas as amostras. Dentre os sítios estudados, São Paulo apresentou, em geral, níveis mais altos do que Araraquara, Piracicaba e Paulínia, apesar das concentrações altas de material particulado encontradas nesses três sítios. Em todos os sítios estudados houve um aumento nos níveis dos nitro-HPA no inverno, e não foi possível verificar se as emissões provenientes da queima da palha da cana-de-açúcar contribuem para os níveis desses poluentes.

Na cidade de São Paulo, sítio mais estudado, foi observada uma variação sazonal evidenciada pelo aumento dos nitro-HPA no inverno de 2002. Níveis similares de nitro-HPA foram observados nos invernos de 2001 a 2004, exceto em 2003, onde os níveis foram mais altos devido provavelmente ao período longo de estiagem e às condições meteorológicas favoráveis à estagnação dos poluentes.

Relacionando-se os níveis dos nitro-HPA com as trajetórias das massas de ar verificou-se um possível transporte de poluentes de uma região para outra em um único caso, de um total de 15.

Dentre os oxi-HPA identificados (5H-fenantro(4,5-bcd)pirano-5-ona, 1-ácido fenantrenocarboxílico, 4H-ciclopenta(def)criseno-4-ona, 9,10-antracenediona e benzantrona) a 9,10-antracenediona e a benzantrona são comprovadamente mutagênicos. A benzantrona foi a mais freqüentemente encontrada nas amostras. Os níveis mais altos de oxi-HPA foram encontrados nas amostras de Araraquara e Piracicaba.

Por final, pode-se concluir também, que as mutagenidades das frações nitro- e oxi-HPA são as principais responsáveis pela mutagenicidade do extrato bruto, uma vez que a mutagenicidade das frações HPA praticamente não contribuiu para a mutagenicidade total.

## Abstract

Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons, nitro-PAH and oxi-PAH, can be found in the atmospheric particulate matter from the combustion of fossil fuel and biomass or as result of PAH reactions with atmospheric gases. Some nitro-PAH and oxi-PAH compounds present higher mutagenicity than their parent PAH.

The objective of this research was to evaluate the nitro- and oxi-PAH levels in organic extracts of atmospheric particulate matter collected at the cities of São Paulo, Araraquara, Piracicaba and Paulinia, over periods with and without sugar cane burning, to analyze the possible transport of pollutants at these regions and to determine the mutagenicity of the particulate matter .

The atmospheric particulate matter was collected by high volume sampler over quartz fiber filter and extracted with soxhlet. Extracts were submitted to HPLC to obtain PAH, nitro-PAH and oxi-PAH fractions, which were analyzed by the GC-MS. Both fractions and extracts were subjected to gravimetric determinations and biological tests.

Specific compounds, 1-nitropyrene (1-NPir), 3-nitrofluoranthene (3-NFlt) and 6-nitrocrisene (6-NCri) were analyzed and only 6-NCri was not detected in any of the samples. The determined levels of nitro-PAH (maximum concentration = 0,86  $\text{ngm}^{-3}$ ) were similar to that reported in the literature for other cities of the world. In all samples, the 3-NFlt level was higher than that of 1-NPir. Among the studied areas, São Paulo presented, in general, higher levels than Araraquara, Piracicaba and Paulinia, despite the high concentration of particulate matter found at these areas. All the studied sites presented higher levels of nitro-PAH during the winter, and it was not possible to verify if the emissions of sugar cane burning contribute to the levels of these pollutants.

An increase of the nitro-PAH during the winter of 2002 was observed in São Paulo, the more deeply studied site, showing a seasonal variation. Similar levels of nitro-PAH were observed in the winter of 2001, 2002 and 2004. In 2003, the levels were even higher probably due to the long period without rain and favorable meteorological conditions to the stagnation of pollutants.

Relating the nitro-PAH levels with the air masses trajectories, it was observed that the pollutants were transported from a region to another in only one out of the 15 studied cases.

Among the oxi-PAH identified (5H-phenanthro(4,5-bcd)pyran-5-one, 1-phenanthrene carboxylic acid, 4H-ciclopenta(def)crisene-4-one, 9,10-anthracenedione and benzanthrone), the 9,10-anthracenedione and benzanthrone are mutagenic and were found in the most of the samples.

Finally, the mutagenicity of the nitro-PAH and oxi-PAH fractions accounted for the mutagenicity of the organic extract, due to the fact that the mutagenicity of the PAH fractions was very low and its contribution to the total mutagenicity was negligible.



# 1. Introdução

A troposfera, camada inferior da atmosfera que está diretamente em contato com a superfície, é composta em 99% em volume pelos gases nitrogênio e oxigênio. O restante é constituído por todos os outros gases e vapores que compõem a atmosfera natural da Terra. Também fazem parte da atmosfera partículas sólidas e líquidas de diferentes tamanhos, mantidas em suspensão.

A composição natural da atmosfera tem sofrido mudanças significativas nos últimos tempos, principalmente pela ação do homem. Historicamente, observa-se que o desenvolvimento da tecnologia tem sido acompanhado de um grande descarte de dejetos no ambiente.

## **1.1. Material Particulado**

A atmosfera é composta de componentes gasosos e componentes particulados sólidos e líquidos. Esse material particulado, sólido ou líquido, na forma de uma suspensão estável na matriz gasosa, é chamado de aerossol. O estudo dos aerossóis atmosféricos e do material particulado atmosférico é de grande importância devido aos efeitos que podem causar ao meio ambiente e à saúde humana.

As partículas atmosféricas podem causar vários efeitos, dentre eles podem ser citados: redução e distorção da visibilidade, mudanças no pH da água de rios e lagos, danificação da estrutura de prédios e monumentos, mudanças de temperatura do ambiente, etc. Algumas partículas muito pequenas, chamadas de núcleos de condensação, servem como núcleo para que o vapor de água atmosférico se condense, e são essenciais para a formação das gotas de chuva. A redução e distorção da visibilidade ocorrem devido ao espalhamento ou absorção de luz favorecido pelas partículas<sup>1</sup>. Mudanças no pH dos recursos hídricos podem ser ocasionadas devido à deposição, seca ou úmida, de partículas com substâncias ácidas ou básicas agregadas em sua estrutura<sup>2</sup>.

Na atmosfera podem ser encontradas desde partículas pequenas formadas por agregados de moléculas até partículas de poeira que podem ser vistas a olho

nu. As partículas grandes ( $> 2,5 \mu\text{m}$ ), normalmente, são provenientes de fenômenos da natureza ou de processos físicos, desde um simples vento até erupções vulcânicas. Atividades humanas como o cultivo da terra ou a trituração de rochas em pedreiras também podem dar origem a partículas grandes na atmosfera. Devido à origem destas partículas ser principalmente do solo, sua composição é muito rica em Al, Ca, Si e O na forma de silicatos. Nas proximidades dos oceanos ou sobre a superfície das águas, grande parte das partículas é de NaCl pois o vento evapora a água do *spray* marinho resultando em partículas de sal suspensas no ar<sup>3</sup>.

Se, por um lado, as partículas grandes são geralmente provenientes de processos físicos e normalmente são originadas de um material maior, como as rochas, as partículas pequenas ( $\leq 10 \mu\text{m}$ ), por outro lado, são provenientes, principalmente, de processos químicos ou da condensação de espécies ainda menores, como as moléculas<sup>3</sup>.

As partículas grandes não oferecem grande risco à saúde humana, pois permanecem suspensas no ar por intervalos curtos de tempo, e se inaladas, ficam retidas na mucosa do nariz. As partículas com diâmetro menor ou igual a  $10 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ), chamadas de partículas inaláveis, são capazes de penetrar e se alojar no sistema respiratório causando problemas à saúde humana. A fração do  $\text{PM}_{10}$  com diâmetros menores ou iguais a  $2,5 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ), chamadas partículas respiráveis, é capaz de atingir e se alojar nas partes mais profundas do sistema respiratório humano, causando uma série de problemas como asma, bronquite, câncer de pulmão e até a morte<sup>4</sup> (Fig. 1).



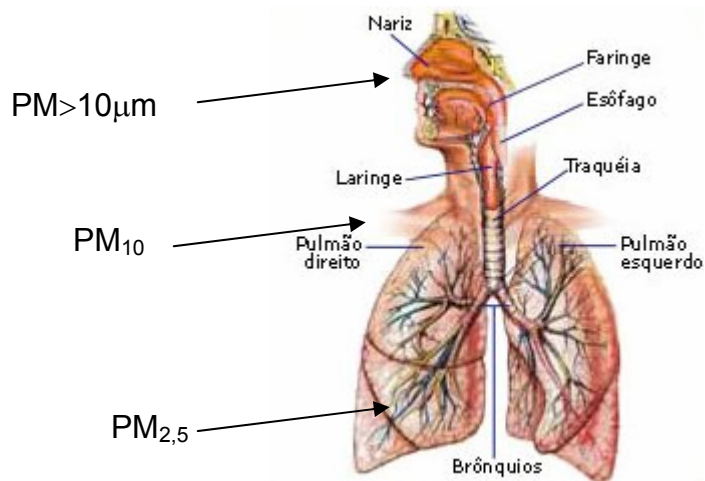


Figura 1. Esquema do sistema respiratório humano.

Sabendo-se que as partículas suspensas na atmosfera são provenientes das mais variadas origens e possuem tamanhos e composições diferentes, pode ser observada uma larga distribuição de tamanhos de partículas em qualquer massa de ar.

A distribuição de tamanhos pode ser representada graficamente pelo número de partículas de um certo tamanho versus o diâmetro. Na Figura 2a é apresentado um gráfico onde o pico na distribuição ocorre em cerca de 0,01 µm, e podem ser observados “ombros” em cerca de 0,1 e 1,0 µm, como indicado pelas linhas tracejadas, a distribuição final parece ser a soma das três distribuições com picos nos diâmetros de 0,01, 0,1 e 1 µm.

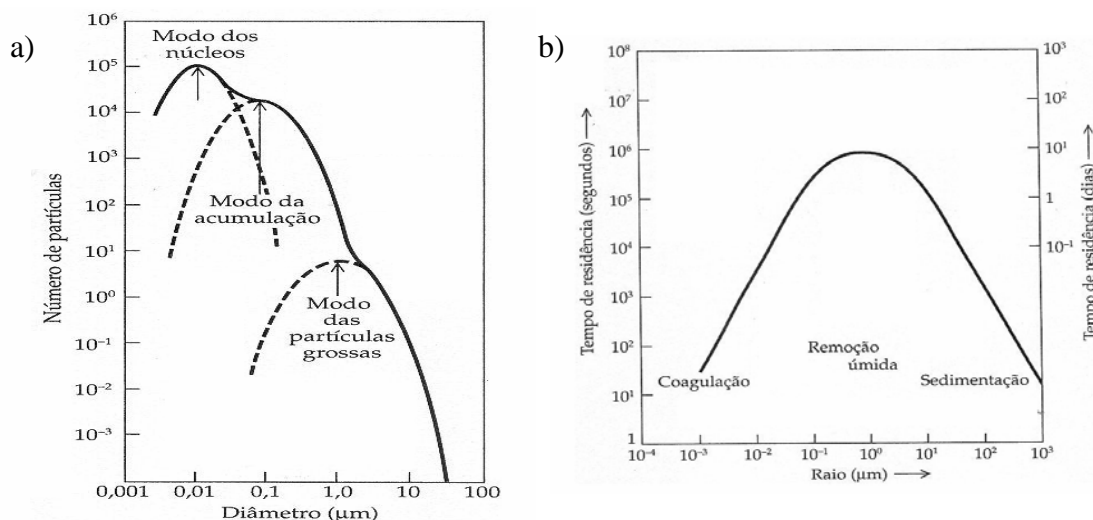


Figura 2. a) Distribuição das partículas em função do tamanho e b) Tempo de residência das partículas na atmosfera <sup>4</sup>.

A fração orgânica do material particulado está contida principalmente nas partículas menores devido ao seu processo de formação. As partículas pequenas são originadas principalmente da queima de combustíveis fósseis, cuja composição é basicamente de carbono e hidrogênio. A combustão incompleta de carvão, petróleo, gasolina e óleo diesel, por exemplo, produz muitas partículas pequenas de fuligem, além de outros produtos que podem incluir compostos contendo nitrogênio, oxigênio e hidrocarbonetos. Nos veículos, o óleo lubrificante e os aditivos podem contribuir também como formadores de material particulado orgânico. Um estudo do material particulado emitido pela gasolina de motores de automóveis (com e sem catalisadores) e motores de caminhão movidos a diesel identificou e quantificou mais de 100 compostos. Entre as classes de compostos identificadas estão n-alcanos, ácidos n-alcanóicos, benzaldeídos, ácidos benzóicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), HPA oxigenados (oxi-HPA)<sup>4</sup>.

As partículas de menor diâmetro são formadas pela condensação de vapores de poluentes formados por reações químicas (núcleos) e a coagulação de tais partículas permite formar partículas maiores, o modo da acumulação. As partículas associadas à terceira distribuição, chamada de modo das partículas grossas, são principalmente fuligem e partículas de poeira.

As partículas maiores, alguns  $\mu\text{m}$ , sedimentam-se rapidamente, enquanto as partículas menores sofrem coagulação para formar partículas de tamanhos intermediários, permanecendo por maior tempo suspensas na atmosfera. As partículas grandes, por terem a tendência de sedimentar-se rapidamente, permanecem próximas da região onde foram formadas, enquanto que as partículas intermediárias, por permanecerem em suspensão por um período de tempo mais longo (Fig. 2b), podem ser carregadas pelas massas de ar por centenas de quilômetros, sendo transportadas, muitas vezes, de uma região para outra.

### **1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos**

Além da composição inorgânica, as partículas suspensas no ar são constituídas por uma variedade muito grande de compostos orgânicos.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) podem estar presentes na forma de gases ou associados às partículas suspensas na atmosfera conforme a pressão de vapor dos mesmos.

A pressão de vapor dos HPA está diretamente relacionada com sua massa molecular. Assim, os HPA de menor massa molecular possuem maior pressão de vapor e, por isso, encontram-se principalmente na fase gasosa. Por outro lado, os HPA de maior massa molecular possuem menor pressão de vapor e encontram-se principalmente associados ao material particulado atmosférico<sup>5</sup>. Existem vários trabalhos na literatura onde a distribuição gás/partícula destes compostos é estudada<sup>6,7,8</sup>.

As maiores fontes de HPA em países desenvolvidos incluem aquecimento residencial por carvão e madeira, queimadas abertas (incluindo florestal e agrícola), e exaustão de veículos motorizados.

Os HPA podem ser formados nos processos de combustão incompleta de matéria orgânica, por exemplo, carvão, óleo, madeira, gasolina e óleo diesel<sup>9</sup>. As queimadas que ocorrem naturalmente em florestas e as erupções vulcânicas são algumas fontes naturais de HPA<sup>10</sup>. As queimadas de florestas e de plantações como meio de cultivo também são consideradas fontes desta classe de

compostos, porém não naturais, e pela grande extensão com que ocorrem, as emissões originadas da queima de biomassa têm sido muito estudadas<sup>11,12</sup>.

A concentração de HPA dentro das residências pode, muitas vezes, ser muito maior do que na atmosfera, devido à queima de madeira em lareiras<sup>13</sup>. Os aditivos utilizados na gasolina para reduzir as emissões de poluentes legislados (óxidos de carbono, de enxofre e de nitrogênio), podem conter mais compostos aromáticos e aumentar as emissões de HPA<sup>14,15</sup>.

O benzo(a)pireno foi o primeiro HPA puro a ser isolado e sintetizado, e constatado ser carcinogênico em animais em 1933. Desde então muitos HPA foram identificados, principalmente associados às partículas, em diversas localidades do planeta<sup>16</sup>. Os efeitos mutagênico e carcinogênico causados por HPA são preocupantes, pois concentrações baixas desses compostos são capazes de causar danos à saúde humana, e avaliações dos níveis destes compostos no ambiente são importantes para avaliação do risco à saúde das pessoas expostas a esses poluente<sup>17,18</sup>.

Além do impacto causado pelos HPA, existe também o efeito dos produtos das reações de foto-oxidação, sulfonação e nitração destes compostos. Estas reações são importantes não somente pelo efeito de remoção dos HPA mas também pelo fato dos produtos formados serem, muitas vezes, mais tóxicos do que seus precursores.

### **1.3. Nitro- e oxi-HPA**

Duas classes de derivados dos HPA que vêm sendo muito estudadas são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrados, nitro-HPA, que são compostos que contêm um ou mais grupos nitro (NO<sub>2</sub>) ligados à molécula de um HPA, e a outra classe é a dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oxigenados, oxi-HPA, que é formada por compostos que contêm átomos de oxigênio ligados à molécula do HPA precursor.

A descoberta da existência dos derivados nitrados dos HPA surgiu de estudos da toxicidade do material particulado orgânico atmosférico (MPO), pois a mutagencidade/carcinogenicidade do MPO era atribuída aos HPA, porém, Pitts

(1978)<sup>19</sup> relatou em estudos feitos com o ar urbano e com particulados da exaustão de motores, que a atividade mutagênica/carcinogênica encontrada no MPO era maior do que aquela atribuída aos HPA.

Até o momento, poucos estudos tem reportado a distribuição dos nitro- e oxi-HPA entre as fases gasosa e particulada, entretanto, parecem apresentar o mesmo comportamento que seus precursores, os HPA<sup>20</sup>. Os nitro-HPA de três e quatro anéis estão quase que exclusivamente associados ao material particulado, como os isômeros do nitro-fluoranteno e nitro-pireno. Já o 1-nitro-naftaleno (1-NNaf) e o 2-nitro-naftaleno (2-NNaf), que são nitro-HPA de dois anéis aromáticos, estão principalmente na fase gasosa<sup>21</sup>.

### 1.3.1. Emissão direta

Os derivados nitrados e oxigenados dos HPA, como o 1-nitropireno (1-NPir), 3-nitrofluoranteno (3NFlt), 6-nitrocriseno (6NCri) e 3-nitro-7H-benzo(d,e)antraceno-7-ona ou 3-nitrobenzantrona (3-NBzt) podem ser emitidos diretamente por combustão incompleta de combustíveis fósseis, queima de biomassa, processos industriais, incineradores, etc<sup>22</sup>.

Estudos demonstram que dentre as fontes de emissão direta de nitro- e oxi-HPA, a queima incompleta de diesel é uma das que mais contribuem para a presença destes compostos na atmosfera<sup>23,24,25</sup>. A 3-NBzt, um dos compostos mutagênicos mais potentes, foi identificada em material particulado de diesel, no material particulado urbano<sup>26</sup> e no material particulado atmosférico de uma região semi-rural<sup>27</sup>. As altas concentrações de oxi-HPA encontradas no material particulado do ar interno de túneis, indica que tais compostos podem ser considerados traçadores de exaustão de veículos movidos à diesel<sup>28</sup>. Os nitro- e oxi-HPA podem ser formados dentro dos motores de veículos quando em contato com diferentes espécies gasosas como NO<sub>x</sub>, O<sub>x</sub>. Os nitro-HPA podem ser formados pela nitração dos HPA, e os oxi-HPA através da adição de radicais livres de oxigênio ou oxigênio molecular na molécula do HPA<sup>28,29</sup>.

Alguns trabalhos também demonstram que a queima de biomassa pode contribuir para a presença destes compostos na atmosfera<sup>30</sup>.

Em países de clima frio, onde é comum o uso de lareiras para o aquecimento interno dos ambientes, a queima da madeira pode agir como fonte destes derivados de HPA. Neste caso, são considerados poluentes de ambientes internos e o seu efeito toxicológico é mais intenso, uma vez que as pessoas ficam expostas a essas substâncias por um tempo relativamente maior.

Além dos nitro- e oxi-HPA serem emitidos diretamente, poluentes primários, podem também ser formados na atmosfera, poluentes secundários.

### 1.3.2. Formação na atmosfera

Os derivados dos HPA podem ser formados na atmosfera pela reação dos HPA com compostos presentes no ar, como  $O_3$ ,  $NO_x$ ,  $SO_2$ ,  $N_2O_5$ , radicais  $OH^\bullet$  na presença de luz<sup>31, 32</sup>. Experimentos baseados na estabilidade fotoquímica dos HPA sugerem que muitos dos HPA que são emitidos em quantidades mensuráveis, a partir de fontes naturais e antropogênicas, geram derivados de HPA na atmosfera, pela interação com outras espécies reativas e na presença de luz solar, resultando na remoção dos HPA precursores. Alguns produtos são relativamente estáveis como quinonas, cetonas, aldeídos<sup>33</sup>.

Experimentos realizados com HPA expostos ao  $O_3$  em ar, na presença e ausência de radiação, indicaram a formação da 1,6-benzo(a)pirenodiona, 3,6-benzo(a)pirenodiona e 6,12-benzo(a)pirenodiona como produtos majoritários, e essas três dionas do benzo(a)pireno foram identificadas posteriormente no ar ambiente de Toronto<sup>34</sup>. Pitts (1978)<sup>19</sup> também relatou a formação de epóxidos de benzo(a)pireno como produtos de reação do benzo(a)pireno com  $O_3$ . Na Figura 3 estão apresentados alguns produtos de reação do benzo(a)pireno, em fase gasosa, com o ozônio.

Na Figura 4 podem ser observados alguns dos produtos da reação fotoquímica do antraceno, obtidos por um experimento onde este HPA foi adicionado a filtros de fibra de vidro com MP atmosférico coletado previamente, e expostos à luz solar. Segundo Fox e Olive, (1979)<sup>35</sup> estes produtos foram formados pela reação de fotooxidação com oxigênio singlete. Dos produtos formados, a antraquinona (3) foi a mais abundante. Foi observado também que alguns compostos como o endoperóxido (2) foram degradados, dando origem a

outros compostos oxigenados, quando a exposição à luz solar era mantida por mais tempo.

Estudos da reação de fotooxidação do antraceno adsorvido em sílica gel mostraram que a formação dos derivados oxigenados deste HPA se dá através de oxigênio singlete. Já o naftaleno mostrou reagir através da transferência de elétrons, enquanto que o metoxinaftaleno mostrou reagir das duas formas, através do oxigênio singlete e pela transferência de elétrons, formando dois grupos distintos de produtos. Estudos da fotooxidação de outros HPA mostraram que as reações ocorrem por uma ou ambas as formas, ou seja, por oxigênio singlete e/ou transferência de elétrons<sup>36</sup>.

As reações de fotooxidação que resultam em oxi-HPA podem tanto ocorrer em fase gasosa como em partículas sólidas ou líquidas. Os oxi-HPA formados por reações em fase gasosa podem se associar ao material particulado, ficando distribuídos entre as fases gasosa e particulada. As reações de fotooxidação em fase particulada mostraram-se dependentes da natureza da partícula e, mais especificamente, no caso de uma partícula líquida, da composição da solução<sup>37</sup>.

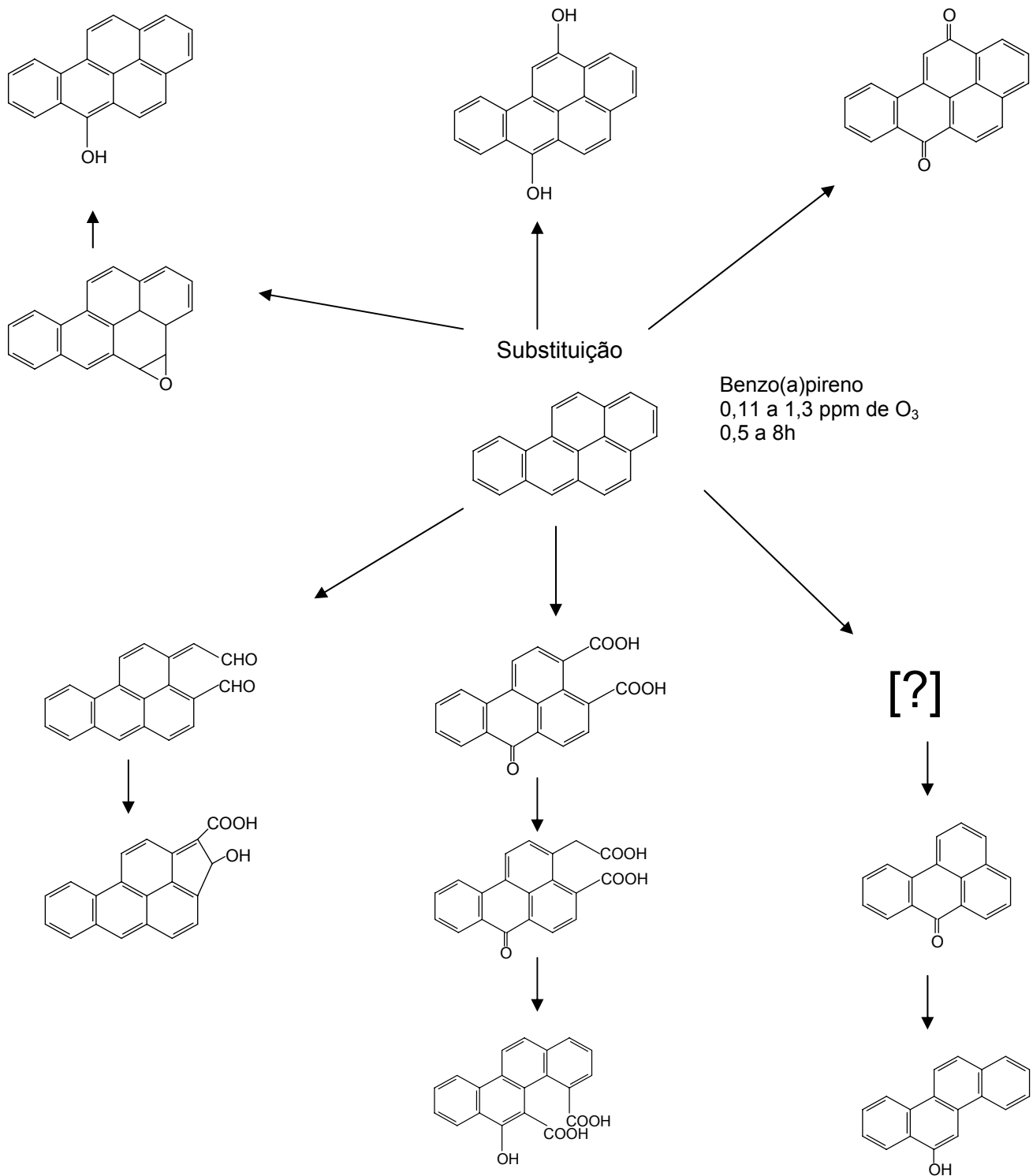


Figura 3. Principais caminhos de reação e tentativas de estruturas de produtos de ozonólise do BaP em fase gasosa. A maioria das estruturas possui possíveis isômeros<sup>34</sup>.



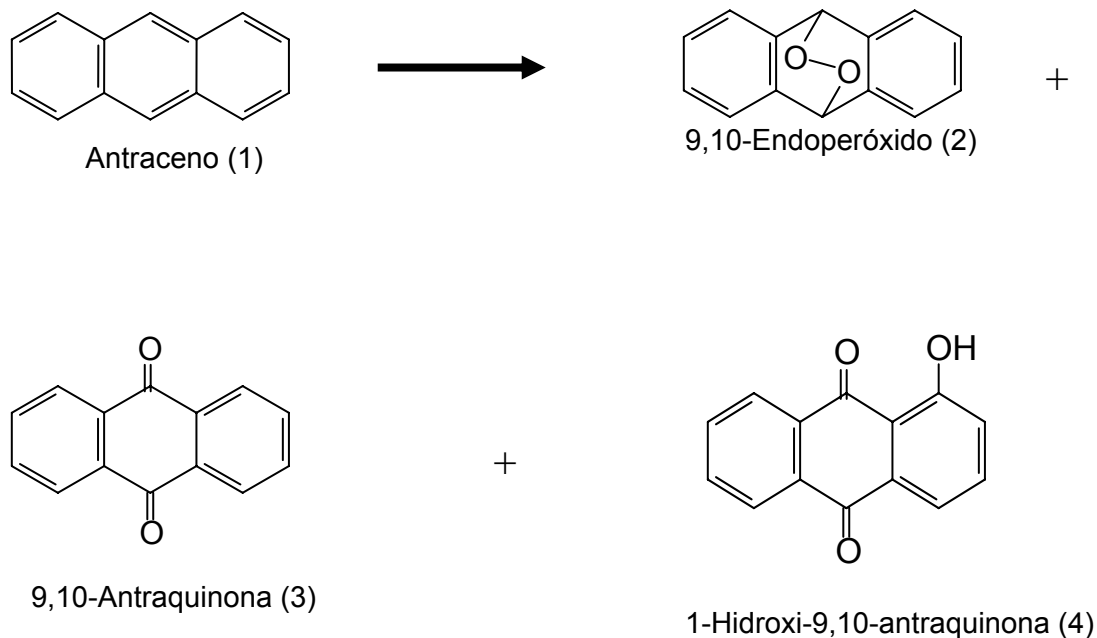
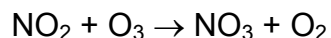


Figura 4. Produtos da fotooxidação do antraceno em material particulado atmosférico<sup>35</sup>. (Adaptado)

Os nitro-HPA, além de serem emitidos diretamente, podem ser formados de reações de seus precursores, os HPA, com compostos de nitrogênio gasoso durante seu transporte na atmosfera<sup>19,38</sup> ou formados durante a amostragem do MPO<sup>19</sup>. A comprovação da existência destas transformações sofridas pelos HPA foi obtida com a identificação do 2-nitrofluoranteno (2-NFlt)<sup>39,40</sup> e do 2-nitropireno (2-Npir)<sup>40,41,42</sup> no MPO, sendo que estes dois nitro-HPA não foram relatados como sendo emitidos diretamente por fontes de combustão<sup>25, 41</sup>.

Segundo Sweetman et al., (1986)<sup>40</sup> a ocorrência do 2-NFlt no MPO pode ser devido a reação do fluoranteno (Flt) em fase gasosa com N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> seguida pela condensação no MPO.

O N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é formado à noite na atmosfera segundo as reações<sup>43</sup>:



E está em equilíbrio com o radical nitrato e o dióxido de nitrogênio:



Em reações do Flt impregnado em filtros exposto à N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gasoso foi observada a presença dos isômeros 1-, 3-, 7- e 8- do NFlt nos produtos de reação,

porém, em reações do Flt em fase gasosa com o  $N_2O_5$  gasoso o único produto de reação observado foi o 2-NFlt<sup>40, 44</sup>. Em reações do naftaleno gasoso (Naf) com  $N_2O_5$  gasoso também foi observada a formação dos isômeros 1- e 2-nitronaftaleno<sup>39, 42</sup>.

As reações dos HPA em fase gasosa com o  $N_2O_5$  gasoso ocorrem durante a noite, uma vez que o  $N_2O_5$  é instável na presença de luz. Durante o dia os HPA reagem fotoquimicamente com duas espécies reativas resultantes da ação da radiação solar, os radicais  $NO_3^\bullet$  e os radicais  $OH^\bullet$ <sup>43</sup>.

Um mecanismo de formação para o 2-NFlt e 2-NPir foi sugerido quando observado que os grupos nitro não estavam ligados nas posições mais reativas do anel benzênico, e também pela observação da variação diária das concentrações destes dois compostos de acordo com a atividade fotoquímica da atmosfera. Desta forma, foi proposto um mecanismo de reação em duas etapas, uma envolvendo a adição de espécies radicalares ( $NO_3^\bullet$  ou  $OH^\bullet$ ), seguida de outra onde ocorre a adição de  $NO_2$ . Com base nos produtos obtidos de reações dos HPA com  $OH^\bullet/NO_2$  e  $NO_3^\bullet/NO_2$  em fase gasosa, Nielsen *et al* (1984)<sup>41</sup> e Pitts *et al.* (1985)<sup>39</sup> postularam que o fluoranteno e o pireno sofrem primeiro a adição de radicais  $OH^\bullet$  ou  $NO_3^\bullet$  formando radicais hidroxiciclodienil ou nitratociclodienil, respectivamente. Em seguida, um grupo  $NO_2$  é adicionado a posição com maior densidade eletrônica (posições 2, 7 e 8 para o Flt e 2 e 4 para o Pir) seguida pela perda de água ou ácido nítrico, dependendo do radical que iniciou a reação, para formar o produto final. Os esquemas da reação de adição de  $OH^\bullet$  à molécula do pireno e do fluoranteno podem ser visualizados nas Figuras 5 e 6 respectivamente. As reações do pireno e do fluoranteno iniciadas pela adição do radical  $NO_3^\bullet$  seguem o mesmo esquema das reações apresentadas nas figuras 5 e 6 substituindo-se o radical  $OH^\bullet$  pelo radical  $NO_3^\bullet$ , havendo, desta forma, perda de uma molécula de  $HNO_3$  e não de  $H_2O$ .

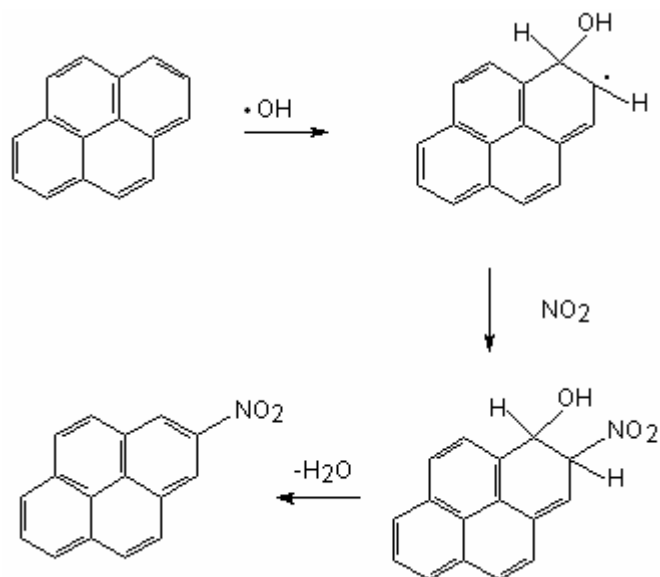


Figura 5. Formação do 2-NPir<sup>45</sup>

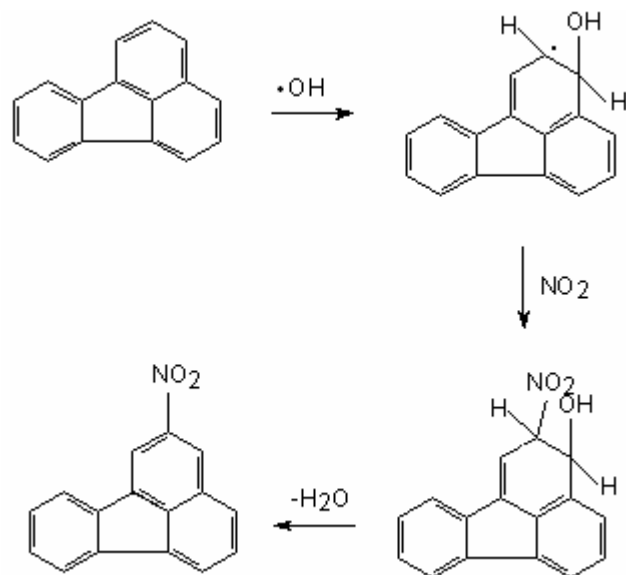


Figura 6. Formação do 2-NFlt<sup>45</sup>

Outros estudos mostram que os HPA adsorvidos no material particulado também reagem com o radical  $\text{OH}^\bullet$  seguido pela adição do grupo nitro, ou podem reagir diretamente com o  $\text{NO}_2$ <sup>46</sup>.

Muitos trabalhos vem sendo realizados em laboratório para verificar os mecanismos de formação dos nitro-HPA e oxi-HPA<sup>27, 47, 48</sup>. Para os nitro-HPA já existem evidências de que esses compostos são formados no meio ambiente de acordo com as reações realizadas em experimentos em laboratório<sup>21</sup>.

### 1.3.3. Níveis na atmosfera

Os nitro-HPA e oxi-HPA estão presentes em concentrações muito baixas e muitas vezes não são detectados na atmosfera. É necessário um método analítico de alta sensibilidade para identificação e quantificação destes derivados de HPA no material particulado atmosférico<sup>20, 49, 50, 51, 52, 53, 54</sup>. Acredita-se que tais compostos, muitas vezes, podem estar presentes em atmosferas urbanas, entretanto, devido a limitações analíticas, estes não são detectados.

Na Tabela 1 podem ser verificadas as concentrações dos nitro-HPA em diferentes metrópoles como São Paulo<sup>30</sup>, Los Angeles<sup>55</sup>, Roma<sup>56</sup> e Atenas<sup>57</sup> e cidades menores como Claremont<sup>43</sup>, nos EUA, e Alta Floresta<sup>30</sup>, no Brasil.

Os nitro-HPAs comumente encontrados em atmosferas urbanas são 1-nitronaftaleno (1-NNaf), 2-nitronaftaleno (2-NNaf), 1-nitropireno (1-NPir), 2-nitropireno (2-NPir), 2-nitrofluoranteno (2-NFlt), 3-nitrofluoranteno (3-NFlt), 8-nitrofluoranteno (6-NFlt) e 9-nitroantraceno (9-NAnt). Através dos dados apresentados na Tabela 1, observa-se que o 2-NFlt foi o nitro-HPA mais abundante, sendo que na cidade de Alta Floresta (Região Amazônica), impactada diretamente por queima de floresta, o 2-NFlt, assim como os outros nitro-HPA, apresentaram concentrações muito baixas.

Em Los Angeles, além dos nitro-HPA apresentados na Tabela, também foram identificados no material particulado o 1-NNaf, 2-NNaf, 9-NAnt e suas concentrações foram  $0,01\text{ngm}^{-3}$ ,  $0,002\text{ngm}^{-3}$ ,  $0,11\text{ngm}^{-3}$ , respectivamente.

Tabela 1. Medidas de nitro-HPA no material particulado atmosférico; Faixas e médias das concentrações ( $\text{ngm}^{-3}$ ).

Local	Concentração, $\text{ngm}^{-3}$				
	1-NPir	2-NPir	2-NFit	3-NFit	8-NFit
São Paulo <sup>30</sup>	nd – 0,032	nd – 0,083	0,036 – 0,267		
Alta Floresta <sup>30</sup>	nd – 0,016	Nd – 0,029	nd – 0,097	nd – 0,028	nd – 0,011
Claremont <sup>43</sup>	0,003 – 0,06	0,001 – 0,06	0,002 – 0,075	nd – 0,07	nd – 0,05
Los Angeles <sup>55</sup>	0,03	0,03	0,32		
Roma <sup>56</sup>	0,12		0,38		
Atenas <sup>57</sup>	0,02– 0,18	0,01 – 0,08	0,02– 0,21		

nd – abaixo do limite de detecção;

Os oxi-HPA encontrados na atmosfera podem ser classificados como cetonas, quinonas, anidridos, cumarinas, aldeídos, etc. Dentre essas classes, König *et al.* (1983)<sup>33</sup> identificou e quantificou 38 oxi-HPA diferentes.

Na Tabela 2 estão apresentados os níveis de oxi-HPA em vários centros urbanos como Helsinque<sup>22</sup>, Munique<sup>58</sup>, Duisburg<sup>59</sup>, Kurashiki<sup>28</sup>, Barcelona<sup>60</sup> e Boston<sup>37</sup>. Os oxi-HPA encontrados em atmosferas urbanas têm sido 9,10-antracenediona (9,10-OAnt), 7H-benzo(d,e)antracenediona ou benzantrona (Bzt), 9H-fluoreno-9-ona (9-OFlu), 3-nitrobenzantrona (3-NBzt) e 1,4-naftoquinona (1,4-ONaf)<sup>26, 27, 61, 62,63,64</sup>. É interessante ressaltar que concentrações bem mais altas do que aquelas encontradas em atmosferas urbanas, de 9,10-OAnt e Bzt, foram encontradas em um túnel localizado na cidade de Kurashiki, Japão<sup>28</sup>.

Tabela 2. Medidas de oxi-HPA em atmosferas urbanas e ambiente interno de um túnel; Faixas e médias das concentrações (ngm<sup>-3</sup>).

Local	Composto					
	Concentração, ngm <sup>-3</sup>					
	9,10-OAnt	Bzt	9-OAnt	3-NBzt	9-OFlu	1,4-ONaf
Helsinque <sup>22, 59</sup>	0,64; 0,21	0,96; 0,61				
Munique <sup>58</sup>	0,96		0,35			
Duisburg <sup>33</sup>	0,22 – 1,89	0,46 – 3,66			0,06 – 0,6	
Barcelona <sup>60</sup>	nd – 0,31	0,11 – 0,36			0,01–0,03	
Boston <sup>37</sup>		1,170			2,07	<LQ
Tóquio <sup>26</sup>				nd – 0,01		
Riso <sup>27</sup>				nd – 0,06		
Kurashiki <sup>28*</sup>	29 - 53				7,7 – 10,0	0,37 – 0,95

\* Túnel

+ 9-OFlu + 9-fluorenol

nd – abaixo do limite de detecção; <LQ – abaixo do limite de quantificação

### 1.3.3.1 Análises químicas

As amostras de material particulado atmosférico são complexas, e contém, além dos nitro- e oxi-HPA, outras classes de compostos como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, álcoois, fenóis, anidridos, ésteres, quinonas, aminas, etc<sup>65</sup>.

Para a análise de nitro- e oxi-HPA associados ao MP são necessárias as etapas de amostragem, extração, fracionamento e análise cromatográfica, e a escolha das técnicas empregadas em cada uma destas etapas deve ser muito criteriosa para que perdas, ou até mesmo a formação de artefatos durante o manuseio das amostras, não levem a obtenção de dados sem confiabilidade.

#### Amostragem

A maior parte dos nitro- e oxi-HPA estão presentes na atmosfera associados às partículas. A amostragem de partículas normalmente é feita pela coleta do material particulado em filtros. A distribuição entre as fases vapor/partícula é uma consideração importante quando se pretende amostrar

quantitativamente compostos orgânicos semivoláteis, como os HPA e seus derivados<sup>66</sup>. Existem vários tipos de amostradores de partículas suspensas no ar, entre eles, o amostrador de grande volume (Hi-vol).

Sabe-se que a pressão negativa aplicada através do filtro no Hi-vol, para a coleta de compostos orgânicos semivoláteis, causa a evaporação dos compostos mais voláteis<sup>66</sup>. As maiores perdas ocorrem para os compostos com elevada pressão de vapor e ponto de ebulição abaixo de 400 °C, entretanto, se o fluxo de ar através do filtro ou o tempo de amostragem for muito extenso, podem ocorrer perdas de até 20% para os HPA de baixa pressão de vapor associados ao material particulado, como o benzo(a)pireno<sup>66</sup>. Apesar desta limitação, o Hi-vol tem sido amplamente usado para coleta do MP atmosférico. Existem dois tipos de Hi-vol, o amostrador que coleta o material particulado total, Hi-vol TSP, e o amostrador que coleta somente o material particulado menor ou igual a 10 µm, Hi-vol PM<sub>10</sub>.

Além do Hi-vol, podem ser usados outros tipos de amostradores dependendo do material a coletar e da finalidade do estudo. Para estudos de distribuição de tamanho das partículas no ar ambiente podem ser empregados impactadores em cascata. Este tipo de amostrador possui vários estágios e, por isso, é capaz de dividir o material particulado coletado em diferentes faixas de tamanho.<sup>67, 68, 69, 70, 71</sup>

Para retenção de partículas atmosféricas tem se empregado filtros de fibra de vidro, quartzo, quartzo recoberta com *Teflon*, vidro recoberta com *Teflon*<sup>72</sup>. Os filtros recobertos com *Teflon* são os mais indicados, pois apresentam superfícies menos reativas e têm, normalmente, um grau de pureza elevado, porém, um custo maior.

O método de referência recomendado pela US-EPA para amostragem de HPA no ar emprega amostrador de grande volume, um filtro para coleta das partículas e materiais adsorventes como XAD-2 (poliestirenodivinilbenzeno) ou espuma de poliuretano (PUF) para retenção dos compostos de HPA voláteis e semi voláteis<sup>66</sup>.

## Extração

Para separar quantitativamente os compostos de interesse, nitro- e oxi-HPA presentes no MPO, é necessário submeter o filtro a um processo de extração. A escolha do solvente apropriado, o tempo de extração, a razão entre a quantidade de amostra e o volume de solvente, são fatores importantes para assegurar a eficiência da extração.

Vários procedimentos de extração do material particulado orgânico atmosférico tem sido descritos na literatura<sup>17, 73</sup>. A extração Soxhlet, muito empregada, permite extrair os HPA usando solventes orgânicos de baixa a média polaridade, como ciclohexano, tolueno, diclorometano, tetrahidrofurano, benzeno<sup>66</sup>. O tempo de extração é relativamente longo, e pode resultar na decomposição de alguns compostos durante a extração.

Um método alternativo é a extração com ultra-som à temperatura ambiente, que possibilita a extração dos HPA e outros compostos orgânicos em 15 a 30 min. Porém, em estudo dos efeitos das ondas de ultra-som em extratos de material particulado atmosféricos em água e acetona, Carvalho *et al.* (1995)<sup>74</sup> observaram a geração de espécies aniônicas durante o processo de sonicação, que pode levar a interpretações falsas dos resultados analíticos.

Uma outra técnica de extração ainda não muito usada para compostos orgânicos presentes no material particulado atmosférico é a extração com fluido supercrítico<sup>66</sup>.

O método de extração recomendado pela US-EPA é o Soxhlet empregando como solvente o diclorometano<sup>66</sup>.

## Fracionamento

Como no extrato orgânico do material particulado podem estar presentes compostos de polaridades diferentes, esse fator permite efetuar um fracionamento para obter frações que contenham os compostos de interesse, especificamente as frações enriquecidas com os nitro- e oxi-HPA.



O fracionamento pode ser feito através da partição líquido-líquido, que é baseada na variação do coeficiente de partição das diferentes classes de compostos orgânicos frente a uma variedade de solventes imiscíveis<sup>66</sup>.

As colunas cromatográficas abertas têm sido amplamente usadas para o fracionamento do extrato orgânico, e a sílica gel, a alumina e outros adsorventes têm sido usados para este propósito. Esses fracionamentos podem separar as frações de acordo com a massa molecular, ou separar em frações de diferentes polaridades.

Além do fracionamento com colunas cromatográficas abertas, o HPLC também pode ser utilizado, com a vantagem da identificação de cada fração pelo sistema de detecção do equipamento. A separação dos HPAs e seus derivados em HPLC tem sido descrita na literatura<sup>25,38</sup>. Marino et al. (2000)<sup>57</sup> usaram uma coluna aberta de alumina e n-hexano e diclorometano, obtendo uma fração contendo os compostos alifáticos e outra fração contendo os compostos aromáticos, a qual foi submetida a um fracionamento por HPLC com gradiente de hexano/diclorometano para separar em três frações com polaridades diferentes. Componentes como os HPA foram solúveis na primeira fração, os nitro-HPA na segunda fração e os oxi-HPA na terceira fração.

## Análise

O uso de técnicas analíticas sensíveis, precisas e seletivas é importante para a análise de poluentes orgânicos como os nitro- e oxi-HPA no material particulado da atmosfera. Apesar de ter sido feita a separação dos componentes da amostra em frações que contenham os compostos de interesse, as técnicas cromatográficas são necessárias para separar e identificar os compostos individuais.

Vários trabalhos envolvendo a determinação de nitro- e oxi-HPA no MP tem sido descritos na literatura.

Nos trabalhos mais antigos é possível constatar a dificuldade analítica para determinação desses compostos, onde a análise da fração nitro-HPA foi feita através de várias técnicas como cromatografia a gás acoplada a espectrometria

de massas (GC-MS) com impacto eletrônico (EI) e com ionização química (CI), GC com detecção por infra vermelho com transformada de Fourier (GC-FT IR), e apesar de ter empregado três formas de detecção, não foi possível identificar os isômeros de NFlt e NFen<sup>75</sup>.

Com a mesma dificuldade mencionada por Newton (1982)<sup>75</sup>, Schuetzle (1982)<sup>23</sup> analisou os nitro-HPA com GC-MS, um espectrômetro de massas de alta resolução (MS) e um espectrômetro de massa/massa (MS/MS), e verificou a necessidade de injeção *on column* para identificar alguns isômeros e diminuir a decomposição dos compostos.

Na análise de amostras sintéticas de nitro-HPA por GC com detecção por espectrometria de massas com ionização química negativa (GC-NICMS), Ramdal (1982)<sup>76</sup> encontrou boa seletividade e sensibilidade, sugerindo a aplicação da técnica em extratos do material particulado urbano.

Com relação aos oxi-HPA, König (1983)<sup>33</sup> relatou a existência de alguns trabalhos caracterizando compostos desta classe, porém ressaltou a dificuldade em identificar e quantificar esses derivados dos HPA devido a variedade grande de compostos e a complexidade da amostra. Assim, sugeriu um fracionamento em duas etapas, em coluna aberta, para facilitar ao máximo a análise por GC-MS da fração dos oxi-HPA.

Na tentativa de simplificar a análise dos nitro-HPA, Paputa-Peck (1983)<sup>25</sup> descreveu uma análise simples empregando um fracionamento com HPLC e análise em GC com detector seletivo para nitrogênio e fósforo (GC-NPD), mas enfatizou que a complexidade da amostra pode prejudicar na identificação de alguns compostos.

A sensibilidade do HPLC com detecção por fluorescência (HPLC-FLU) na análise de aminas foi o princípio usado por Sigvardson e Birks (1984)<sup>77</sup> e por Sigvardson *et al.* (1984)<sup>78</sup> na análise de nitro-HPA. Os nitro-HPA foram reduzidos às respectivas aminas e submetidos a análise por HPLC-FLU, que se mostrou uma técnica bastante sensível para este tipo de análise.

Tendo em vista a complexidade das amostras relatadas nos trabalhos anteriores, Campbel (1984)<sup>79</sup> reduziu os nitro-HPA às suas respectivas aminas e, após fracionamento em coluna específica para aminas, analisou por cromatografia

a gás com detecção por ionização de chama (GC-FID), GC-NPD e GC-MS. A eficiência deste fracionamento foi ressaltada, sugerindo até, que técnicas analíticas menos sensíveis poderiam ser usadas para a identificação dos componentes.

MacCrehan (1988)<sup>80</sup> fracionou o extrato com HPLC e analisou a fração dos nitro-HPA com HPLC com detecção eletroquímica (EC) e fluorescência (FLU) e relatou que os resultados obtidos são comparáveis aos obtidos por GC-MS.

Após a divulgação de vários métodos analíticos para Nitro- e oxi-HPA separadamente, Galceran (1993)<sup>49</sup> propôs a separação das duas classes em uma única fração e posterior análise em HPLC-EC conseguindo determinações em níveis de nanogramas.

Sabendo da alta sensibilidade do HPLC-FLU para a análise de aminas, Kamiura (1991)<sup>81</sup> reduziu os nitro-HPA, presentes na amostra, às aminas correspondentes e obteve resultados precisos empregando esta técnica.

A cromatografia multidimensional, que já vinha sendo relatada para análise de outras classes de compostos, foi aplicada para a análise de 1-NPir em extrato de diesel<sup>82</sup>.

A análise dos dinitro-HPA no material particulado atmosférico ainda não havia sido mencionada, devido a suas baixas concentrações, porém Hayakawa (1995)<sup>83</sup> apresentou análise desses compostos por HPLC com detecção por quimiluminescência.

Com um acoplamento entre um HPLC e um GC, Lewis (1995)<sup>84</sup> conseguiu uma excelente separação e identificação dos derivados alquilados, nitrados e oxigenados dos HPA. O HPLC separa o extrato em frações e uma válvula dirige as frações de interesse diretamente a um injetor *on-column* do GC/MS.

Na tentativa de eliminar etapas na análise dos nitro-HPA, Murayama (1996)<sup>85</sup> apresentou uma metodologia de análise sem fracionamento prévio dos nitro-HPA. Ele empregou uma análise em HPLC com detecção seqüencial eletroquímica e fluorescência. O autor descreveu o método como uma poderosa ferramenta de *screening* para os nitro-HPA, além de sensível e seletiva.

Jinhui (2001)<sup>51</sup> apresentou uma derivatização onde os nitro-HPA foram transformados nos seus respectivos fluoretos e desta forma fica possível analisá-

los por GC com detecção por captura de elétrons (ECD). O método é descrito como robusto e ideal para monitoramento de rotina.

Atualmente, as técnicas mais empregadas na análise dos nitro-HPA são HPLC-FLU<sup>54</sup> e GC-MS<sup>20, 21, 27</sup> e a análise dos oxi-HPA vem sendo feita, principalmente por GC-MS<sup>26, 27, 29, 64, 86, 87</sup>.

#### *1.3.4 Toxicidade*

Na atmosfera, principalmente nas frações mais polares do MPO, existem compostos que são considerados genotóxicos, tais como benzo(a)pireno, peroxiacetilnitrato, dimetilnitrosamina, 1,8-dinitropireno, entre outros<sup>88</sup>.

Compostos genotóxicos são aqueles capazes de causar uma mudança na seqüência do DNA. Se este DNA defeituoso for replicado, pode-se dizer que ocorreu uma mutação. A mutação pode ocorrer espontaneamente ou ser induzida por agentes físicos ou químicos. Geralmente, as mutações causam danos, sendo que um deles pode ser o câncer<sup>89</sup>.

Muitos compostos são agentes mutagênicos diretos, ou seja, são intrinsecamente reativos e podem formar adutos de DNA diretamente. Essas classes de compostos são eletrofílicas, característica que os tornam reativos frente ao DNA que, por sua vez, é uma molécula que contém muitos centros nucleofílicos. Alguns exemplos de classes de compostos diretamente mutagênicos são os nitro-arenos, ésteres alquilsulfônicos, epóxidos, lactonas e alquilnitrosamidas<sup>89</sup>.

Os compostos indiretamente mutagênicos requerem ativação metabólica para se tornarem geneticamente ativos. São compostos que não são eletrofílicos e que são convertidos em eletrófilos pela ação de enzimas localizadas, principalmente, na superfície de membranas citoplasmáticas. Nos testes biológicos estas enzimas são obtidas de um extrato de tecidos ricos nessas enzimas, a chamada fração S9. Os HPA, aminas aromáticas, alquil e arilnitrosaminas são exemplos de compostos que necessitam de ativação enzimática para se tornarem mutagênicos<sup>89</sup>.

A avaliação da atividade mutagênica pode ser feita empregando-se uma série de testes biológicos, dentre os quais pode ser citado o Teste de Ames, um dos testes mais comumente aplicados. Este teste emprega bactérias *Salmonella Typhimurium* modificada geneticamente e, pode ser classificada em diferentes grupos ou linhagens, dependendo do tipo de mutação.

Muitos compostos da classe dos HPA são comprovadamente mutagênicos e/ou carcinogênicos, sendo que os HPA mais mutagênicos em testes biológicos baseados em bactérias são os homólogos alquil substituídos do benzo(a)antraceno, criseno e benzo(a)pireno, e os compostos formados por cinco anéis como o ciclopenta(c,d)pireno e o benzo(j)aceantrileno<sup>90</sup>.

Os derivados dos HPA, nitrados e oxigenados, são muitas vezes, mutágenos mais potentes em bactérias do que seus precursores<sup>91, 92, 93</sup>. Tais derivados são também carcinogênicos em animais<sup>94</sup>.

Dentre os nitro-HPA que demonstram ser mutagênicos muito potentes podem ser citados o 1-NPir, 1,3-NPir, 1,6-NPir e 1,8-NPir, quando testados com *Salmonella Typhimurium* em ausência de enzimas metabolizadoras<sup>90</sup>. Tais compostos têm sido encontrados em amostras ambientais, sendo que o 1-NPir tem sido o mais abundante de todos. O 1-NPir causa o aparecimento de tumores no local de aplicação e em glândulas mamárias de ratos, nos pulmões de camundongos adultos, e no fígado de camundongos recém nascidos<sup>94</sup>.

Alguns dos oxi-HPA que foram identificados como compostos mutagênicos são incluídos nas classes das quinonas do pireno e do benzo(a)pireno<sup>33, 76, 90, 95</sup>.

Na Tabela 3 encontram-se valores de atividade mutagênica para HPA, nitro-HPA e nitro-oxi-HPA frente a diferentes linhagens de *Salmonella typhimurium*. Através dos resultados obtidos pela linhagem TA 98, observa-se que o B(a)P não apresenta atividade mutagênica na ausência de S9 (-S9), mas torna-se mutagênico na presença de S9 (+S9). Observa-se também, que a mutagenicidade é aumentada consideravelmente quando existe um grupo nitro na molécula do Pir (1-NPir) e é maior ainda quando existem dois grupos nitro (1,6-DNPir e 1,8-DNPir), ou os dois grupos funcionais, nitro- e oxi-, (3-NBzt).

Os compostos 1,8-NPir e 3-NBzt apresentam valores de mutagenicidade muito mais altos quando testados com a linhagem YG 1024. Através dessa tabela,

é possível verificar que a mutagenicidade aumenta de acordo com o aumento da polaridade dos compostos apresentados.

Tabela 3. Comparação entre a mutagenicidade dos HPA e seus derivados empregando diferentes linhagens de *Salmonella Typhimurium*.

Composto	<i>Salmonella Typhimurium</i> (mutantes por mol)				
	TA 98	TM 677	TA 100	YG 1021	YG 1024
B(a)Pir (-S9)	0 <sup>96</sup>				
B(a)Pir (+S9)	2,3 <sup>96</sup>				
1-NB(a)Pir (-S9)	650 <sup>97</sup>				7700 <sup>97</sup>
1-NPir	453 <sup>96</sup>	19 000 <sup>96</sup>			
1,6-NPir	184 000 <sup>96</sup>	3 200 000 <sup>96</sup>			
1,6-NB(a)Pir (-S9)	1 500 <sup>97</sup>				82 500 <sup>97</sup>
1,8- NPir	254 000 <sup>96</sup> 257 000 <sup>90</sup>	6 400 000 <sup>90</sup>	55 400 <sup>90</sup>	285 000 <sup>90</sup>	4 780 000 <sup>90</sup>
3-NBzt	208 000 <sup>90</sup>		29 700 <sup>90</sup>	129 000 <sup>90</sup>	6 290 000 <sup>90</sup>

#### 1.3.4.1 Análise biológica

Dentre os testes com microrganismos, o teste de Ames é considerado o método mais reprodutível, sensível, simples, econômico e rápido para a avaliação da genotoxicidade dos compostos<sup>98</sup>.

No Teste de Ames são empregadas linhagens de *Salmonella typhimurium* auxotróficas para histidina ( $his^-$ ). Cada linhagem possui uma mutação em um dos genes responsáveis pela biossíntese da histidina, sendo necessária uma nova mutação para que as células voltem a produzir este aminoácido ( $his^+$ )<sup>98</sup>, um aminoácido essencial na formação da parede celular.

Quando a linhagem teste de *Salmonella typhimurium* é semeada em ágar mínimo com pequenas quantidades de histidina, somente as bactérias que sofreram reversão da mutação  $his^-$  para  $his^+$  serão capazes de se desenvolver e formar colônias<sup>98</sup>.

As linhagens de *Salmonella typhimurium* mais empregadas são a TA98 e a TA100, pois elas têm se mostrado muito eficientes na detecção de grande número de mutágenos. O uso destas duas linhagens na presença e ausência de ativação metabólica é suficiente para detectar 90% dos compostos químicos mutagênicos conhecidos<sup>98</sup>.

Para os derivados nitrados e oxigenados dos HPA as linhagens mais empregadas são a YG1041 e YG1042, que são derivadas da TA98 e TA100 respectivamente, e possuem altos níveis de nitroreductase e O-acetiltransferase, enzimas importantes na ativação de nitroarenos e aminas aromáticas<sup>99</sup>.

Os resultados do teste de mutagenicidade são avaliados pelo número de revertentes, ou seja, pelo número de colônias de bactérias que cresceram durante o período de incubação. Quanto maior o número de revertentes, maior o potencial mutagênico de um determinado composto frente às bactérias.

O esquema simplificado do teste de Ames pode ser visualizado na Figura 7<sup>98</sup>.

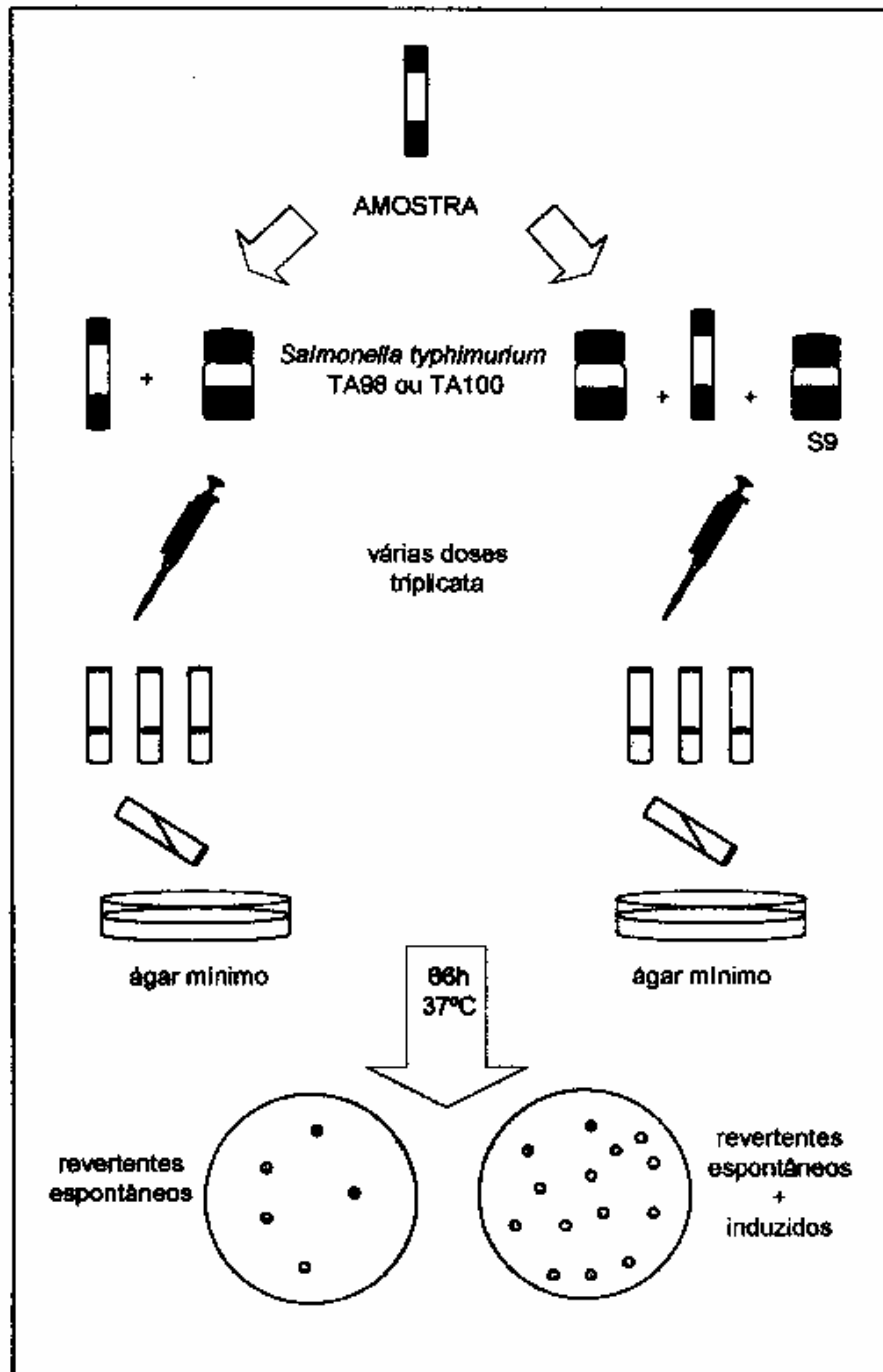


Figura 7. Esquema simplificado do teste de Ames.



#### **1.4 O Estado de São Paulo e as possíveis fontes de emissão**

No Brasil existem várias fontes possíveis de HPA e seus derivados como a queima de combustíveis fósseis, queima de florestas, queima do cerrado, produção de carvão, queima de plantações.

A frota veicular brasileira, uma das principais fontes de poluição, é de cerca de 21 milhões de veículos, sendo que aproximadamente 17 milhões são automóveis, 2 milhões caminhões e ônibus e 2 milhões motocicletas. A maioria dos carros é movida a uma mistura de gasolina e álcool, chamada gasool, e além dos carros movidos a essa mistura, existem os movidos a álcool hidratado e uma pequena fração de carros movidos a diesel. Os veículos pesados são em geral movidos a diesel e as motocicletas a gasool e álcool<sup>107</sup>.

Além dos veículos, outra possível fonte de grande importância é a queima da palha da cana-de-açúcar.

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, seguido por Índia e Austrália. Em média 55% da cana brasileira é empregada na produção de álcool e 45% na produção de açúcar. Planta-se cana no Brasil, na região Centro-Sul e Norte-Nordeste, o que permite dois períodos intercalados de safra, tornando a produção brasileira ininterrupta durante o ano. Na região Centro-Sul, responsável por cerca de 83% da produção Brasileira, a cana é colhida de maio a outubro, e na região Norte-Nordeste, de dezembro a maio<sup>114</sup>.

A maior parte da cana-de-açúcar plantada no Brasil é colhida manualmente. O corte da cana é bastante dificultado pela palha presente no caule da planta e também pela presença de animais, como cobras, no canavial. Para retirar esta palha, espantar tais animais e facilitar a colheita manual, é feita a queima do canavial, que certamente é uma fonte de emissão de compostos nocivos ao ambiente e aos seres vivos.

O Estado de São Paulo está localizado na Região Sudeste do Brasil e é a unidade da federação com maior taxa de ocupação territorial, maior contingente populacional e maior desenvolvimento econômico. Concentra a maior quantidade de veículos do país, cerca de 37% do total, ou seja, aproximadamente 8 milhões de veículos e, além dos veículos, São Paulo é o maior produtor de cana-de-açúcar

do Brasil. Ele é responsável por 70% da produção da região Centro-Sul, o que significa mais de 50% da produção Brasileira. No entanto, também é o Estado com a maior colheita mecanizada de cana, com cerca de 25% da área plantada colhida por máquinas.

O Estado de São Paulo, como um todo, age como uma grande fonte de poluentes, dentre os quais os HPA e seus derivados nitrados e oxigenados podem estar presentes. Dependendo da região do Estado pode estar concentrada um determinado tipo de fonte de poluição. A capital do Estado, uma das maiores metrópoles do mundo, possui um grande parque industrial e uma grande frota automobilística e, conseqüentemente, uma grande quantidade de poluentes é liberada na atmosfera todos os dias. Juntamente com a cidade de São Paulo estão as cidades vizinhas, na região metropolitana de São Paulo, que também contribuem com a poluição, cujas fontes principais são os veículos e as indústrias.

Já no interior do Estado, que não possui tantas indústrias e tantos veículos como na capital, em contrapartida, estão concentradas as maiores regiões produtoras de cana-de-açúcar do País, como as regiões de Araraquara/Ribeirão Preto e a região de Piracicaba, que no período de safra da cana, sofrem os efeitos da grande liberação de poluentes durante a queima dos canaviais.

A existência de compostos da classe dos nitro-HPA na atmosfera brasileira já foi confirmada por Vasconcellos et al (1998)<sup>30</sup> e, apesar de existirem fortes indícios da presença de oxi-HPA, estes ainda não foram identificados no Brasil. Uma indicação da presença destes compostos é a presença de seus precursores, os HPA, na atmosfera. Vários trabalhos foram publicados indicando a presença dos HPA em diversas localidades brasileiras<sup>100, 101, 102</sup>.

De Martinis et. al (1999)<sup>103</sup> avaliou as concentrações de HPA na atmosfera da cidade de São Paulo e, apesar de não ter detectado os nitro-HPA nas frações mais polares, submeteu estes extratos a um teste de mutagenicidade com micro-suspensão de *Salmonella Typhimurium* e a mutagenicidade alta destas frações sugere a presença dos nitro-HPA.

## 2. Justificativa

Como dito anteriormente, as principais fontes primárias de nitro- e oxi-HPA são a queima de combustíveis fósseis e a queima de biomassa, além das fontes secundárias, reações dos HPA com gases na atmosfera.

As emissões veiculares brasileiras, somadas às queimadas de florestas, vegetações e cana-de-açúcar, tornam a atmosfera brasileira bastante singular quando comparada à atmosferas de outros países. Sendo o Estado de São Paulo o mais impactado por emissões veiculares e da queima de cana-de-açúcar, o estudo do material particulado de São Paulo é de grande interesse para avaliação do impacto causado por estas fontes de poluição.

Desta forma, verifica-se a necessidade de estudos que avaliem a presença e a quantidade dos nitro- e oxi-HPA no material particulado atmosférico das cidades Brasileiras, tendo em vista todas as indicações de fontes em potencial destes compostos.

### **3.Objetivos**

Determinar as concentrações de nitro-HPA, 1-NPir, 3-NFit e 6-NCri, e identificar alguns oxi-HPA presentes no material particulado de diferentes regiões do Estado de São Paulo.

Avaliar a eventual contribuição das queimas da palha de cana-de-açúcar nos níveis destes poluentes.

Avaliar a mutagenicidade de algumas das amostras coletadas de material particulado atmosférico e correlacioná-la aos compostos identificados nas mesmas.

## 4. Parte Experimental

### 4.1. Equipamentos, aparelhagens, solventes e padrões

- Amostrador de grande volume com corte de partículas de 10  $\mu\text{m}$  (Hi-vol-PM<sub>10</sub>). Modelo AGV MP<sub>10</sub> (Andersen)
- Amostrador de grande volume para material particulado total (Hi-vol-TSP). (Andersen)
- HPLC Shimadzu LC 10 AD vp detector UV-Vis
- GC-MS Shimadzu, GC 17A e MS QP 5050A.
- Analisador fotométrico UV de O<sub>3</sub> modelo 49C (Thermo Environmental Instruments Inc)
- Analisador por quimiluminescência de níveis traço de NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> (Thermo Environmental Instruments Inc)
- Analisador por infra-vermelho de níveis traço de CO (Thermo Environmental Instruments Inc).
- Extrator Soxhlet
- Evaporador rotativo
- Diclorometano grau HPLC (MERCK)
- Hexano grau HPLC (MERCK)
- 1-nitropireno (99%, Aldrich), 3-nitrofluoranteno (90%, Aldrich), 6-nitrociseno (95%, Aldrich)
- Padrão certificado de material particulado de diesel SRM 1650 (NIST)

### 4.2 Sítios de amostragem

#### 4.2.1. Araraquara

As amostragens realizadas neste sítio foram feitas empregando-se um Hi-vol PM<sub>10</sub>, instalado no Instituto de Química da UNESP Araraquara, em uma área externa próxima ao prédio do Departamento de Química Analítica, à 3m do nível

do solo. Este ponto de amostragem está localizado em uma área urbana, próxima a uma rodovia de grande movimento.

A cidade de Araraquara (latitude 21° 47' 37" S; longitude 48° 10' 52" W; 646 m de altitude) está localizada na maior região produtora de cana-de-açúcar do Estado de São Paulo e sua economia é baseada na agroindústria. O clima é caracterizado por apresentar radiação solar intensa, variando entre 600-900 W m<sup>-2</sup>, em grande parte do ano, e temperaturas altas variando entre 20 e 30 °C. Os ventos predominantes são normalmente fracos e na direção nordeste. Durante a estação chuvosa (dezembro a março) ocorrem fortes chuvas normalmente no fim da tarde e durante a noite. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), para o ano de 2000 a área estimada de plantações com cana-de-açúcar no Estado de São Paulo foi de 2,8 Mha de um total de 4,8 Mha para todo o Brasil<sup>104</sup>. Além da queima de biomassa, a região também é afetada por emissões industriais como usinas de açúcar e álcool e indústrias de suco de laranja, além das emissões veiculares.

#### 4.2.2. São Paulo

As amostragens realizadas neste sítio foram feitas empregando-se um Hiivol PM<sub>10</sub>, instalado no topo do prédio do Departamento de Ciências Atmosféricas, campus da USP, São Paulo, à aproximadamente 20 m de altura.

O campus da USP, a Cidade Universitária, situada na região sudoeste da cidade de São Paulo, é uma área que pode ser considerada potencialmente impactada por vários tipos de fontes. Este sítio de amostragem está localizado a aproximadamente 2 Km de uma das principais vias de acesso à cidade de São Paulo, que possui tráfego intenso de veículos movidos a gasool, álcool e diesel.

São Paulo (latitude 23° 32' 51" S; longitude 46° 38' 10" W) é a maior região industrializada da América Latina, localizada a 800 m acima do nível do mar com clima caracterizado por um período chuvoso, de outubro a abril, com temperaturas médias de 23 °C e um período seco com temperaturas médias de 16 °C. A estação chuvosa (outubro-abril) é caracterizada por uma precipitação anual de aproximadamente 1200 mm<sup>103, 105, 106</sup>. Apresenta cerca de 7,8 milhões de veículos

(1/5 da frota nacional). Os veículos movidos a etanol hidratado representam 14,5% da frota de São Paulo e 69,5% são movidos com uma mistura composta de 78-80% de gasolina e 20-22% de álcool. Os veículos do tipo *flex-fuel* (bi-combustível), lançados recentemente no mercado, correspondem a 1,0%, e as motocicletas representam 9,3%. Os veículos movidos a diesel correspondem a 5,8% da frota<sup>107</sup>.

#### 4.2.3. Piracicaba

As amostragens realizadas neste sítio foram feitas empregando-se um Hi-vol TSP, instalado em uma área aberta ao nível do solo, na estação meteorológica do campus da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ) da USP, a qual está localizada próxima à região central da cidade de Piracicaba. Este sítio está situado próximo às áreas de queima de canaviais, rodovias de tráfego intenso de veículos leves e pesados, e indústrias, principalmente usinas de açúcar e álcool.

A cidade de Piracicaba (latitude 22° 42' 30" S; longitude 47° 38' 01" W; 554 m de altitude) também está localizada em uma região produtora de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo e sua economia é baseada na agroindústria. Durante o ano a temperatura varia de 18 a 37°C.

#### 4.2.4. Paulínia

As amostragens realizadas neste sítio foram feitas empregando-se um Hi-vol TSP, instalado em uma área aberta ao nível do solo em um condomínio localizado à aproximadamente 2 Km do centro da cidade de Paulínia.

A cidade de Paulínia (latitude 22° 45' 40" S; longitude 47° 09' 15" w) está localizada na região nordeste do Estado de São Paulo, muito próxima a cidade de Campinas. Num raio de 200 Km estão localizadas cidades como São Paulo, Ribeirão Preto, Araraquara e Piracicaba. Paulínia é uma cidade cuja economia está baseada na indústria e possui a maior refinaria de petróleo do Brasil.

### 4.3. Amostragem

As amostragens de 24 h para coleta de material particulado foram feitas empregando-se os amostradores Hi-vol PM<sub>10</sub> nos sítios São Paulo e Araraquara e Hi-vol TSP nos sítios Piracicaba e Paulínia. Em todas as amostragens as partículas foram coletadas em filtros de fibra de quartzo 254x203 mm (Pallflex), exceto as amostras de Araraquara (período “Araraquara 2”) que foram coletados em filtros de fibra de quartzo recobertos com Teflon 254x203 mm (Pallflex). O início das amostragens foi aproximadamente às 8 h da manhã.

Foram feitas amostragens de período longo e de período curto:

- Período longo: Amostras foram coletadas a cada 15 dias ao longo do ano de 2001/2002.
- Período curto: Amostras foram coletadas simultaneamente em 2 ou 3 sítios de amostragens, em dias consecutivos em períodos que variaram de 5 a 15 dias, no verão e no inverno. Amostras não simultâneas foram coletadas em São Paulo e Piracicaba.

Na Figura 8 é apresentado um mapa com a localização dos sítios estudados e na Tabela 4 estão apresentados os períodos de amostragem em cada sítio.



Figura 8. Mapa de localização dos sítios de amostragem.



Tabela 4. Períodos de amostragem

Período	Sítio de amostragem										
	São Paulo					Araraquara			Piracicaba		Paulínia
	1	2	3	4	5	1	2	3	1	2	1
08nov2001 – 11ago2002	n=23										
05-11ago2002		n=7				n=5					n = 7
10-15mar2003			n=5				n=5				
15-30jul2003				n=15				n=15	n=15		
01-12ago2004					n=10						
14-18fev2005										n=5	

n = número de amostras

Após as amostragens os filtros foram dobrados ao meio e embrulhados em papel alumínio e guardados em *freezer* até o momento da análise.

O NO<sub>x</sub>, CO e O<sub>3</sub> foram monitorados, através dos analisadores contínuos, durante a coleta de material particulado no sítio de amostragem em São Paulo.

Dados meteorológicos (anexo B) tais como, direção do vento, velocidade do vento, índice pluviométrico e intensidade luminosa nas cidades de São Paulo e Piracicaba foram obtidos nas estações meteorológicas do IAG - USP - SP e Departamento de Meteorologia - ESALQ – Piracicaba. Trajetórias de massas de ar no Estado de São Paulo foram cedidas pelo IAG - USP – SP e apresentam a localização das massas de ar a cada 6 h, com chegada em São Paulo as 9 h da manhã.

#### 4.4. Extração e fracionamento

Os filtros com o material coletado foram submetidos à extração Soxhlet com 250 mL de diclorometano por 20 h. O extrato foi concentrado em um evaporador rotativo a 40 °C até um volume de aproximadamente 1 mL e em seguida, foi

levado até quase a secura através de um fluxo leve de N<sub>2</sub> gasoso na superfície do líquido.

O resíduo foi dissolvido em 50 µL de diclorometano e a solução obtida foi injetada em HPLC para a separação em frações (Figura 9).

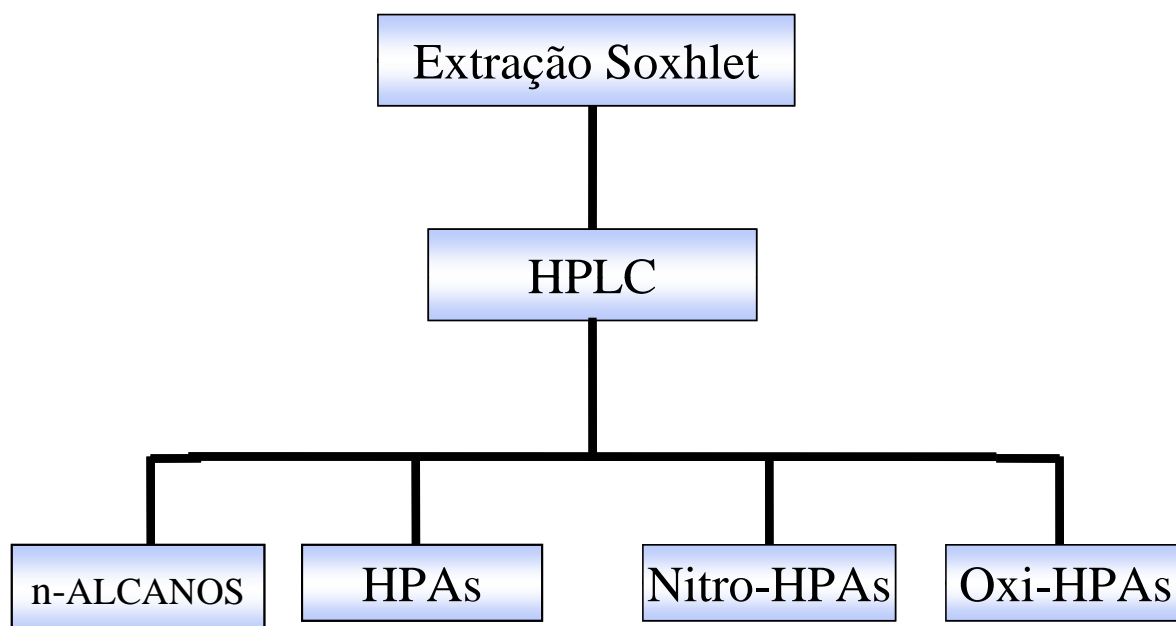


Figura 9. Esquema do fracionamento por HPLC.

Através da eluição por gradiente obteve-se quatro frações de polaridades diferentes. A programação do gradiente de fase móvel foi: os 10 min iniciais em 100% de hexano; e os 35 minutos seguintes, um aumento gradativo de diclorometano (0 – 100%) empregando um fluxo de 1 mLmin<sup>-1</sup> em coluna de sílica (nucleosil 100-10, Macherey – Nagel). Na primeira fração (0 – 7 min), denominada de fração dos alcanos, foram eluídos os compostos apolares, dentre os quais estão os alcanos; na segunda fração (7 – 17,5 min), a fração denominada HPA; na terceira fração (17,5 – 28 min), os nitro-HPA; e finalmente na quarta fração (28 – 45 min), os oxi-HPA. Na Figura 10 pode ser observado um cromatograma da separação da mistura de padrões de alcanos, HPA e nitro-HPA por HPLC.

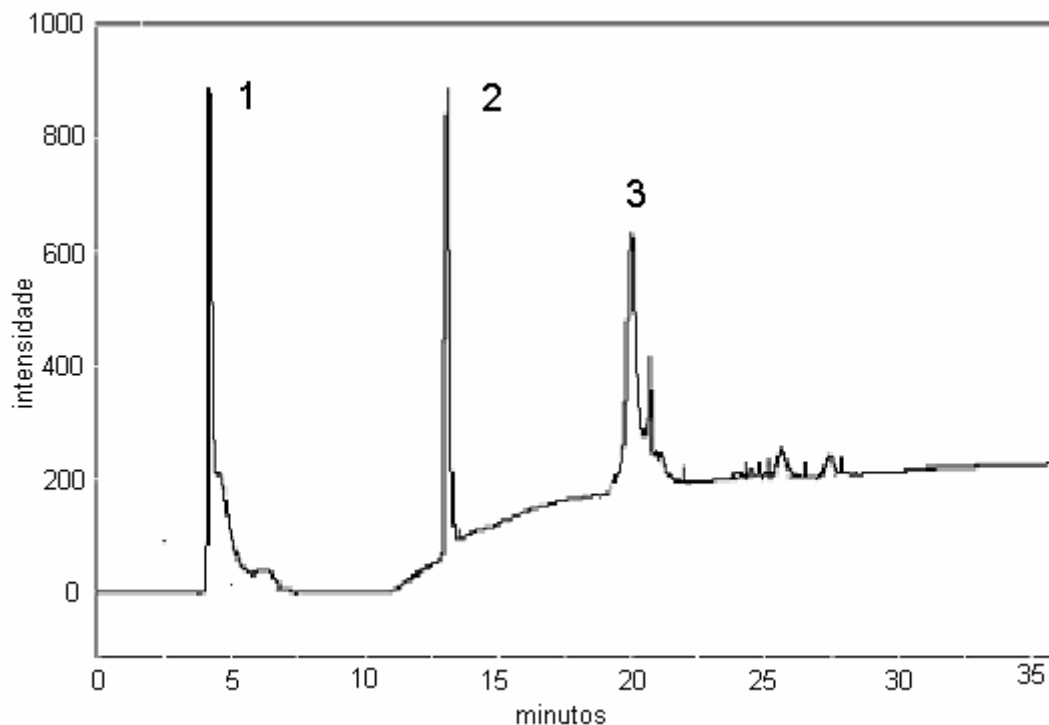
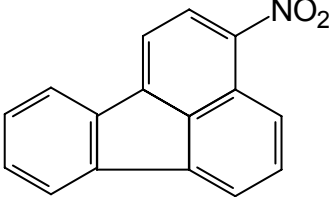
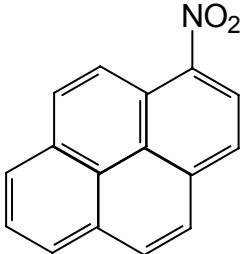
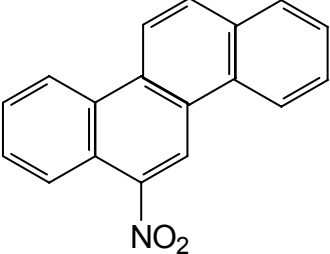


Figura 10. Cromatograma típico da separação das frações do extrato orgânico por HPLC (1 = alcanos, 2 = HPA e 3 = nitro-HPA).

#### 4.5. Análise dos nitro- e oxi-HPA por GC-MS

A separação foi feita em uma coluna DB-1 de comprimento de 30 m e diâmetro interno de 0,25  $\mu\text{m}$ , cujo programa de aquecimento da coluna foi descrito por Marino et al, 2000<sup>54</sup>. A injeção foi feita no modo *splitless*, com o injetor a 250 °C e o tempo de amostragem de 1,0 min. A temperatura do detector foi de 250 °C no modo de aquisição com varredura (SCAN), tensão de 1,6 v, e intervalo de massas de 90 a 300 m/z para os nitro-HPA e de 90 a 400 m/z para os oxi-HPA. Quando empregado o modo de aquisição com monitoramento de íons selecionados (SIM), os íons escolhidos foram 191, 217, 247, 226, 243, 273 (Fig.11) e a tensão foi de 2,7 V. Foi empregado como gás de arraste o Hélio a um fluxo de  $1\text{mLmin}^{-1}$ .

Figura 11. Fórmulas dos nitro-HPA estudados e os fragmentos gerados por espectrômetro de massas por impacto eletrônico.

Formula estrutural	M/Z (fragmento eliminado)	Íon molecular	Pico base
 <p>3-Nitrofluoranteno</p>	<p>217(NO) 201(O) 191(NO+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)</p>	247	191
 <p>1-Nitropireno</p>	<p>217(NO) 201(O) 191(NO+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)</p>	247	191
 <p>6-Nitrocriseno</p>	<p>243(NO) 226(O) 215(NO+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)</p>	273	273

A identificação dos nitro-HPA foi feita baseando-se no espectro de massas obtido pelos padrões. Por outro lado, a identificação dos oxi-HPA foi feita com o auxílio do software do equipamento.

#### 4.5.1. Curvas analíticas

Foram construídas curvas analíticas do 3-NFit, do 1-NPir e do 6-NCri, nas concentrações de 40,0 ngmL<sup>-1</sup> a 500 ngmL<sup>-1</sup> seguindo a equação da reta  $y = a + bx$ . Os tempos de retenção, os coeficientes angulares e lineares, os índices de linearidade e os limites de detecção encontram-se na Tabela 5.

As curvas analíticas apresentaram boa linearidade, com valores de R<sup>2</sup> entre 0,993 e 0,999. Os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ) apresentaram valores próximos aos encontrados na literatura<sup>20</sup>.

Tabela 5. Tempo de retenção, coeficiente angular (b) e linear (a), índice de linearidade da curva analítica e LD e LQ dos nitro-HPA.

Composto	Tr (min)	b	A	R <sup>2</sup>	LD (ngmL <sup>-1</sup> )	LQ (ngmL <sup>-1</sup> )
3-NFit	27,50	3672430	-116905	0,997	40,00	244,0
1-NPir	28,50	6196820	-225185	0,993	31,00	106,0
6-NCri	33,60	6233940	-147396	0,999	17,00	124,0

#### 4.5.2. Testes de recuperação

Os testes de recuperação foram feitos impregnando-se filtros pré-tratados com uma mistura contendo 200 ng de cada padrão de nitro-HPA. Foram feitos também, testes de recuperação para 1-NPir no material particulado de diesel (SRM 1650, NIST), padrão certificado para nitro-HPA. Os resultados de recuperação encontram-se na Tabela 6:

Tabela 6. Recuperação dos Nitro-HPA

composto	Recuperação(%), n=2
3-NFlt	84,4
1-NPir	77,4
6-NCri	83,9
1-NPir*	75,5

material certificado de exaustão de diesel (SRM 1650).

#### **4.6. Teste de Ames**

Os testes de mutagenicidade dos extratos brutos e das frações foram realizados nos laboratórios da CETESB pela equipe liderada pela Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Gisela Aragão Umbuzeiro.

O teste de Ames em microssuspensão foi realizado segundo Sato *et al* (1995)<sup>12</sup>. Os ensaios foram realizados na ausência e na presença de ativação metabólica (S9).

Foram empregadas as linhagens TA98, YG1041 e YG1042 de *Salmonella typhimurium*.

As amostras foram consideradas positivas quando a média de revertentes por placa diferia significativamente ( $p \leq 0,05$ ) da média de revertentes por placa do controle negativo, em pelo menos uma das concentrações testadas. A mutagenicidade das amostras foi expressa em revertentes/ $\mu\text{g}$  equivalentes de material particulado ou revertentes/ $\text{m}^3$  equivalente de ar.

## 5. Resultados e discussões

Apesar da importância dos derivados nitrados e oxigenados de HPA na atmosfera, pouco ainda se sabe sobre os seus níveis e suas origens no Brasil. Processos de combustão, tais como queima da palha da cana-de-açúcar e queima de combustíveis como a mistura gasolina e etanol, são processos de combustão que ocorrem em regiões do Estado de São Paulo e afetam a poluição do ar.

A seguir, as concentrações de nitro-HPA, 1-NPir, 3-NFit e 6-NCri, e a identificação de alguns oxi-HPA estão apresentadas e discutidas relacionando os níveis em diferentes regiões do Estado de São Paulo; o possível efeito do transporte destes poluentes nessas regiões; a eventual contribuição das queimas da palha de cana-de-açúcar nos níveis destes poluentes. Resultados sobre a mutagenicidade das amostras coletadas de material particulado atmosférico são também apresentados.

### **5.1. Níveis de nitro-HPAs e transporte de massa.**

#### *5.1.1. Estudo em Araraquara, São Paulo e Paulínia (2002)*

A variação das concentrações diárias de 3-NFit, 1-NPir e MP nos sítios em São Paulo, Paulínia e Araraquara, durante o período da safra da cana-de-açúcar (2002), estão apresentadas nas Figuras 12, 13 e 14 respectivamente. Os resultados das concentrações dos nitro-HPA, expressos em  $\text{ngm}^{-3}$ , estão apresentados no anexo A (Tabela 3A). O 6-NCri não foi detectado em nenhuma das amostras coletadas.

É interessante ressaltar que eventualmente produtos de artefatos podem ter sido formados durante a amostragem, uma vez que amostragens de longa duração em filtro de fibra de quartzo pode resultar na formação de 3-NFit e 1-NPir<sup>108</sup>.

Pode-se observar que em São Paulo foram encontradas concentrações médias de  $0,13 \text{ ngm}^{-3}$  ( $\text{dp} = \pm 0,086$ ) e  $0,026 \text{ ngm}^{-3}$  ( $\text{dp} = \pm 0,0087$ ) e faixas de concentração de  $0,089$  a  $0,27 \text{ ngm}^{-3}$  e nd a  $0,18 \text{ ngm}^{-3}$  para o 3-NFit e 1-NPir, respectivamente. As concentrações do material particulado  $\text{PM}_{10}$  variaram de 39,1

a  $71,9 \mu\text{gm}^{-3}$ , sendo que das 7 amostras coletadas, 5 estiveram acima do padrão da Organização Mundial da Saúde (OMS), que é de  $50 \mu\text{gm}^{-3}$ .

Em Paulínia foram encontradas concentrações médias de  $0,075 \text{ ngm}^{-3}$  ( $\text{dp} = \pm 0,038$ ) e  $0,021 \text{ ngm}^{-3}$  ( $\text{dp} = \pm 0,013$ ) e faixas de concentração de  $0,0085$  a  $0,12 \text{ ngm}^{-3}$  e nd a  $0,037 \text{ ngm}^{-3}$  para o 3-NFlt e 1-NPir, respectivamente. As concentrações de material particulado total (TSP) variaram de  $84,5$  a  $186 \mu\text{gm}^{-3}$ , e em quatro amostras, o TSP excedeu o limite recomendado pela OMS ( $120 \mu\text{gm}^{-3}$ ).

Em Araraquara foram encontradas concentrações médias de  $0,14 \text{ ngm}^{-3}$  ( $\text{dp} = \pm 0,057$ ) e  $0,014 \text{ ng/m}^3$  ( $\text{dp} = \pm 0,0073$ ) e faixas de concentração de  $0,066$  a  $0,20 \text{ ngm}^{-3}$  e nd a  $0,026 \text{ ngm}^{-3}$  para o 3-NFlt e 1-NPir, respectivamente. As concentrações do  $\text{PM}_{10}$ , para este período, variaram de  $76,3$  a  $115 \mu\text{gm}^{-3}$  e todas as amostras apresentaram valores acima do padrão da OMS.

Nos períodos “São Paulo 2” e “Araraquara 1” as concentrações de 3-NFlt apresentaram correlação alta com os HPA Totais medidos simultaneamente ( $r=0,63$  e  $0,74$ ), respectivamente. Nos três sítios, o 3-NFlt apresentou também uma correlação boa com as concentrações de  $\text{PM}_{10}$  ou TSP (São Paulo  $r = 0,52$ ; Paulinia  $r = 0,50$ ; Araraquara  $r = 0,70$ ) indicando que tanto os HPA como o 3-NFlt e o  $\text{PM}_{10}$ /TSP são provavelmente originados das mesmas fontes de emissão.

As concentrações de 1-NPir apresentaram correlação com o  $\text{PM}_{10}$  ( $r=0,63$ ) apenas no período “Araraquara 1”.

O 3-NFlt e o 1-NPir têm sido detectados na exaustão de veículos a diesel<sup>23</sup>, e podem ser formados por nitração do fluoranteno e do pireno em reações heterogêneas<sup>20</sup>. Na literatura existem vários trabalhos reportando a concentração do 1-NPir no material particulado ( $0,12 \text{ ngm}^{-3}$ <sup>56</sup>;  $0,030$  a  $0,13 \text{ ngm}^{-3}$ <sup>20</sup>), porém, poucos trabalhos apresentam concentrações do 3-NFlt. As concentrações encontradas em nosso trabalho são similares às aquelas encontradas por Feilberg et al, 2001<sup>20</sup> ( $4,70 - 175 \text{ pgm}^{-3}$ ).



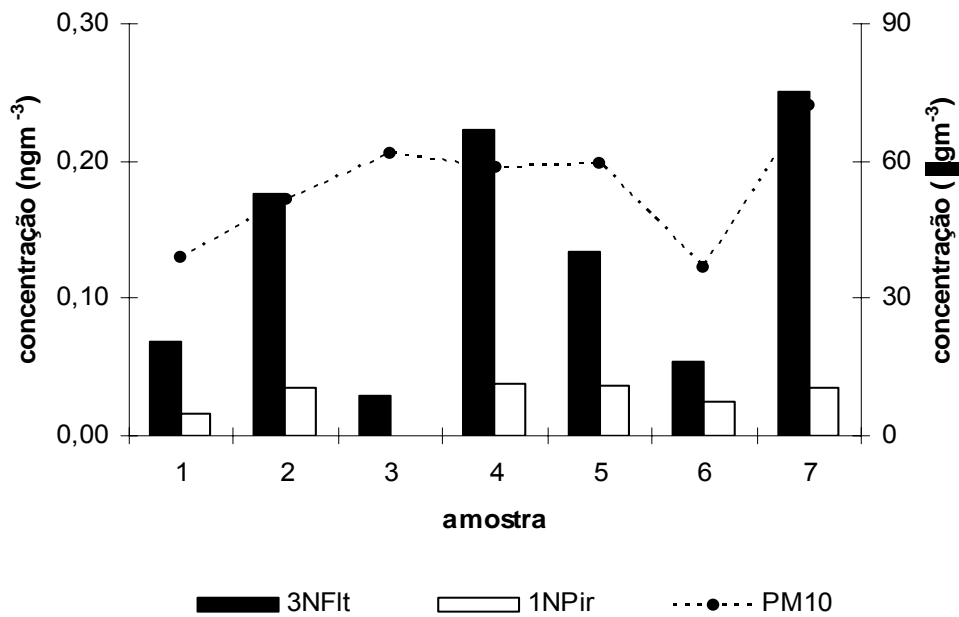


Figura 12. Concentração de 3-NFlt e 1-NPir ( $\text{ngm}^{-3}$ ) e material particulado ( $\mu\text{gm}^{-3}$ ) no período “São Paulo 2”.

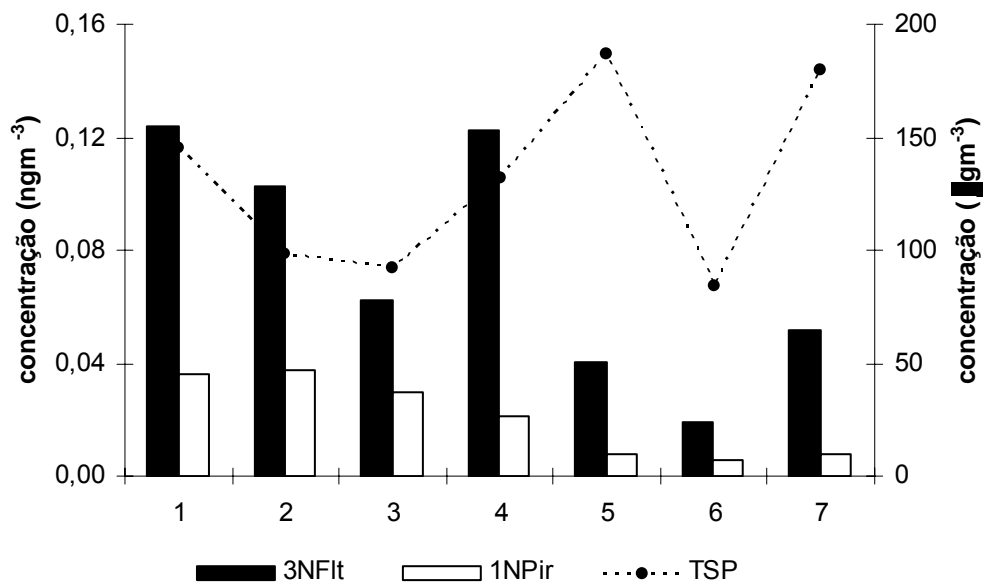


Figura 13. Concentração de 3-NFlt e 1-NPir ( $\text{ngm}^{-3}$ ) e material particulado ( $\mu\text{gm}^{-3}$ ) no período “Paulínia 1”.

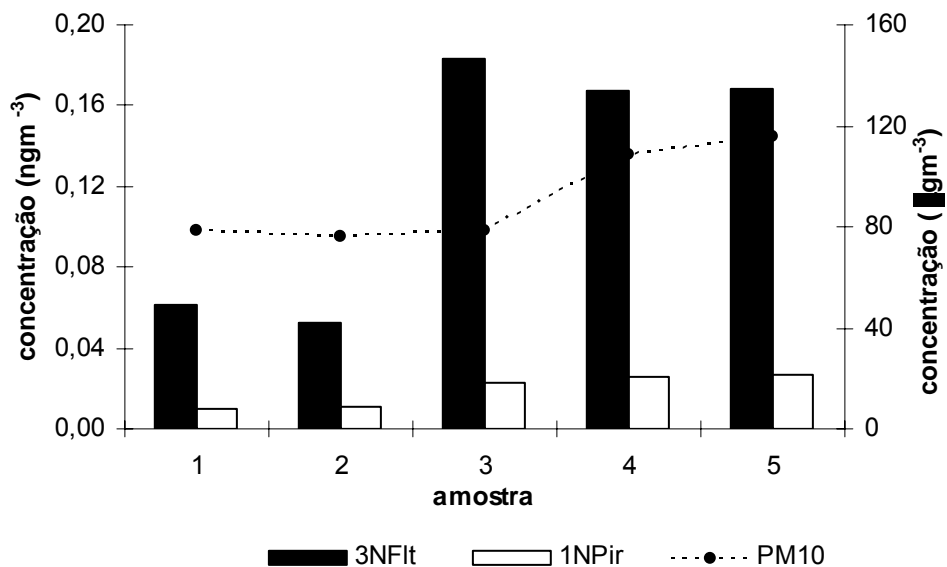


Figura 14. Concentração de 3-NFlt e 1-NPir (ngm<sup>-3</sup>) e material particulado (µgm<sup>-3</sup>) no período “Araraquara 1”.

Nas Figuras 15 e 16 estão apresentadas as concentrações de 3-NFlt e 1-NPir, respectivamente, nos três sítios estudados. Observando-se as Figuras, pode-se verificar uma variabilidade pequena das concentrações dos compostos nos três sítios. Em geral, concentrações mais altas foram encontradas na cidade de São Paulo.

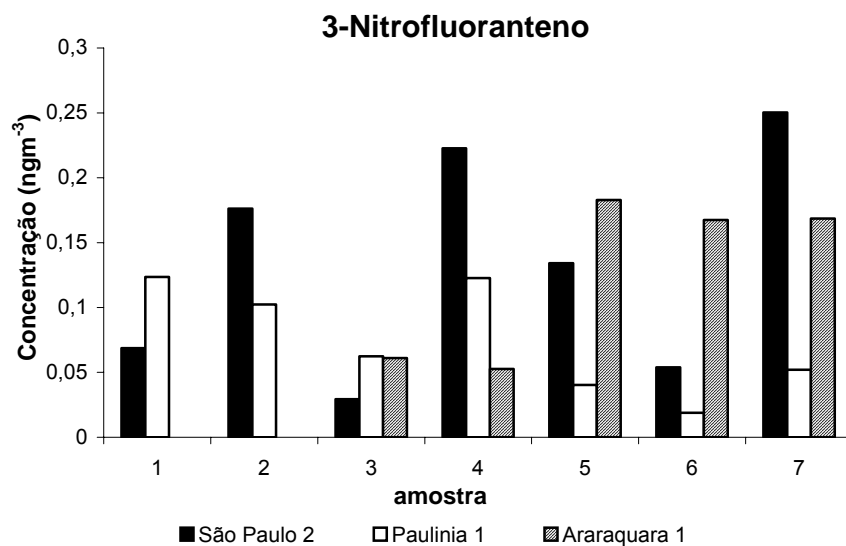


Figura 15. Concentração de 3-NFlt nos períodos “São Paulo 2”, “Paulínia 1” e “Araraquara 1”.

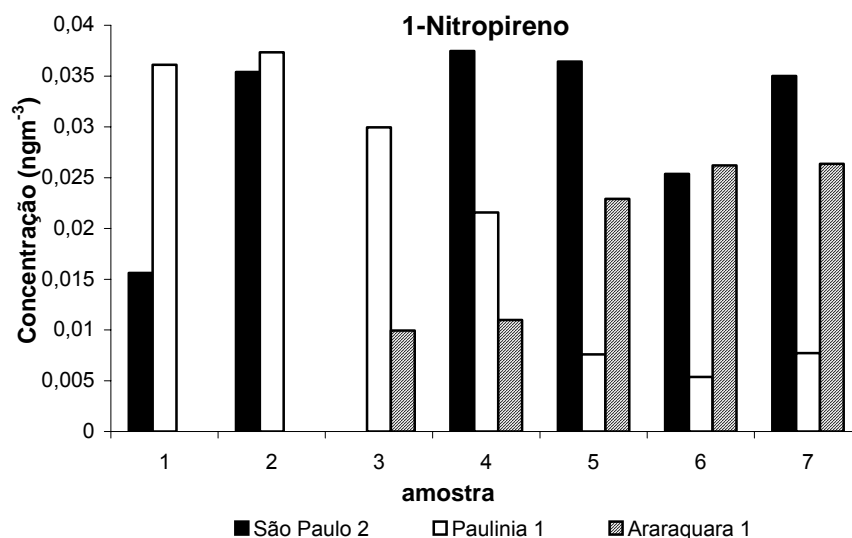


Figura 16. Concentração de 1-NPir nos períodos “São Paulo 2”, “Paulínia 1” e “Araraquara 1”.

As concentrações de nitro-HPA encontradas no período “São Paulo 2” foram relacionadas com os dados de direção do vento e precipitação na cidade de São Paulo e as concentrações de nitro-HPA dos três sítios foram relacionadas com as trajetórias das massas de ar no Estado de São Paulo.

Os dados meteorológicos da cidade de São Paulo no período “São Paulo 2” então apresentados no anexo B, Tabela 1B. Na Figura 17a, que relaciona velocidade do vento com as concentrações de nitro-HPA, observa-se que em dias com velocidades de vento mais altas, as concentrações obtidas foram mais baixas e em dias com velocidades de vento mais baixas os níveis foram mais altos. Porém, na amostra 3, apesar de ser um dia com baixa dispersão, a concentração de nitro-HPA foi baixa. Observando-se a Figura 17b, que relaciona a precipitação com a concentração de nitro-HPA, verifica-se que houve precipitação no segundo dia de coleta (amostra 2) e isso, provavelmente, acarretou em uma redução do nível dos nitro-HPA.

Através dos gráficos apresentados observa-se que os parâmetros meteorológicos influenciaram nos níveis dos nitro-HPA.

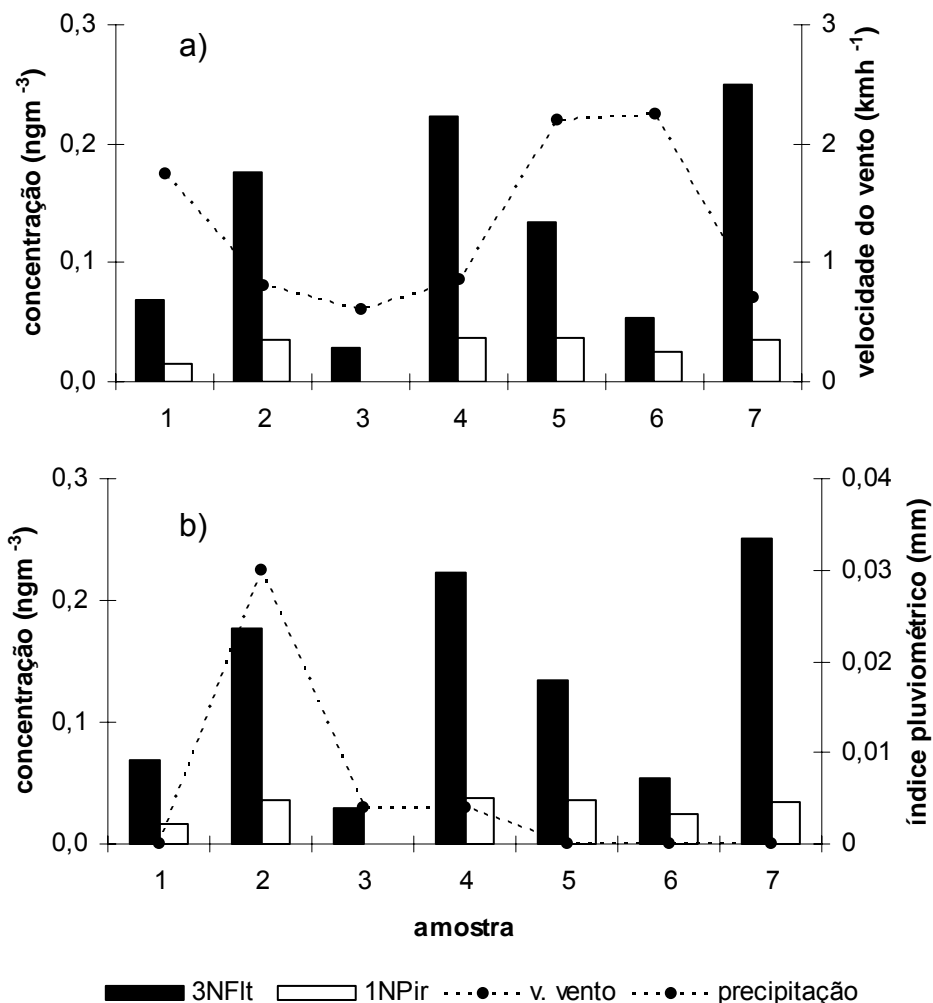


Figura 17. a) Concentração de nitro-HPA no período “São Paulo 2” versus velocidade do vento (a) e índice pluviométrico (b).

Além dos dados meteorológicos da cidade de São Paulo, foram estudadas também, as trajetórias das massas de ar no Estado de São Paulo. No dia 11/8/2002 (amostra 7) pode ser observado que as massas de ar foram transportadas do interior para a capital passando próximo aos sítios de amostragem em Araraquara, Paulínia e São Paulo (Figura 18).

As trajetórias das massas de ar dos demais dias de amostragem também foram analisadas, e observou-se que as massas de ar passaram por regiões diferentes das estudadas, o que impossibilitou o estudo do transporte de poluentes pelas massas de ar.

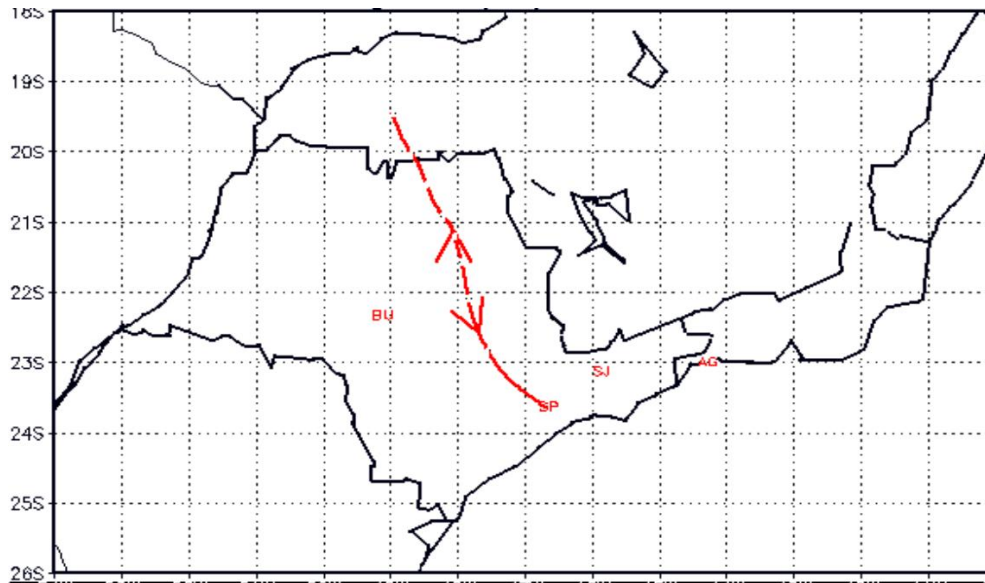


Figura 18. Trajetórias das massas de ar no dia 11/08/2002

Para aumentar a base de dados verificou-se a necessidade da realização de um período maior de amostragem.

#### 5.1.2 Estudo em Araraquara, São Paulo e Piracicaba (2003).

A variação das concentrações diárias de 3-NFit, 1-NPir e MP nos sítios em São Paulo, Piracicaba e Araraquara, durante o período da safra da cana-de-açúcar (2003), estão apresentadas nas Figuras 19, 20 e 21, respectivamente. Os resultados das concentrações dos nitro-HPA e do material particulado, expressos em  $\text{ngm}^{-3}$  e  $\mu\text{gm}^{-3}$  respectivamente, estão apresentados no anexo A (Tabelas 5A, 6A e 7A). O 6-NCri não foi detectado em nenhuma das amostras coletadas.

Pode-se observar que em São Paulo foram encontradas concentrações médias de  $0,34 \text{ ngm}^{-3}$  ( $\text{dp} = \pm 0,31$ ) e  $0,064 \text{ ngm}^{-3}$  ( $\text{dp} = \pm 0,095$ ) e faixas de concentração de  $0,048$  a  $1,23 \text{ ngm}^{-3}$  e nd a  $0,38 \text{ ngm}^{-3}$  para o 3-NFit e 1-NPir, respectivamente. As concentrações do material particulado  $\text{PM}_{10}$  variaram de  $30,8$  a  $115,8 \mu\text{gm}^{-3}$ , sendo que das 15 amostras coletadas, 8 estiveram acima do padrão da OMS.

Em Piracicaba foram encontradas concentrações médias de  $0,21 \text{ ngm}^{-3}$  ( $\text{dp} = \pm 0,19$ ) e  $0,025 \text{ ngm}^{-3}$  ( $\text{dp} = \pm 0,022$ ) e faixas de concentração de  $0,01$  a  $0,81$

ngm<sup>-3</sup> e nd a 0,09 ngm<sup>-3</sup> para o 3-NFlt e 1-NPir, respectivamente. As concentrações de material particulado total (TSP) variaram de 77,9 a 143,8 µgm<sup>-3</sup>, sendo que em quatro amostras, o TSP excedeu o limite recomendado pela OMS.

Em Araraquara foram encontradas concentrações médias de 0,30 ngm<sup>-3</sup> (dp = ± 0,25) e 0,023 ngm<sup>-3</sup> (dp = ± 0,025) e faixas de concentração de 0,05 a 0,86 ngm<sup>-3</sup> e nd a 0,10 ngm<sup>-3</sup> para o 3-NFlt e 1-NPir, respectivamente. As concentrações do PM<sub>10</sub>, para este período, variaram de 50,3 a 143,8 µgm<sup>-3</sup> e todas as amostras apresentaram valores acima do padrão da OMS.

No período “São Paulo 4”, o 3-NFlt e o 1-NPir apresentaram correlação com o PM<sub>10</sub> (r = 0,69 e 0,58) e com o NO<sub>x</sub> (r = 0,57 e 0,50), respectivamente. O 3-NFlt também apresentou correlação com o CO (r = 0,60).

No período “Araraquara 3” somente o 3-NFlt apresentou correlação com o PM<sub>10</sub> e com o seu precursor, o fluoranteno (r = 0,54 e 0,57), respectivamente.

Finalmente, no período “Piracicaba 1” somente o 3-NFlt apresentou correlação com os HPA totais (r = 0,56).

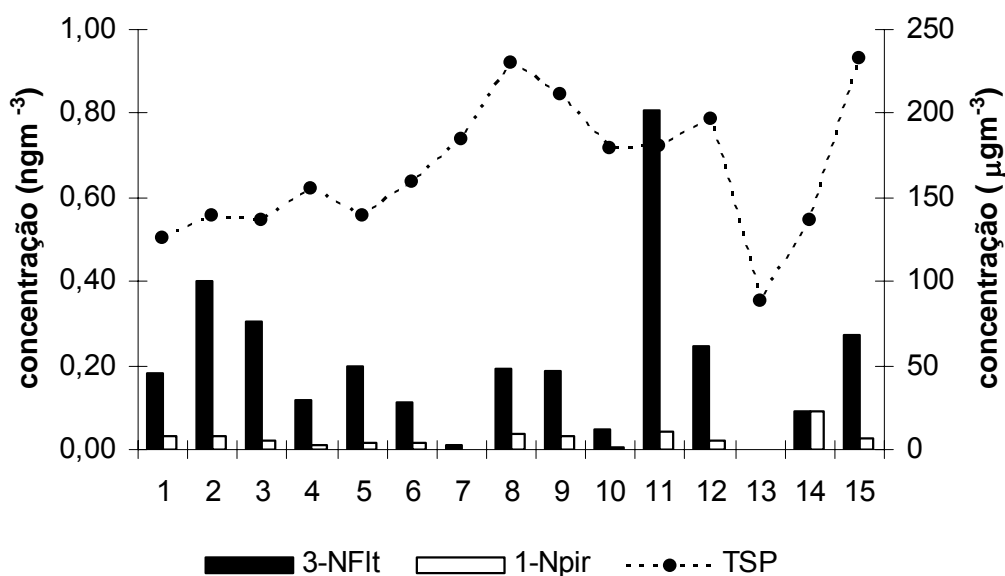


Figura 19. Concentrações de 1-NPir, 3-NFlt (ngm<sup>-3</sup>) e material particulado (µgm<sup>-3</sup>) no período “Piracicaba 1”.

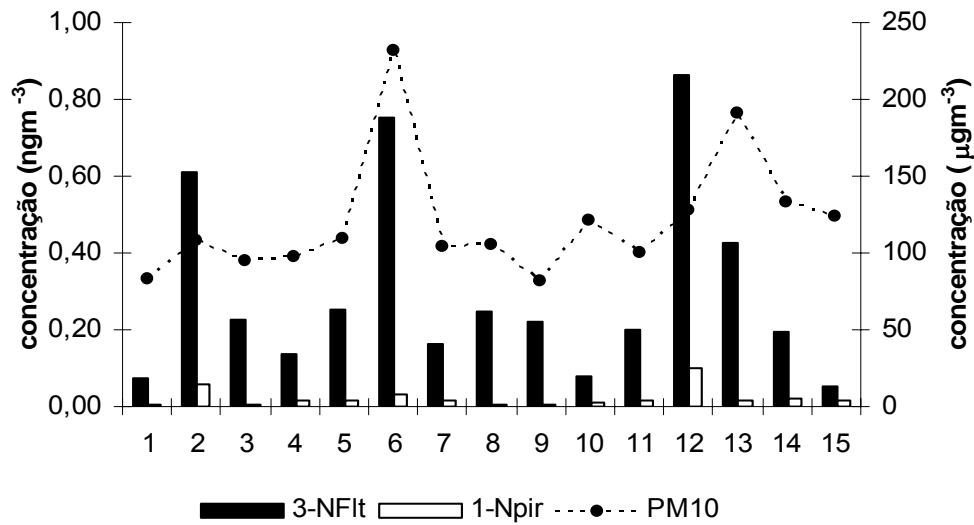


Figura 20. Concentrações de 1-NPir, 3-NFlt (ngm<sup>-3</sup>) e material particulado (μgm<sup>-3</sup>) no período “Araraquara 3”.

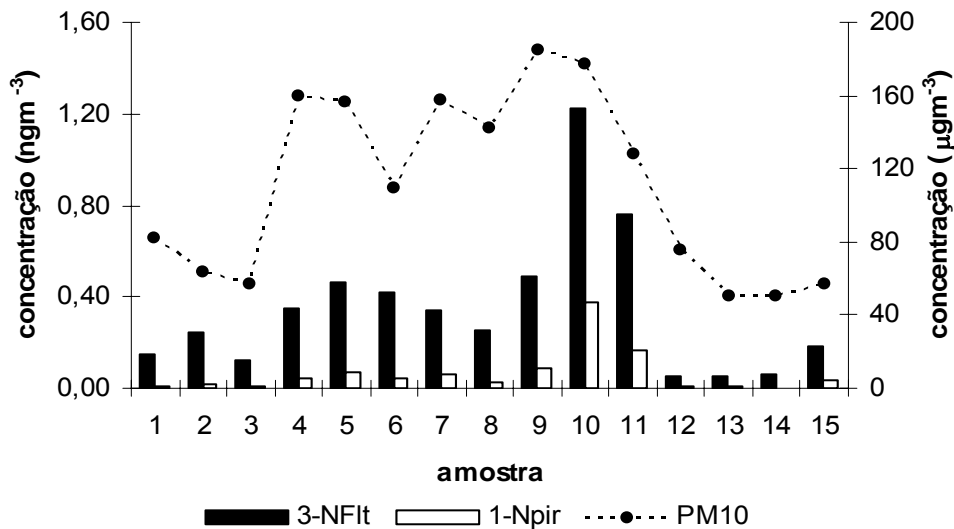


Figura 21. Concentrações de 1-NPir, 3-NFlt (ngm<sup>-3</sup>) e material particulado (μgm<sup>-3</sup>) no período “São Paulo 4”.

Comparando-se as concentrações dos nitro-HPA estudados nas três cidades observa-se, a exemplo do que ocorreu no estudo de 2002, uma variabilidade pequena nas concentrações dos compostos, exceto a amostra 10 que apresentou concentrações bem mais altas em relação às outras amostras (Figuras 22 e 23). Em geral, concentrações mais altas foram encontradas no sítio

São Paulo. Foi observado também, que o 3-NFlt apresentou concentrações mais altas que o 1-NPir em todas as amostras.

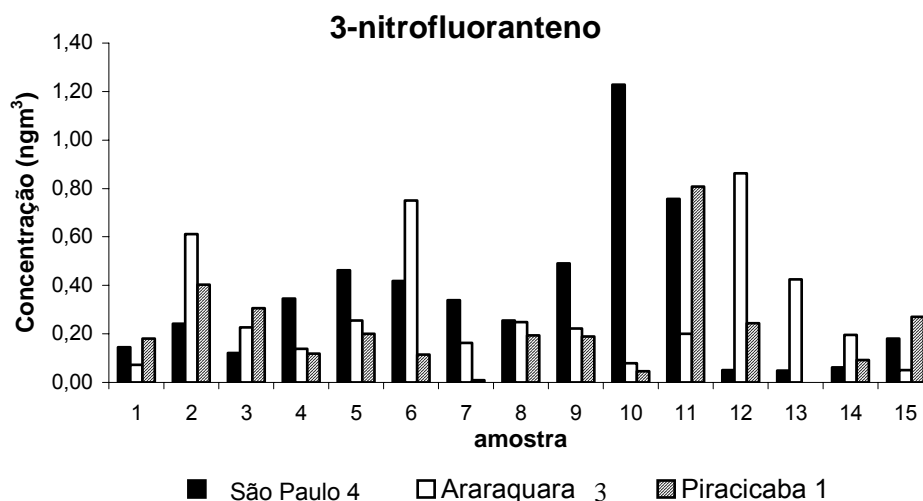


Figura 22. Concentração de 3-NFlt nos três sítios estudados.

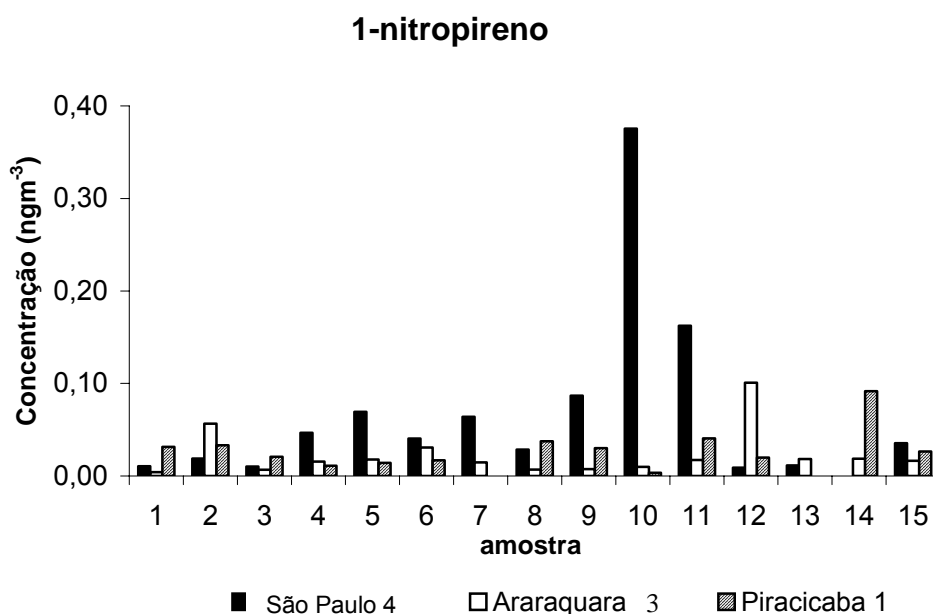


Figura 23. Concentrações de 1-NPir nos três sítios estudados.

Da mesma forma como feito no estudo de 2002, os dados meteorológicos das cidades de São Paulo e Piracicaba, (anexo B, Tabelas 2B e 3B), foram relacionados com as concentrações dos nitro-HPA. Verificou-se que, tanto na



cidade de São Paulo como em Piracicaba, as concentrações mais altas de nitro-HPA foram encontradas em dias com velocidades do vento mais baixas, evidenciando um episódio de estagnação de poluentes (Figuras 24 e 25).

Os dados meteorológicos de Araraquara não foram registrados devido à falta de uma estação meteorológica na cidade.

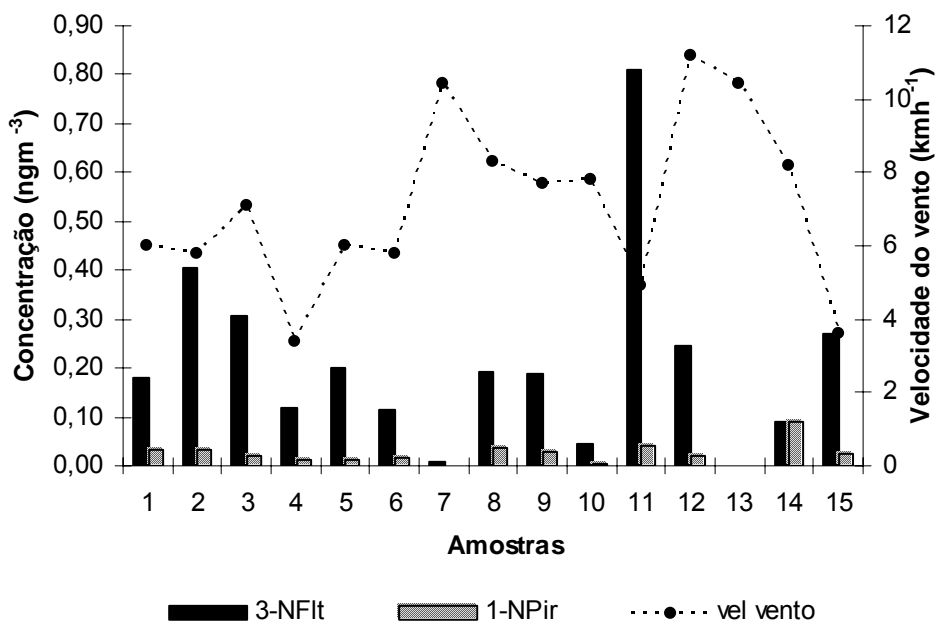


Figura 24. Concentração de nitro-HPA e velocidade do vento nas amostras da cidade de Piracicaba.

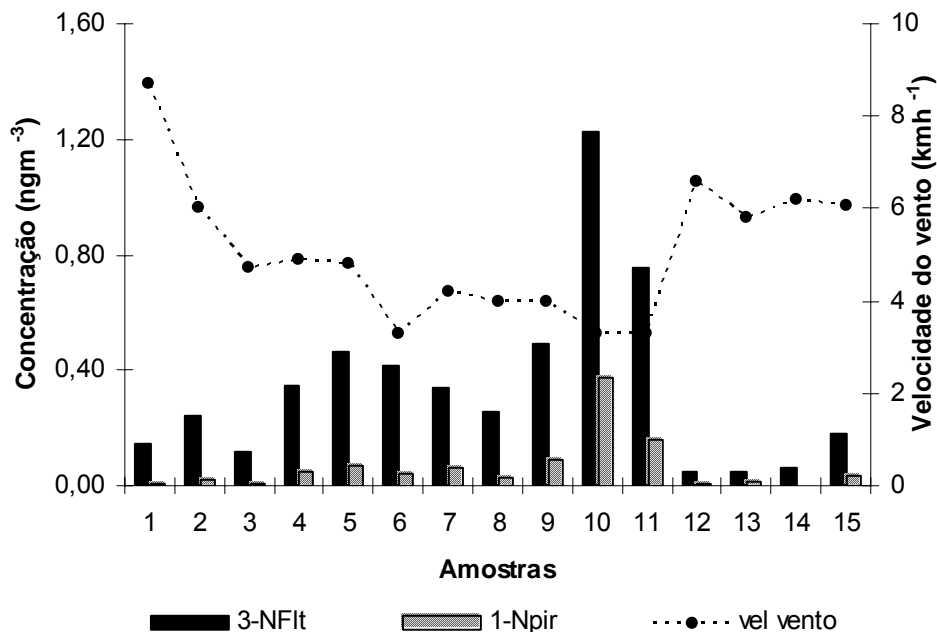


Figura 25. Concentração de nitro-HPA e velocidade do vento nas amostras da cidade de São Paulo.

As trajetórias das massas de ar que chegaram até a cidade de São Paulo nos períodos de amostragem foram relacionadas com as concentrações dos nitro-HPA (Figuras 26 e 27). Foi observado que as trajetórias das massas de ar se agruparam em dois conjuntos distintos durante os períodos de amostragem (G1 e G2). Na cidade de São Paulo, as concentrações de nitro-HPA, no período englobado por G1, foram maiores do que em G2.

Examinando os valores de velocidade do vento (Figura 25) nos dias de amostragem em São Paulo, é possível observar que nos dias de velocidade do vento maiores, os níveis de nitro-HPA foram mais baixos (G2) enquanto que nos dias de velocidade do vento menores, os níveis de nitro-HPA foram mais altos.

Períodos de estagnação ocorridos em alguns dias no período de amostragem podem justificar os níveis mais altos de nitro-HPA encontrados nos sítios estudados.

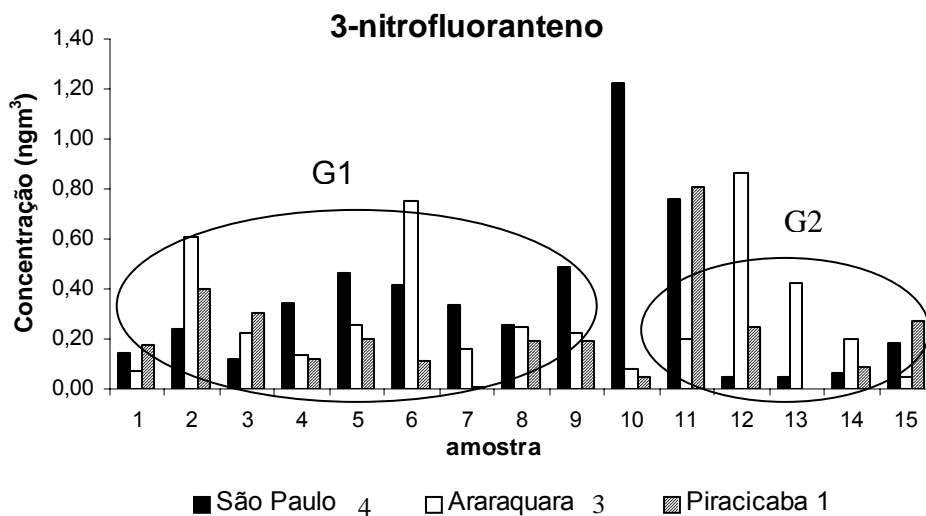


Figura 26. Variação das concentrações de 3-NFIt nos três sítios estudados.

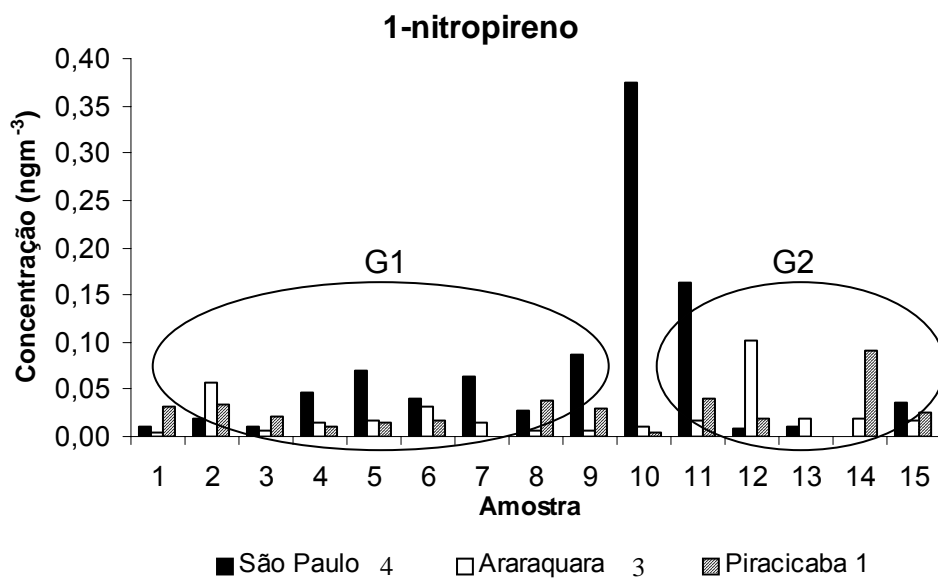


Figura 27. Variação das concentrações de 1-NPir nos três sítios estudados.

No G1 observa-se que, entre os dias 15 e 23 de julho (amostras 1 a 9), as massas de ar passaram nas proximidades das regiões de Araraquara e Piracicaba antes de chegarem à São Paulo (Figura 28).

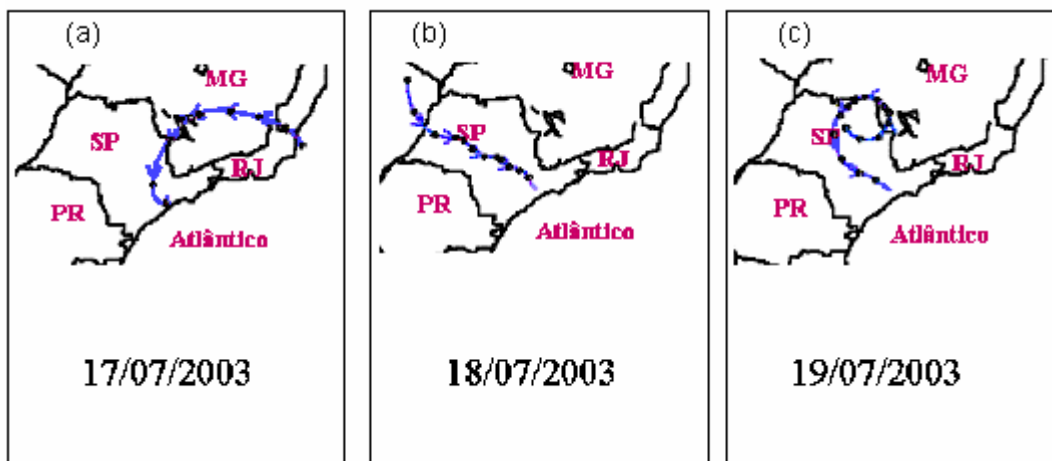


Figura 28. Trajetórias das massas de ar do G1. (a) amostra 3; (b) amostra 4; (c) amostra 5.

No G2, que compreende as trajetórias dos dias 25 a 29 de julho (amostras 11 a 15), as massas de ar chegaram até São Paulo sem passar pelas regiões de Araraquara e Piracicaba (Figura 29).

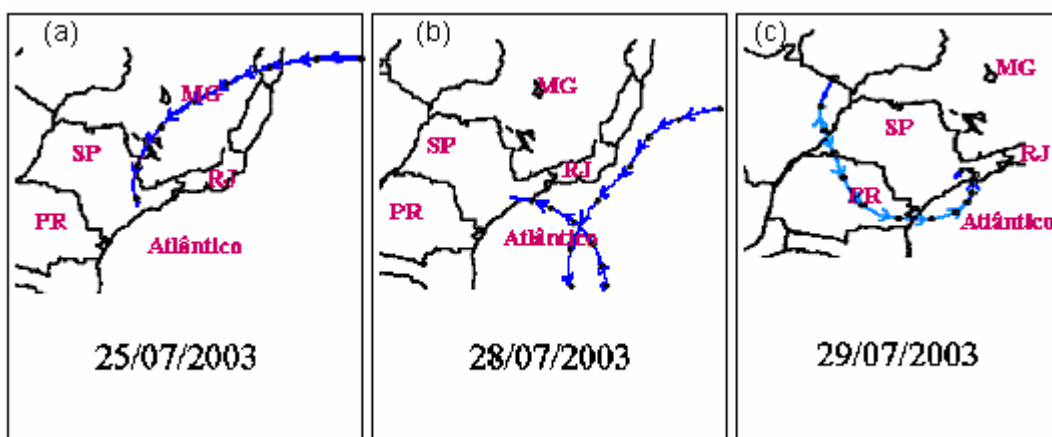


Figura 29. Trajetórias das massas de ar do G2. (a) amostra 11; (b) amostra 12; (c) amostra 13.

Para poder inferir sobre a possível contribuição das queimadas de cana-de-açúcar nas concentrações de nitro-HPA, foram analisadas fotos de satélite que mostram focos de calor nos períodos que ocorreram as queimadas de cana-de-açúcar (Figura 30).

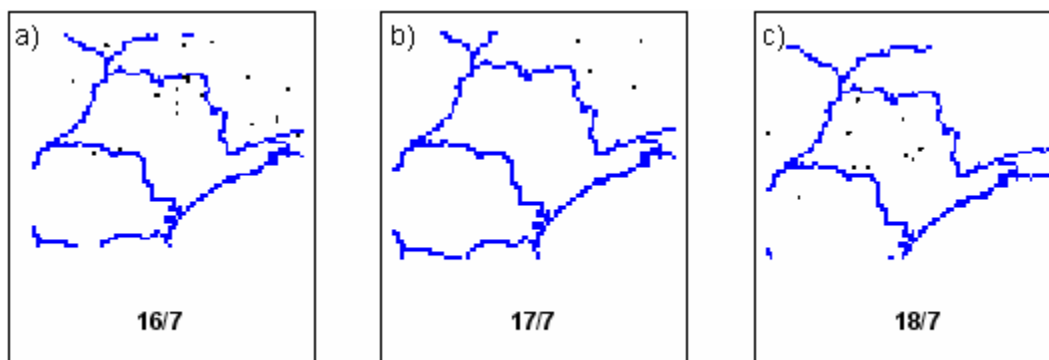


Figura 30. Focos de calor. (a) amostra 3; (b) amostra 4; (c) amostra 5. Foto de satélite adaptada de [www.inpe.br](http://www.inpe.br)<sup>115</sup>

Nos dias 17/7 (amostra 3) e 18/7 (amostra 4), em que a massa de ar passou pelas proximidades das cidades de Araraquara e Piracicaba, pode-se verificar que não existiam focos de calor (Figura 30a e 30b). Por outro lado, a massa de ar que chegou na cidade de São Paulo no dia 19/7 (amostra 5) passou próxima às regiões de Araraquara e Piracicaba, locais onde ocorreram queimadas de cana-de-açúcar (Figura 30c). Comparando-se os níveis de nitro-HPA nos dias 17, 18 e 19 pode-se observar que a concentração de nitro-HPA foi maior no dia 19/7, data onde a trajetória da massa de ar passou pelas cidades de Araraquara e Piracicaba (Figura 28c). Essas observações podem indicar o transporte de poluentes de uma região para outra, porém, o mesmo não ocorreu no restante do período, dificultando a obtenção de conclusões mais concretas.

## 5.2. Nitro-HPA em atmosferas urbanas potencialmente impactadas pela queima de cana - de - açúcar

No período “São Paulo 3” foram feitas medidas no material particulado coletado na cidade de São Paulo durante o verão de 2003 (Tabela 7). As concentrações médias de 3-NFIt foram maiores no inverno, “São Paulo 4” (0,34  $\text{ngm}^{-3}$ ) do que no verão, “São Paulo 3” (0,05  $\text{ngm}^{-3}$ ).

Tabela 7. Concentrações de 3-NFIt e 1-NPir no período “São Paulo 3”.

amostra	Concentração ( $\text{ngm}^{-3}$ )	
	3-NFIt	1-NPir
1	0,019	<LQ
2	0,023	<LQ
3	LQ	<LD
4	LQ	<LD
5	0,21	<LD

LQ = limite de quantificação; LD = limite de detecção.

No verão de 2003 foram feitas medidas no material particulado coletado na cidade de Araraquara (“Araraquara 2”) e no verão de 2005 foram feitas medidas no material particulado coletado na cidade de Piracicaba (“Piracicaba 2”), ambas no período de entressafra da cana-de-açúcar. Nas amostras de Araraquara foram encontrados níveis abaixo do limite de detecção para o 1-NPir, 3-NFIt e 6-NCri, e nas amostras de Piracicaba somente o 6-NCri não foi detectado e os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Concentrações de 3-NFlt e 1-Npir no período “Piracicaba 2”

Amostra	Concentração (ngm <sup>-3</sup> )	
	3-NFlt	1-Npir
1	Nd	nd
2	0,005	0,001
3	0,003	nd
4	0,062	0,004
5	0,008	0,001

nd – não detectado

Assim como ocorreu em São Paulo, as concentrações médias de 3-NFlt foram maiores no inverno, período de safra, em Araraquara e Piracicaba (“Araraquara 3” = 0,30 ngm<sup>-3</sup> e “Piracicaba 1” = 0,21 ngm<sup>-3</sup>) do que no verão, período de entressafra (“Araraquara 2” = nd e “Piracicaba 2” = 0,015 ngm<sup>-3</sup>). O aumento no nível dos nitro-HPA no período de safra poderia ser atribuído a queima da palha da cana-de-açúcar. Apesar das fontes de emissão locais serem diferentes, um comportamento semelhante foi observado em São Paulo, nos mesmos períodos.

### ***5.3 Oxi-HPA em atmosferas urbanas potencialmente impactadas pela queima de cana-de-açúcar***

Em amostras coletadas nos períodos “São Paulo 4”, “Araraquara 3” e “Piracicaba 1” foi feita a identificação de derivados oxigenados de HPA, tais como: 9,10-antracenediona (ADO), 5H-fenantro(4,5-bcd)pirano-5-ona (FPO), ácido fenantreno carboxílico (AFC), benzantrona (Bzt) e 4H-ciclopenta(d,e,f)criseno-4-ona (CCO). Uma análise semi-quantitativa dos oxi-HPA identificados foi feita comparando-se as intensidades dos picos cromatográficos (Figura 31).

Compostos de oxi-HPA em níveis muito baixos não puderam ser detectados, uma vez que a análise por GC-MS foi feita usando o modo de detecção SCAN, cuja sensibilidade é menor.

Na Figura 31, observa-se que os níveis de oxi-HPA das amostras de Piracicaba e Araraquara são mais altos do que os níveis da amostra de São Paulo. Lee et al 98<sup>109</sup> e Lazutin et al 96<sup>110</sup> reportaram que a queima de biomassa aumenta a capacidade oxidante da atmosfera, aumentando os níveis de ozônio. Assim, nas regiões de Piracicaba e Araraquara, o nível de ozônio também deve ser alto nos períodos de queima da palha de cana-de-açúcar. A radiação solar mais intensa em Piracicaba (311 cal cm<sup>-2</sup> d) e Araraquara (300 - 450 cal cm<sup>-2</sup> d)<sup>104</sup> quando comparado com São Paulo (255 cal cm<sup>-2</sup> d) e o nível de ozônio mais alto nessas regiões pode favorecer a formação de oxi-HPA atmosféricos.

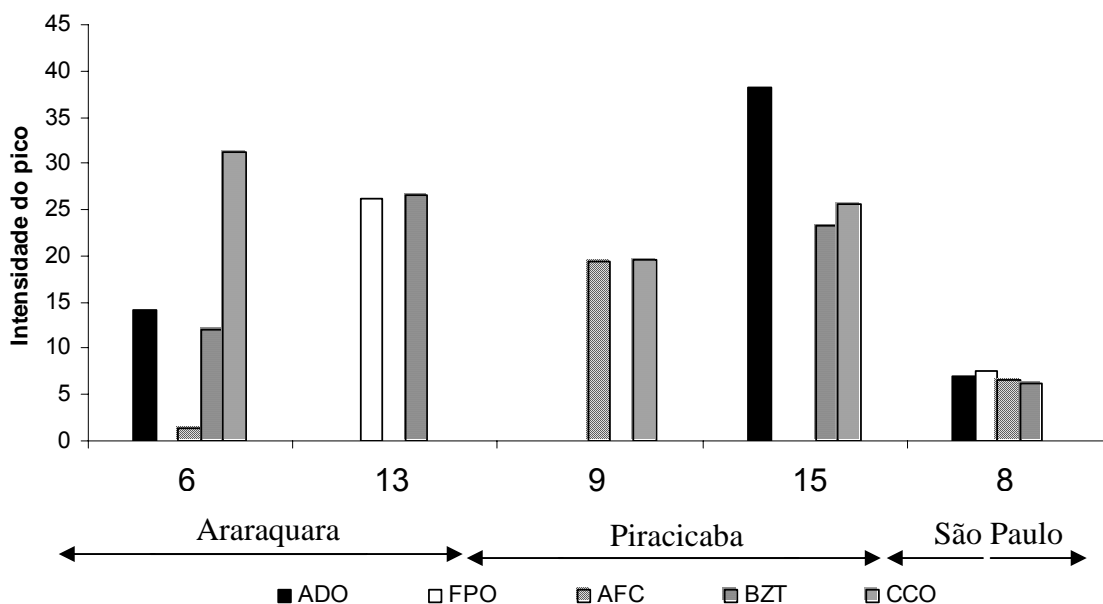


Figura 31. Oxi-HPA identificados e suas intensidades (ADO = 9,10-antracenediona; FPO = 5H-fenantro(4,5-bcd)pirano-5-ona; AFC = ácido fenantreno carboxílico; Bzt = benzantrona e CCO = 4H-ciclopenta(d,e,f)criseno-4-ona).

Dentre os compostos identificados, podem ser destacados a ADO e a Bzt, que são considerados oxi-HPA mutagênicos<sup>111</sup>. A 3-NBzt tem sido muito estudada



nos últimos anos<sup>63, 64</sup> devido a sua alta mutagenicidade. No presente trabalho, a 3-NBzt não foi detectada em nenhuma amostra, apesar de ter sido identificado o seu precursor, a Bzt.

Vários parâmetros cromatográficos foram avaliados para se tornar possível a detecção do padrão 3-NBzt. A silanização do *liner* do injetor mostrou ser importante provavelmente por impedir a decomposição e/ou retenção da 3-NBzt na parede de vidro do *liner*. A 3-NBzt foi analisada por GC-MS com modo de detecção SIM, alcançando um limite de detecção de 0,50 ng $\mu$ L<sup>-1</sup>.

Após a análise do padrão, amostras coletadas em São Paulo (período “São Paulo 5”) foram estudadas para detectar a possível presença da 3-NBzt no material particulado atmosférico.

Sabendo-se que a 3-NBzt está presente na atmosfera em concentrações muito baixas, na ordem de 0,01 ngm<sup>-3</sup> <sup>26</sup>, as frações foram ressuspensas na menor quantidade possível de solvente para alcançar o limite de detecção. Para garantir a sensibilidade, após cada injeção da amostra o *liner* foi sempre substituído por um outro *liner* limpo e silanizado. Apesar das medidas tomadas, a 3-NBzt não foi detectada em nenhuma das amostras.

A determinação dos oxi-HPA no material particulado atmosférico tem sido reportada em alguns trabalhos. König, J. et al. (1983)<sup>33</sup> identificou e quantificou oxi-HPA por GC-MS. Trabalhos mais recentes têm apontado métodos analíticos mais sensíveis para a detecção da 3-NBzt. Técnicas tais como, LC-GC-MS *on-column* <sup>84</sup>, GC-MS para identificação e GC-NPD para quantificação <sup>26</sup>, GC-MS-MS<sup>77</sup>, HPLC-FLU <sup>62</sup>, cromatografia bidimensional (GCxGC-FID e GCxGC-QMS)<sup>22</sup> e GC-MS com injeção *cool on-column* <sup>63</sup>.

#### **5.4. Variação sazonal dos nitro-HPA em São Paulo**

Concentrações de 1-NPir, 3-NFlt e HPA totais no material particulado atmosférico coletado em São Paulo (período “São Paulo 1”) foram medidas ao longo do ano de 2001/2002 (Tabela 9). Um aumento significativo dos níveis de nitro-HPA pode ser observado nos dias de inverno, evidenciando nitidamente uma variação sazonal (Figura 32). Essa tendência foi marcante, na ordem de cinco

vezes maior, para o 3-NFlt. Os dois nitro-HPA medidos apresentaram uma correlação alta com os HPA Totais (1-Npir  $r=0,90$  e 3-Nflt  $r=0,87$ ) sugerindo que ambas as classes de compostos sejam provenientes de fontes similares ou idênticas.

Tabela 9. Concentração de nitro-HPA, HPA Totais e material particulado coletados no período “São Paulo 1”.

composto	Concentração, $\text{ngm}^{-3}$	
	Varição	média
3-NFlt	nd - 0,31	0,063
1-Npir	nd - 0,051	0,0099
PM <sub>10</sub>	0,006 – 0,19	0,034
HPA totais	0,080 - 6,6	1,2

nd = não detectado

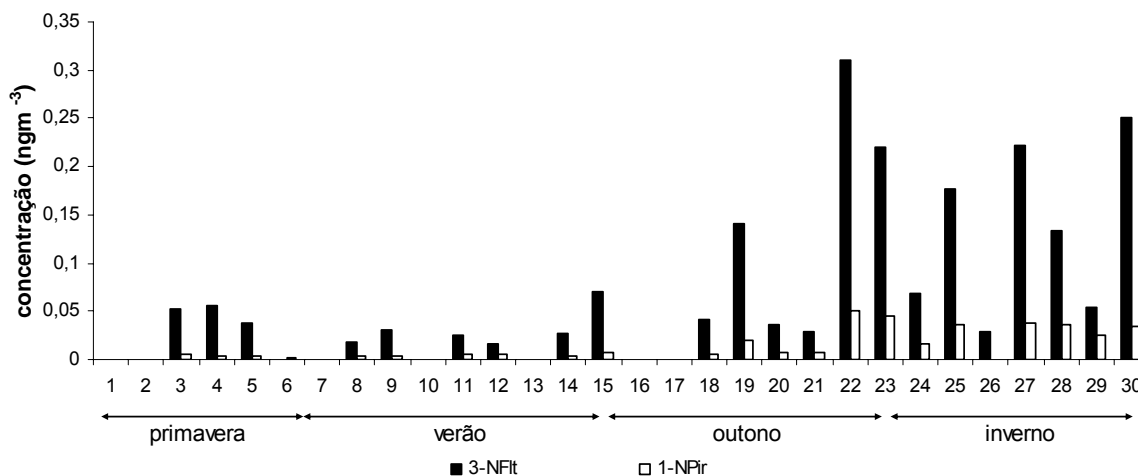


Figura 32. Variação sazonal das concentrações de 3-NFlt e 1NPir ( $\text{ngm}^3$ ).

Apesar de ser observado um aumento nas concentrações dos nitro-HPA no inverno, o mesmo não ocorreu com as concentrações de material particulado, PM<sub>10</sub>. As razões entre nitro-HPA e PM<sub>10</sub> apresentadas na Figura 33 confirmam as correlações baixas entre nitro-HPA e PM<sub>10</sub> (1-NPir  $r = 0,24$  e 3-NFlt  $r = 0,34$ ).

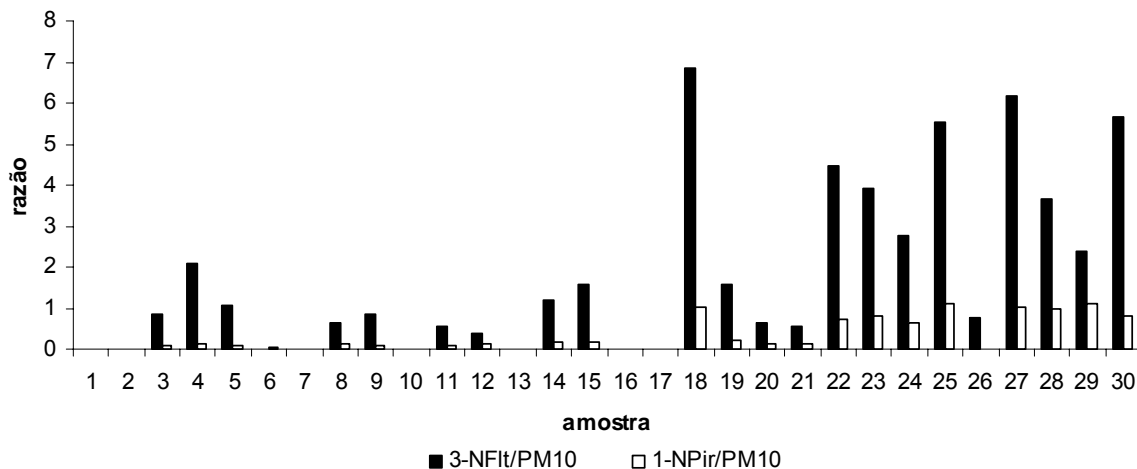


Figura 33. Razão 3-NFIt/PM<sub>10</sub> e 1-NPir/PM<sub>10</sub> nas amostras de São Paulo(período “São Paulo 1”).

Comparando-se todas as medidas de nitro-HPA feitas nos anos de 2001 a 2004, observa-se que os perfis são bastante semelhantes, exceto em 2003 (período “São Paulo 4”) (Figura 34).

Os níveis de nitro-HPA nos dias de inverno de 2003 foram mais altos provavelmente devido a períodos de estiagem e condições meteorológicas favoráveis à estagnação de poluentes na atmosfera.

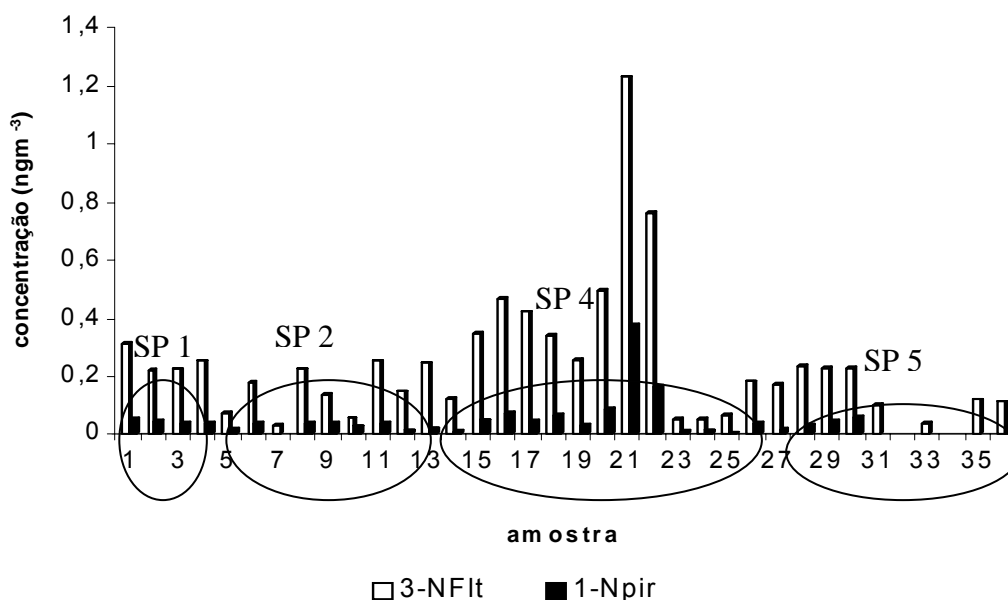


Figura 34. Concentração de nitro-HPA no sítio São Paulo nos invernos de 2001 (“SP 1), 2002 (“SP 2”), 2003 (“SP 4”) e 2004 (“SP 5”).

### **5.5. Mutagenicidade dos extratos orgânicos provenientes do material particulado**

Com o intuito de relacionar os nitro-HPA e os oxi-HPA no material particulado atmosférico com a atividade mutagênica das respectivas frações e do extrato bruto (sem fracionamento), testes biológicos foram aplicados nesses extratos e nas suas respectivas frações.

O estudo foi restrito a determinadas amostras representativas de regiões impactadas e não-impactadas pela queima da palha da cana-de-açúcar. Um número pequeno de amostras foi escolhido devido ao alto custo dos testes biológicos.

### 5.5.1. Regiões impactadas e não impactadas pela queima da cana-de-açúcar, inverno de 2003.

Em amostras do material particulado coletadas em São Paulo, Araraquara e Piracicaba, foram aplicados testes de mutagenicidade com linhagens de *Salmonella Typhmuri* (TA98, YG1041 e YG1042) no extrato bruto e nas frações contendo as classes de HPA, nitro-HPA e oxi-HPA (Tabela 10). Nesse estudo foram empregadas as amostras 8 de São Paulo, 6 e 13 de Araraquara e 9 e 15 de Piracicaba (períodos “São Paulo 4”, “Araraquara 3” e “Piracicaba 1”).

Na maioria das frações de HPA (93%) não foi detectada atividade mutagênica em nenhuma dose testada nas linhagens utilizadas, nem mesmo com a YG1042 e adição de S9, que seria uma condição mais específica para a detecção de hidrocarbonetos não substituídos como o benzo(a)pireno, o HPA de maior atividade mutagênica (TA98 + S9 = 162 rev  $\mu\text{g}^{-1}$ )<sup>113</sup>.

Sabe-se que a presença de compostos que contém um ou mais grupos -NO<sub>2</sub> e/ou grupamentos capazes de serem acetilados, como -OH, metabolizados preferencialmente pelas nitroredutases e/ou O-acetiltransferase, é confirmada através de testes com a linhagem YG1041. Como os resultados obtidos com essa linhagem mostraram valores mais altos do que com a linhagem TA98, pode-se sugerir a presença de nitro-HPA e/ou oxi-HPA na fração nitro-HPA.

Tabela 10. Mutagenicidade ( $\text{rev}\mu\text{g}^{-1}$ ) do extrato bruto e das frações HPA, nitro-HPA e oxi-HPA (linhagens de *Salmonella Typhmuri* TA98, YG1041 e YG1042)

Amostra	Fração HPA*				Fração nitro-HPA						Fração oxi-HPA						Extrato bruto					
	TA98		YG1041		TA98		YG1041		YG1042		TA98		YG1041		YG1042		TA98		YG1041		YG1042	
	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9
8 (SP)	-	-	-	-	0,4	-	31	4,8	0,22	-	0,7	-	20	15	0,30	-	1,0	0,22	> 50	40	0,40	0,5
6 (Ara)	-	-	1,6	1,5	0,28	-	21	2,3	-	-	0,55	0,12	20	5,4	-	-	1,21	0,22	50	6,8	0,1	-
13 (Ara)	-	-	-	-	0,28	-	37	4,8	-	-	1,3	-	47	16	-	-	2,7	0,48	81	35	0,91	-
9 (Pira)	-	-	-	-	-	-	5,4	0,48	-	-	0,3	-	5,6	3,5	0,15	-	0,42	0,11	27,9	4,6	0,08	-
15 (Pira)	-	-	-	-	0,91	-	31	3,8	2,2	-	1,3	0,15	52	21	0,65	0,24	1,5	-	88	15	1,3	0,60

- não detectado; > acima da dose testada.

\* YG1042 (-S9 e +S9) = não detectado.

A mutagenicidade encontrada nos extratos brutos e nas suas respectivas frações medida com a linhagem YG1041 (-S9), condição mais específica para nitro- e oxi-HPA, está apresentada na Figura 35. A somatória da mutagenicidade das frações nitro- e oxi-HPA é aproximadamente igual à mutagenicidade encontrada no extrato bruto, mostrando que provavelmente não existe um efeito sinérgico entre os compostos presentes nos extratos.

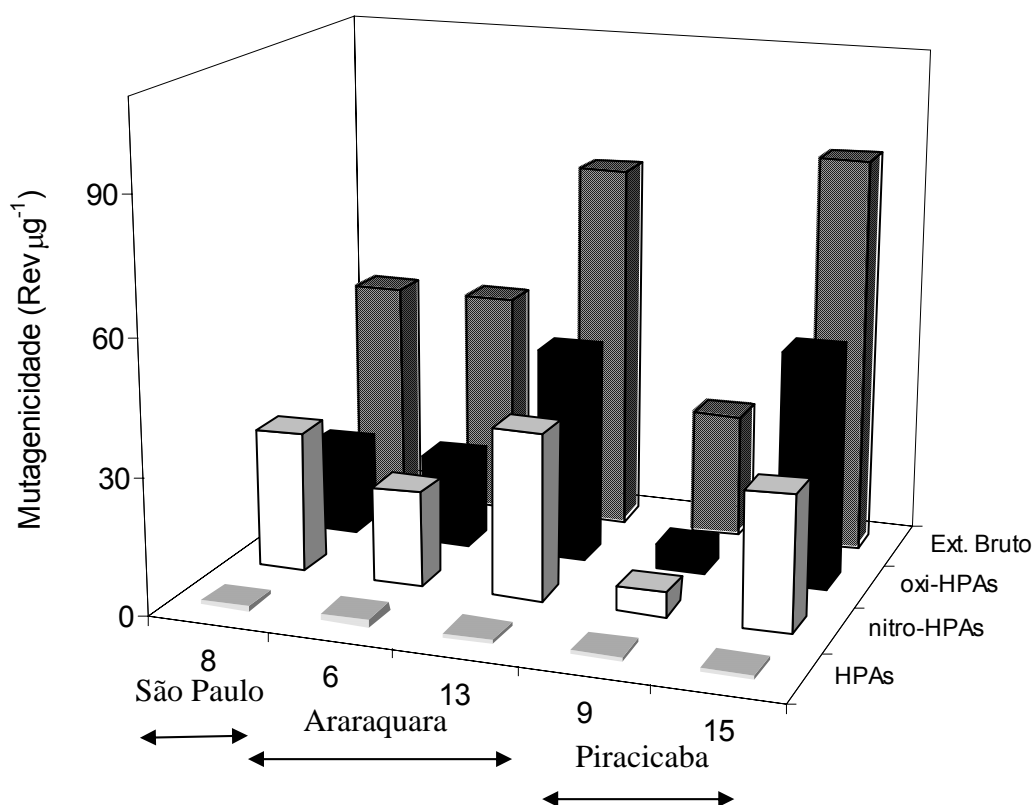


Figura 35. Mutagenicidade das frações e do extrato bruto em amostras de São Paulo, Araraquara e Piracicaba (linhagem YG1041 -S9).

Avaliando-se a mutagenicidade por m<sup>3</sup> de ar, observou-se que os extratos brutos e as frações nitro- e oxi-HPA de Araraquara e Piracicaba apresentaram mutagenicidade maior do que São Paulo (Tabela 11).

Tabela 11. Mutagenicidade (rev m<sup>-3</sup>) do extrato bruto e das frações HPA, nitro-HPA e oxi-HPA (linhagens de *Salmonella Typhmurium* TA98, YG1041 e YG1042)

Amostra	Fração HPA*		Fração nitro-HPA						Fração oxi-HPA						Extrato bruto					
	YG1041		TA98		YG1041		YG1042		TA98		YG1041		YG1042		TA98		YG1041		YG1042	
	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9
8 (SP)	-	-	35	-	2700	420	19	-	63	-	1800	1300	27	-	88	19	>4500	3500	35	44
6 (Ara)	230	22	40	-	3000	330	-	-	79	17	2900	780	-	-	170	32	7200	980	14	-
13 (Ara)	-	-	33	-	4400	570	-	-	155	-	5600	1900	-	-	321	57	9600	4200	-	-
9 (Pira)	-	-	-	-	705	63	-	-	39	-	720	460	20	-	55	14	3600	600	10	-
15 (Pira)	-	-	131	-	4500	550	320	-	188	22	7500	3100	92	35	220	-	12800	2200	188	87

nr não realizado; - não detectado; > acima da dose testada.

\* TA 98 (-S9 e +S9) = não detectado

\* YG1042 (-S9 e +S9) = não detectado



Comparando os resultados de mutagenicidade empregando a linhagem YG1041 com e sem adição do sistema enzimático (S9), pode-se observar que a mutagenicidade diminuiu consideravelmente, quando da adição de S9 (Figura 36). Este fato indica uma predominância de mutágenos diretos nas frações de nitro-HPA.

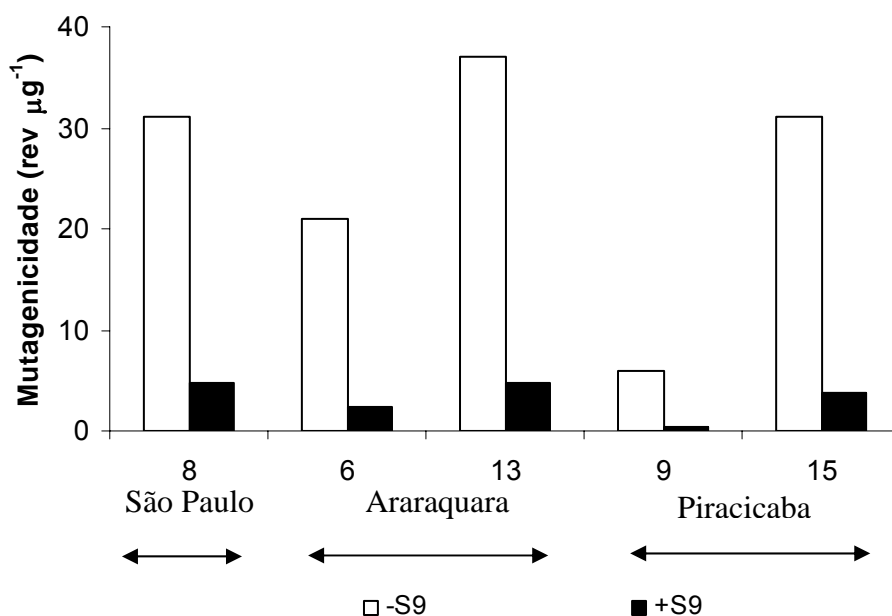


Figura 36. Mutagenicidade da fração nitro-HPA nas amostras de São Paulo, Araraquara e Piracicaba (linhagem YG1041 +S9 e -S9).

Comparando os dados das análises químicas das frações nitro-HPA estudadas (item 5.1.2) com os valores de mutagenicidade nas amostras 8 (SP), 6 e 13 (Ara) e 9 e 15 (Pira), verifica-se que os nitro-HPA estudados não foram os responsáveis pela mutagenicidade das frações, indicando que outros compostos mutagênicos devem estar presentes nessas amostras.

Assim como na fração nitro-HPA, a fração oxi-HPA apresentou resposta mais alta para a linhagem YG1041 do que para a TA98, indicando uma predominância de hidrocarbonetos que contém grupos funcionais, tais como -NO<sub>2</sub> e/ou -OH. Nessas frações oxi-HPA também houve uma diminuição da resposta mutagênica após a adição de S9, porém em intensidade menor do que nas frações nitro-HPA (Figura 37). Comparando a mutagenicidade da fração oxi-HPA e os níveis de oxi-HPA, avaliação semi-quantitativa (item 5.3),

observa-se que os oxi-HPA identificados não justificam a mutagenicidade das frações oxi-HPA.

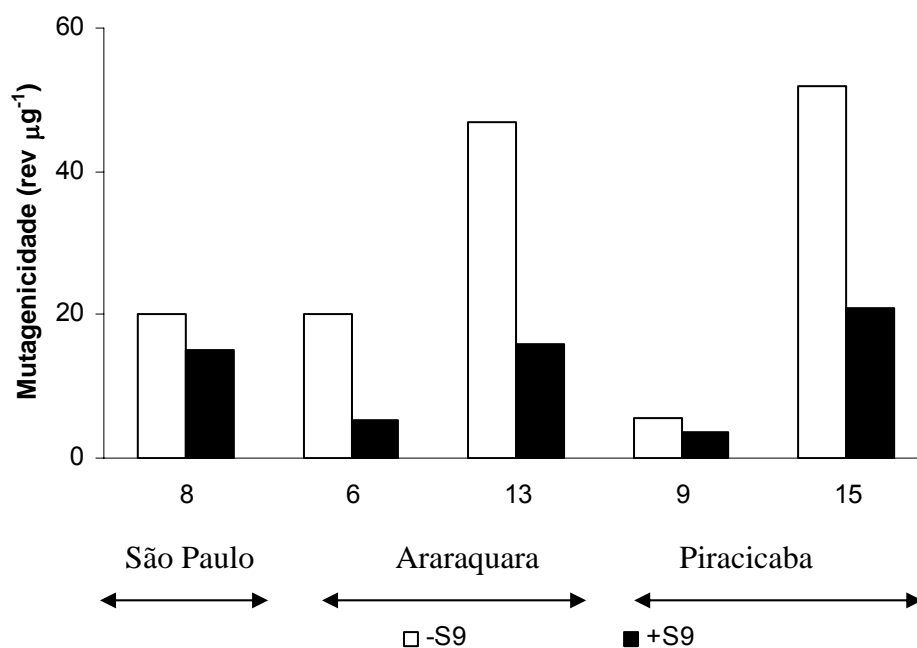


Figura 37. Mutagenicidade da fração oxi-HPA em amostras de São Paulo, Araraquara e Piracicaba (linhagem YG1041 +S9 e -S9).

A massa e a mutagenicidade encontrada nos extratos brutos e nas frações oxi-HPA estão apresentadas nas Figuras 38 e 39, respectivamente. A presença de compostos mutagênicos muito potentes pode explicar a mutagenicidade alta das frações com valores baixos de massa. A massa das frações nitro-HPA não foram determinadas por problemas experimentais.

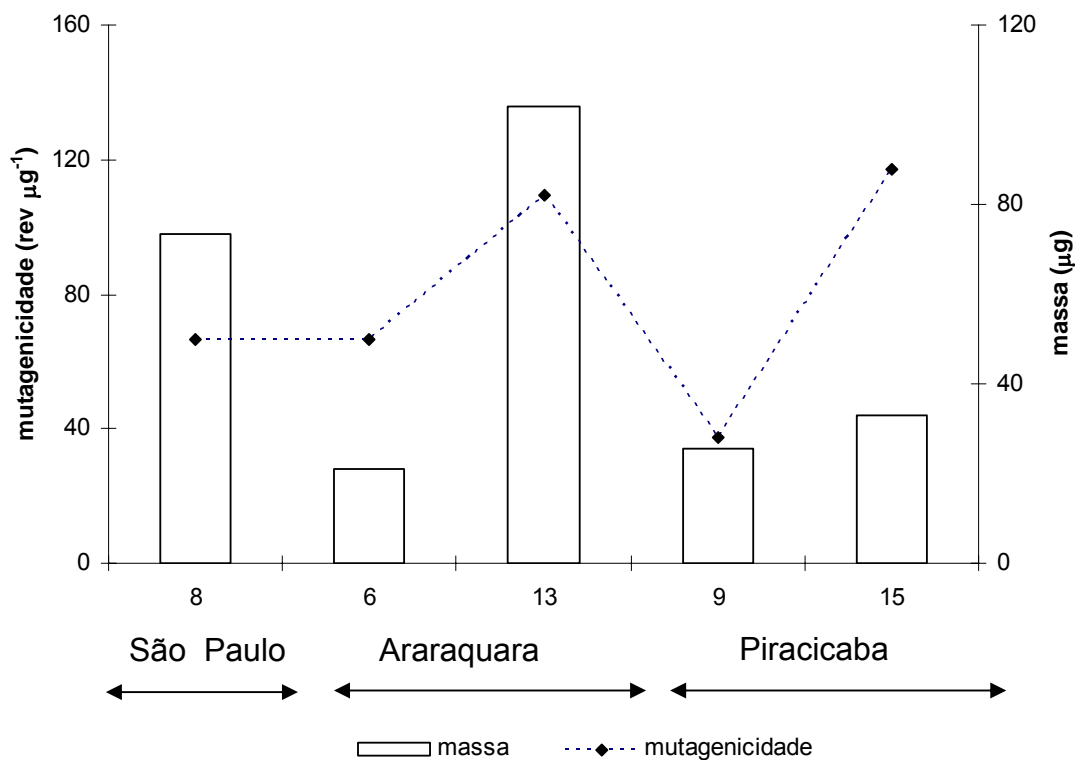


Figura 38. Mutagenicidade vs massa do extrato bruto das amostras de São Paulo, Araraquara e Piracicaba.

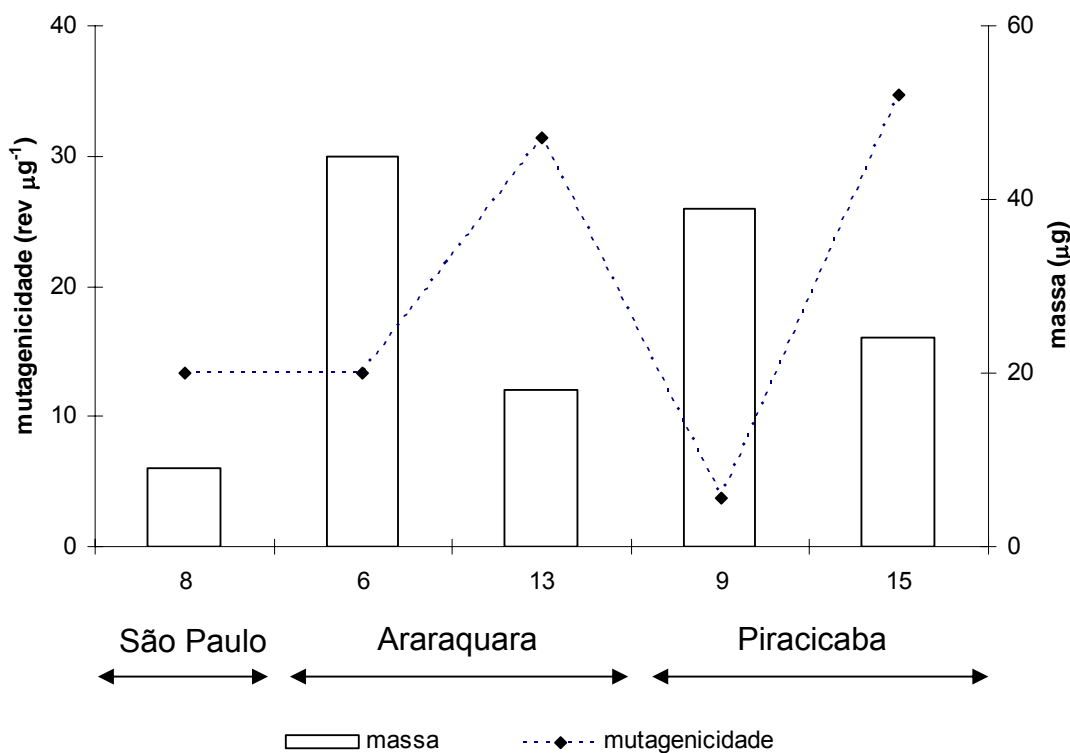


Figura 39. Mutagenicidade vs massa da fração oxi-HPA das amostras de São Paulo, Araraquara e Piracicaba.

5.5.2. Região não-impactada pela queima da palha da cana-de-açúcar, inverno 2004.

Os resultados da mutagenicidade (rev  $\mu\text{g}^{-1}$ ) das frações nitro-HPA e oxi-HPA dos extratos do material particulado atmosférico de São Paulo com as linhagens TA98 e YG1041 (+S9 e -S9) estão apresentados na Tabela 12. Neste estudo foram empregadas as amostras 1, 2, 4, 8 e 9 (período “São Paulo 5”).

Tabela 12. Mutagenicidade (rev  $\mu\text{g}^{-1}$ ) das frações nitro-HPA e oxi-HPA (linhagens de *Salmonella Typhmuri* TA98, YG1041 e YG1042)

Amostra	Nitro-HPA				Oxi-HPA			
	TA98		YG1041		TA98		YG1041	
	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9
1	2,4	1,1	99	14	11	2	340	27
2	21	9,6	880	210	28	7,6	330	130
4	10	5,6	350	110	26	5,4	370	61
8	10	2,4	180	62	3,9	1,4	59	14
9	4,5	1,5	180	23	11	2,5	160	32
Média	9,6	4,0	338	84	16	3,8	252	53
Desvio padrão	7,2	3,6	104,7	80,1	10,5	2,6	135,5	46,4

Dentre as amostras estudadas tanto a fração nitro- como a fração oxi-HPA da amostra 2 apresentaram resultados mais altos de mutagenicidade em todos os testes realizados. Apesar da mutagenicidade alta, a massa da fração nitro-HPA foi muito baixa. Comparando-se a mutagenicidade média das frações nitro-HPA com a linhagem YG1041 sem adição de S9 (338 rev  $\mu\text{g}^{-1}$ ) e com adição de S9 (84 rev  $\mu\text{g}^{-1}$ ), observa-se que a mutagenicidade com a adição de

S9 diminuiu consideravelmente evidenciando a presença de nitro-compostos nessas frações.

A variação da mutagenicidade destas amostras, com a linhagem YG1041 –S9, está apresentada na Figura 40. Comparando a mutagenicidade das frações com os níveis dos nitro-HPA estudados (item 5.4), observa-se que a mutagenicidade não pode ser atribuída apenas com a presença de 1-NPir e 3-NFit, indicando que outros compostos mutagênicos devem estar presentes nas frações nitro-HPA.

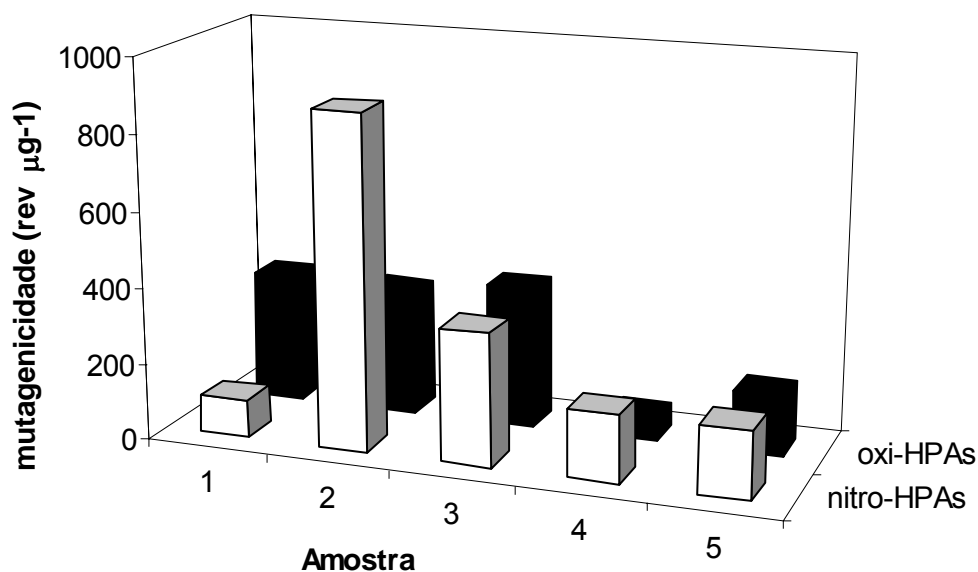


Figura 40. Mutagenicidade das frações nitro- e oxi-HPA nas amostras de São Paulo, linhagem YG1041 –S9.

Para verificar a contribuição do 1-NPir na mutagenicidade da fração nitro-HPA, a mutagenicidade do padrão de 1-NPir foi determinada com a linhagem YG1041 –S9 ( $6900 \text{ rev ng}^{-1}$ ) e +S9 ( $234 \text{ rev ng}^{-1}$ ). Na Figura 41 está apresentada a contribuição estimada do 1-NPir na fração nitro-HPA, produto obtido entre o valor da mutagenicidade e o valor da concentração de 1-NPir encontrada nas frações de nitro-HPA.

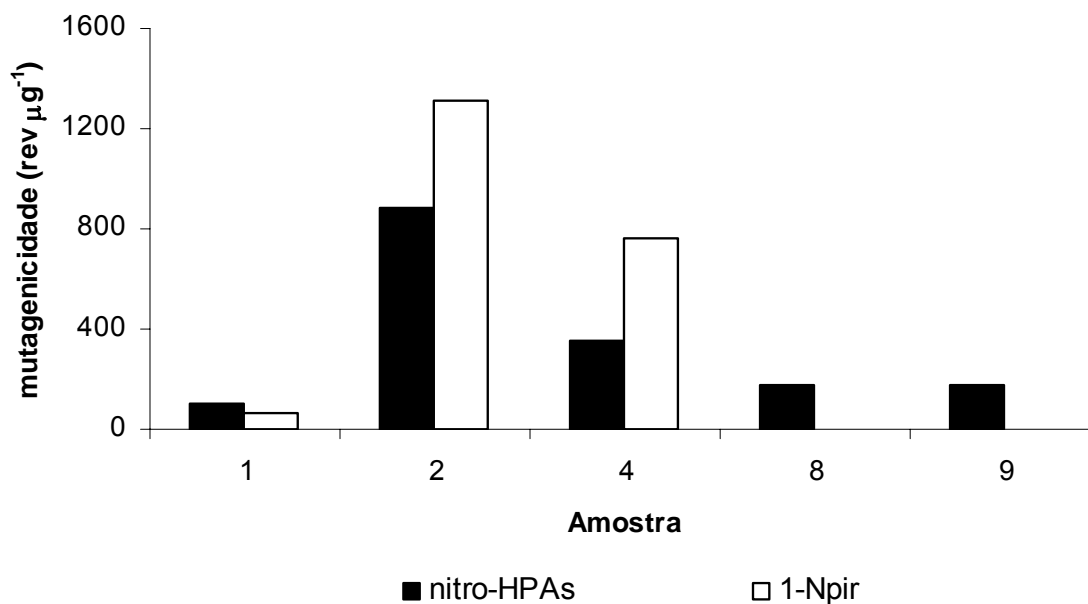


Figura 41. Contribuição estimada do 1-NPir na mutagenicidade da fração nitro-HPAs (YG1041 -S9).

Comparando-se a mutagenicidade estimada do 1-NPir com a mutagenicidade da fração nitro-HPA, observa-se que o 1-NPir pode ser responsável por grande parte da mutagenicidade nas amostras 1, 2 e 4. Por outro lado, nas amostras 8 e 9, outros compostos mutagênicos são responsáveis pela mutagenicidade, nas quais não foram detectados o 1-NPir,.

Avaliando a mutagenicidade do 1-NPir com a linhagem YG1041 +S9 (Figura 42), observa-se que o 1-NPir não contribui significativamente com a mutagenicidade da fração de nitro-HPA. Outros compostos mutagênicos, com polaridades semelhantes à dos compostos presentes na fração nitro-HPA, devem estar presentes, tais como dinitro-pirenos e aminas aromáticas.

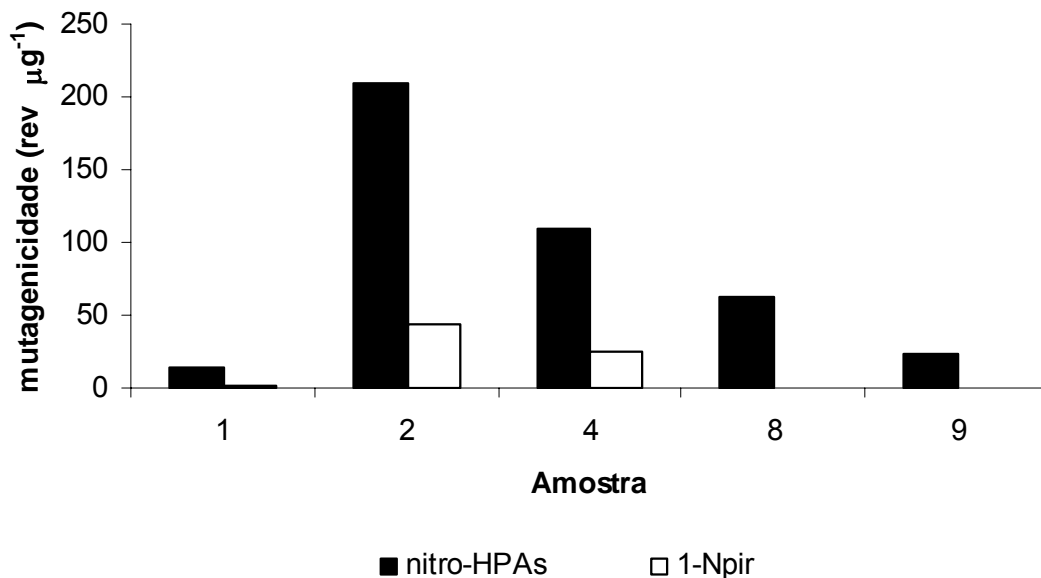


Figura 42. Contribuição do 1-NPir na mutagenicidade da fração nitro-HPA (YG1041 +S9).

Na Figura 43 estão apresentadas as massas das frações nitro-HPA e suas respectivas mutagenicidades. A massa não apresenta uma relação com a mutagenicidade.

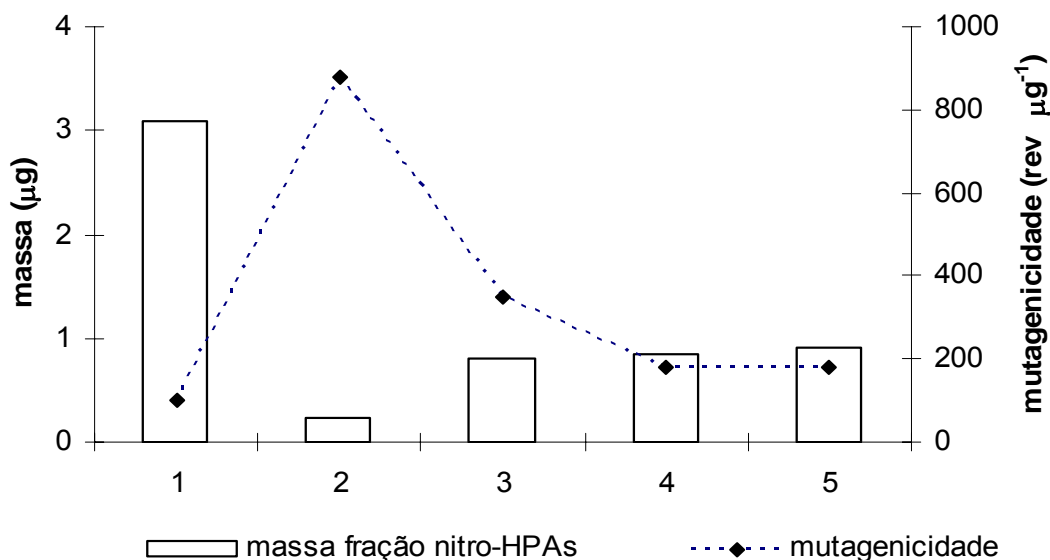


Figura 43. Massa vs mutagenicidade das frações nitro-HPA, linhagem YG1041 -S9.

A mutagenicidade das frações oxi-HPA apresentaram respostas similares às obtidas com as frações nitro-HPA quando submetidas à linhagem YG1041 na presença e na ausência de S9 (Figura 44). Como já mencionado, a diminuição da mutagenicidade na presença de S9 caracteriza a presença de compostos mutagênicos diretos, como os nitro e oxi-HPA, confirmando a presença dos mesmos nessas frações.

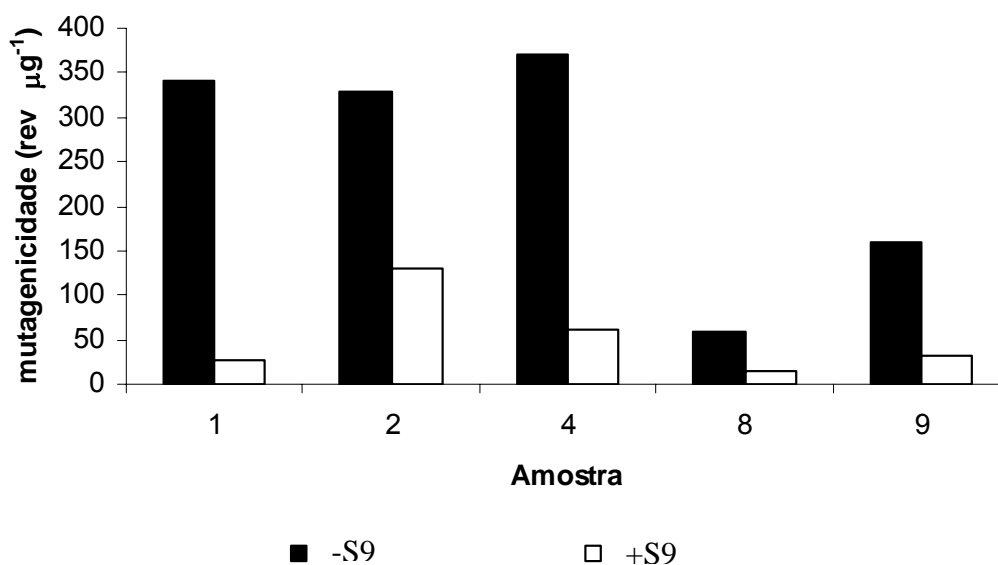


Figura 44. Mutagenicidade das frações oxi-HPA com a linhagem YG1041 na presença (+) e na ausência (-) de S9.

Através da Figura 45 é possível observar que não existe uma relação entre a massa e a mutagenicidade encontrada nas frações oxi-HPA. A presença de compostos mutagênicos muito potentes pode explicar a mutagenicidade alta das frações com valores baixos de massa.



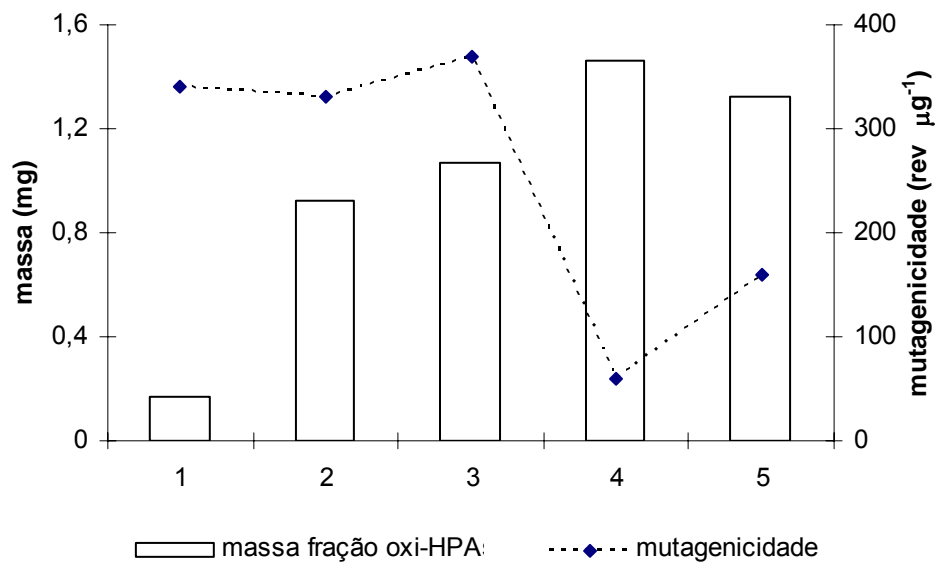


Figura 45. Massa vs mutagenicidade das frações oxi-HPA, linhagem YG1041 – S9.

## 6. Conclusões

Os métodos de amostragem, extração, fracionamento e análise, para determinação de nitro- e oxi-HPA no material particulado atmosférico previamente reportados na literatura, foram empregados para as medições químicas no presente trabalho. A avaliação do desempenho analítico foi feita através dos parâmetros tais como recuperação, limite de detecção, limite de quantificação e índice de linearidade da curva analítica.

Os níveis dos nitro-HPA detectados (concentração máxima =  $0,86 \text{ ngm}^{-3}$ ) foram similares aos níveis reportados na literatura para diferentes cidades do mundo e o 3-NFlt apresentou níveis mais altos do que o 1-NPir em todas as amostras. Dentre os sítios estudados, São Paulo apresentou, em geral, níveis mais altos do que Araraquara, Piracicaba e Paulínia, apesar das concentrações altas de material particulado encontradas nesses três últimos. Em todos os sítios estudados houve um aumento nos níveis dos nitro-HPA no inverno, e não foi possível verificar se as emissões provenientes da queima da palha da cana-de-açúcar contribuem para os níveis desses poluentes.

Na cidade de São Paulo, sítio mais estudado, foi observada uma variação sazonal evidenciada pelo aumento dos nitro-HPA no inverno de 2002. Níveis similares de nitro-HPA foram observados nos invernos de 2001 a 2004, exceto em 2003, onde os níveis foram mais altos devido provavelmente ao período longo de estiagem e às condições meteorológicas desfavoráveis a dispersão dos poluentes.

Relacionando-se os níveis dos nitro-HPA com as trajetórias das massas de ar verificou-se um possível transporte de poluentes de uma região para outra em um único caso, de um total de 15.

Dentre os oxi-HPA identificados (5H-fenantro(4,5-bcd)pirano-5-ona, 1-ácido fenantrenocarboxílico, 4H-ciclopenta(def)criseno-4-ona, 9,10-antracenodiona e benzantrona) a 9,10-antracenodiona e a benzantrona são comprovadamente mutagênicos. A benzantrona foi a mais freqüentemente encontrada nas amostras. Os níveis mais altos de oxi-HPA foram encontrados nas amostras de Araraquara e Piracicaba.

As mutagenicidades das frações nitro- e oxi-HPA são as principais responsáveis pela mutagenicidade do extrato bruto, uma vez que a mutagenicidade das frações HPA praticamente não contribuiu para a mutagenicidade total.

Apesar do presente estudo obter dados importantes sobre os derivados de HPA na atmosfera de regiões impactadas e não impactadas pela queima da palha da cana-de-açúcar, informações adicionais certamente são ainda necessárias. Investigações futuras para avaliar o transporte de poluentes poderão ser feitas empregando modelos matemáticos computacionais. Além disso, estudos analíticos para melhor compreensão da composição química das frações nitro- e oxi-HPA provenientes do material particulado atmosférico deverão ser feitas empregando técnicas cromatográficas mais sensíveis e seletivas como a cromatografia bidimensional (GCxGC). Nesse sentido, a identificação e quantificação de compostos mutagênicos encontrados em níveis muito baixos, como a 3-nitrobenzantrona, a qual não foi detectada neste trabalho, poderá ser feita.

## **ANEXOS**

Anexo A- Dados referentes a análises químicas

Tabela 1A: Concentração de 3-NFlt, 1-NPir, HPA totais, Flt, Pir e material particulado (período “São Paulo 1”).

Amostra	Concentração, ngm <sup>-3</sup>					
	3-NFlt	1-NPir	Flt	Pir	HPA totais	PM <sub>10</sub> *
21/11/01	0,053	0,0048	0,015	0,031	0,74	62,0
29/11/01	0,057	0,0037	0,012	0,026	0,30	27,2
12/12/01	0,038	0,0031	0,0073	0,018	0,13	36,7
18/12/01	<LD	0,0016	0,015	0,041	0,34	41,5
19/12/01	<LD	<LD	0,0039	0,012	0,08	48,1
03/01/02	0,018	0,0031	0,012	0,026	0,19	28,7
10/01/02	0,031	0,0029	0,0075	0,017	0,13	35,9
17/01/02	<LD	<LD	0,015	0,028	0,20	20,4
24/01/02	0,024	0,0048	0,024	0,059	0,57	45,3
31/01/02	0,016	0,0053	0,011	0,035	0,25	39,6
06/02/02	-	-	0,0095	0,031	0,85	35,7
19/02/02	0,028	0,0039	0,016	0,037	0,35	23,5
13/03/02	0,070	0,0068	0,014	0,038	0,32	44,3
01/04/02	-	-	0,017	0,039	0,52	49,9
09/04/02	<LD	<LD	0,00088	0,0020	0,97	191
18/04/02	0,041	0,0061	0,0097	0,039	0,30	6,00
23/04/02	0,14	0,020	0,075	0,18	2,5	89,9
02/05/02	0,036	0,0077	0,017	0,041	0,43	58,6
09/05/02	0,030	0,0067	0,019	0,045	0,56	54,9
28/05/02	0,31	0,051	0,10	0,25	2,5	69,5
04/06/02	0,22	0,045	0,090	0,24	3,4	56,2
08/08/02	0,22	0,037	0,019	0,11	1,9	58,5
11/08/02	0,25	0,035	0,17	0,20	6,6	71,9

- não analisado; < LD abaixo do limite de detecção; \* PM<sub>10</sub> em µg m<sup>-3</sup>.

Tabela 2A: Concentração de gases atmosféricos (período “São Paulo 2”).

Amostra	Concentração, ppb				
	NO	NO <sub>x</sub>	NO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	CO*
05/08/02	11,7	26,7	15	23,7	0,737
06/08/02	32,6	52,2	19,6	18,2	1,51
07/08/02	33,4	56,0	22,6	32,4	1,87
08/08/02	27,8	49,6	21,8	28,2	1,52
09/08/02	18,2	33,8	15,5	24,6	1,40
10/08/02	0,940	11,1	10,1	21,9	1,22
11/08/02	26,6	39,1	12,4	31,4	2,59

\*CO = ppm

Tabela 3A: Concentração de 3-NFit, 1-NPir e material particulado nos três sítios de amostragem (inverno de 2002).

Amostra	Concentração, ngm <sup>-3</sup>								
	São Paulo 2			Paulinia 1			Araraquara 1		
	3-NFit	1-NPir	PM <sub>10</sub> *	3-NFit	1-NPir	TSP*	3-NFit	1-NPir	PM <sub>10</sub> *
05/08/02	0,069	0,0156	39,00	0,12	0,0361	145,3	-	-	-
06/08/02	0,18	0,0354	51,50	0,10	0,0373	97,80	-	-	-
07/08/02	0,029	-	61,80	0,062	0,0299	91,60	0,061	0,0099	78,80
08/08/02	0,22	0,0375	58,50	0,12	0,0216	132,1	0,053	0,011	76,31
09/08/02	0,13	0,0364	59,50	0,040	0,0076	186,7	0,18	0,023	78,51
10/08/02	0,054	0,0254	36,50	0,019	0,0054	84,50	0,17	0,026	108,5
11/08/02	0,25	0,0350	71,90	0,052	0,0077	180,0	0,17	0,026	115,3

- não analisado; \*PM<sub>10</sub> e TSP= μgm<sup>-3</sup>

Tabela 4A: Concentração de 1-NPir, 3-NFit e material particulado (período “Piracicaba 1”).

Amostra	Concentração, ngm-3		
	3-NFit	1-NPir	TSP*
15/07/03	0,180	0,0314	77,98
16/07/03	0,403	0,0331	86,16
17/07/03	0,306	0,0207	83,58
18/07/03	0,119	0,0109	96,03
19/07/03	0,201	0,0140	85,70
20/07/03	0,114	0,0168	99,53
21/07/03	0,00986	0,0000	112,5
22/07/03	0,194	0,0375	142,9
23/07/03	0,188	0,0300	130,6
24/07/03	0,0457	0,00349	111,0
25/07/03	0,809	0,0406	110,5
26/07/03	0,245	0,0197	122,7
27/07/03	-	-	-
28/07/03	0,0916	0,0916	106,4
29/07/03	0,271	0,0263	143,8

- Não analisado; \* TSP=  $\mu\text{gm}^{-3}$

Tabela 5A: Concentração de 1-NPir, 3-NFlt e material particulado (período “Araraquara 3”).

Amostra	Concentração, ngm <sup>-3</sup>		
	3-NFlt	1-NPir	PM <sub>10</sub> *
15/07/03	0,0721	0,00403	50,46
16/07/03	0,612	0,0564	66,72
17/07/03	0,226	0,00663	58,60
18/07/03	0,138	0,0154	60,29
19/07/03	0,255	0,0176	67,63
20/07/03	0,752	0,0307	143,8
21/07/03	0,164	0,0146	76,21
22/07/03	0,249	0,00681	65,18
23/07/03	0,222	0,00728	50,30
24/07/03	0,0795	0,00967	75,45
25/07/03	0,200	0,0172	62,04
26/07/03	0,863	0,101	78,51
27/07/03	0,425	0,0182	118,6
28/07/03	0,196	0,0186	81,98
29/07/03	0,0501	0,0163	76,20

- não analisado; PM<sub>10</sub> = µgm<sup>-3</sup>



Tabela 6A: Concentração de 1-NPir, 3-NFlt e material particulado (período “São Paulo 4”).

Amostra	Concentração, ngm <sup>-3</sup>		
	3-NFlt	1-NPir	PM <sub>10</sub> *
15/07/03	0,145	0,0103	49,73
16/07/03	0,243	0,0187	39,74
17/07/03	0,121	0,0100	35,97
18/07/03	0,346	0,0466	98,91
19/07/03	0,462	0,0692	96,69
20/07/03	0,419	0,0403	68,04
21/07/03	0,340	0,0639	99,07
22/07/03	0,256	0,0283	88,12
23/07/03	0,491	0,0867	115,8
24/07/03	1,23	0,375	108,4
25/07/03	0,757	0,162	79,15
26/07/03	0,0496	0,00889	47,44
27/07/03	0,0488	0,0113	30,88
28/07/03	0,0619	0,0000	31,76
29/07/03	0,180	0,0353	35,77

- não analisado; PM<sub>10</sub> = μgm<sup>-3</sup>

Tabela 7A: Concentração dos gases atmosféricos (período “São Paulo 4”).

Amostra	Concentração, ppb				
	CO	NO	O <sub>3</sub>	NO <sub>x</sub>	NO <sub>2</sub>
15/07/03	904,3	18,5	7,4	28,8	10,4
16/07/03	545,6	8,2	17,8	17,8	9,6
17/07/03	599,2	5,8	9,5	56,7	51,0
18/07/03	2578,4	61,5	10,3	61,5	nd
19/07/03	2367,6	43,9	15,7	50,7	6,9
20/07/03	1528,3	19,4	20,8	30,4	11,0
21/07/03	2232,4	59,2	13,8	66,8	7,6
22/07/03	1154,0	12,8	17,4	26,1	13,3
23/07/03	2296,1	64,7	15,0	75,1	10,3
24/07/03	2256,1	57,3	14,4	68,5	11,2
25/07/03	1141,6	16,8	15,0	31,9	15,0
26/07/03	581,7	Nd	30,4	7,2	7,3
27/07/03	552,5	Nd	19,2	6,7	6,8
28/07/03	680,1	2,9	13,3	12,0	9,1
29/07/03	1212,4	12,5	11,9	25,6	13,1

Nd = não detectado

Tabela 8A: Concentração de 1-NPir, 3-NFlt e PM<sub>10</sub> (período “São Paulo 5”).

Amostra	Concentração, ngm <sup>-3</sup>		
	3-NFlt	1-NPir	PM <sub>10</sub> *
03/08/04	0,170	0,016	0,136
04/08/04	0,230	0,029	0,0647
05/08/04	0,227	0,045	0,0955
06/08/04	0,228	0,054	0,0733
07/08/04	0,100	<LD	0,0464
08/08/04	<LD	<LD	0,0321
09/08/04	0,0360	<LD	0,0262
10/08/04	<LD	<LD	0,0469
11/08/04	0,116	<LD	0,0557
12/08/04	0,110	0,018	0,0356

\* PM<sub>10</sub> (mgm<sup>-3</sup>); <LD = abaixo do limite de detecção

Tabela 9A Massa das frações HPA, nitro-HPA e oxi-HPA.

Amostra	massa das frações*, mg		
	HPA	nitro-HPA	oxi-HPA
03/08/04	1,220	3,090	1,680
04/08/04	0,155	0,245	0,920
05/08/04	0,210	0,315	1,030
06/08/04	0,545	0,810	1,070
07/08/04	0,245	0,170	0,750
08/08/04	0,290	0,285	1,080
09/08/04	0,620	0,845	0,935
10/08/04	0,710	0,850	1,460
11/08/04	1,285	0,915	1,320
12/08/04	0,745	0,730	1,540

\*n = 2

## Anexo B- Dados meteorológicos

Tabela 1B: Dados meteorológicos (período “São Paulo 2”).

amostra	t. (°C)	u. r. (%)	v (km/h)	prec. (mm)
5/08/02	21,7	64,5	1,7	0
6/08/02	21,6	69,5	0,8	0,03
7/08/02	22,7	62,4	0,5	0,004
8/08/02	23,9	56,6	0,9	0,004
9/08/02	23,7	50,1	2,2	0
10/08/02	18,3	66,6	2,3	0
11/08/02	21,5	62	0,8	0

Fonte: IAG - USP – SP; t = temperatura; u. r. = umidade relativa; v = velocidade do vento; prec. = precipitação

Tabela 2B Dados meteorológicos (período “Piracicaba 1”).

amostra	rad. (cal/cm <sup>2</sup> d)	prec. (mm)	u. r. (%)	v (km/h)	t (°C)
15/7/2003	301	0	76	6	18,6
16/7/2003	295	0	74	5,8	19,6
17/7/2003	291	0	84	7,1	18,9
18/7/2003	340	0	74	3,4	18,6
19/7/2003	358	0	73	6	19
20/7/2003	366	0	64	5,8	19,7
21/7/2003	333	0	66	10,4	21
22/7/2003	318	0	67	8,3	20,9
23/7/2003	315	0	65	7,7	20
24/7/2003	312	0	65	7,8	19,5
25/7/2003	291	0	63	4,9	19,9
26/7/2003	251	0	75	11,2	21,8
27/7/2003	302	0	80	10,4	19,1
28/7/2003	288	0	75	8,2	19,8
29/7/2003	276	0	62	3,6	19,1

Fonte: Departamento de Meteorologia - ESALQ – Piracicaba; rad. = radiação solar; t = temperatura; u. r. = umidade relativa; v = velocidade do vento; prec. = precipitação

Tabela 3B Dados meteorológicos (período “São Paulo 4”).

Amostra	rad. (cal / cm <sup>2</sup> )	t. (°C)	u. r. (%)	prec. (mm)	v. (km/h)
15/7/2003	287,76	16,41	78,13	0	8,71
16/7/2003	258,71	16,81	77,67	0	6,04
17/7/2003	83,50	14,82	91,21	0	4,71
18/7/2003	254,84	16,57	81,58	0	4,92
19/7/2003	302,38	17,55	71,83	0,1	4,83
20/7/2003	317,91	17,67	65,83	0,1	3,33
21/7/2003	312,54	18,90	59,33	0	4,25
22/7/2003	294,60	18,25	73,29	0	4,08
23/7/2003	315,76	18,00	66,75	0,1	4,04
24/7/2003	313,19	17,98	63,88	0	3,33
25/7/2003	267,25	18,73	64,58	0	3,29
26/7/2003	270,25	16,83	80,42	0	6,63
27/7/2003	105,10	16,07	88,38	0	5,83
28/7/2003	183,71	16,74	84,67	1,3	6,17
29/7/2003	273,68	18,25	77,71	0	6,08

Fonte: IAG - USP – SP; rad. = radiação solar; t = temperatura; u. r. = umidade relativa; v = velocidade do vento; prec. = precipitação

Tabela 4B Dados meteorológicos (período “São Paulo 5”).

Amostra	v. (km/h)	prec. (mm)	rad. (MJ/m <sup>2</sup> )
01/08/04	4,1	0	25,30
02/08/04	3,5	0	25,44
03/08/04	3,9	0	25,59
04/08/04	5,4	0	25,74
05/08/04	7,0	0	25,89
06/08/04	6,6	0	26,05
07/08/04	4,8	0,1	26,20
08/08/04	8,1	0	26,36
09/08/04	6,9	0	26,52
10/08/04	8,1	0	26,68
11/08/04	4,7	0	26,85
12/08/04	7,7	0	27,01

Fonte: IAG - USP – SP; rad. = radiação solar; v = velocidade do vento; prec. = precipitação



## 7. Bibliografia

---

<sup>1</sup> MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. 7th ed. Boca Raton, Fla. Lewis publishers, 2000.

<sup>2</sup> SEINFELD, J. H. **Atmospheric chemistry and physics of air pollution**. New York, Wiley, 1986.

<sup>3</sup> BAIRD, C. **Química Ambiental**. Porto Alegre, Bookman, 2002.

<sup>4</sup>EPA, Air Quality Monitoring. Disponível em: [http://www.epa.qld.gov.au/environmental\\_management/air/air\\_quality\\_monitoring/air\\_pollutants/airborne\\_particulates/](http://www.epa.qld.gov.au/environmental_management/air/air_quality_monitoring/air_pollutants/airborne_particulates/). Acesso em: 26 jun. 2005.

<sup>5</sup> LANE, D. A. In: HANSEN, L. D. EATOUGH, D. J. (Ed). **Polycyclic aromatic hydrocarbons: Atmospheric physics and chemistry**; in: Organic chemistry of the atmosphere. Telford Press. 1991, 156-191.

<sup>6</sup> HART, K. M.; PANKOW, J. F. High-volume air sampler and gas sampling. 2. Use of backup filters to correct for the adsorption of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons to the front filter. **Environmental Science and Technology**, v. 28, p. 655-661, 1994.

<sup>7</sup> KRIEGER, M. S.; HITES, R. Measurement of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in air with a diffusion denuder. **Environmental Science and Technology**, v. 28, p. 1129-1133, 1994.

<sup>8</sup> GUSTAFSON, K. E.; DICKHUT, R. M. Particle/gas concentrations and distributions of PAHs in the atmosphere of Southern Chesapeake Bay. **Environmental Science and Technology**, v. 31, p. 140-147, 1997.



---

<sup>9</sup> HALSAL, C. J.; COLEMAN, P. J.; DAVIS, B. J.; BURNET, V.; WATERHOUSE, K. S.; HARDING-JONES, P.; JONES, K. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in U. K. Urban air. ***Environmental Science and Technology***, v. 28, p. 2380-2386, 1994.

<sup>10</sup> KELLY, G. W.; BARTLE, K. D.; CLIFFORD, A. A.; SCAMMELS, D. Identification and quantification of polycyclic aromatic compounds in air particulate and diesel exhaust particulate extracts by LC/MS. ***Journal of Chromatographic Science***, v. 31, p. 73-76, 1993.

<sup>11</sup> JENKINS, B. M.; JONES, A. D.; TURN, S. Q.; WILLIAMS, R. B. Particle concentrations, gas-particle partitioning, and species intercorrelations for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) emitted during biomass burning. ***Atmospheric Environment***, v. 30, n. 22, p. 3825-3835, 1996.

<sup>12</sup> JENKINS, B. M.; JONES, A. D.; TURN, S. Q.; WILLIAMS, R. B. Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning ***Environmental Science and Technology***, v. 30, p. 2462-2469, 1996.

<sup>13</sup> FREEMAN, D. J.; CATTEL, F. C. R. Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. ***Environmental Science and Technology***, v. 24, p. 1581-1585, 1990.

<sup>14</sup> MI, H.; LEE, W. J.; CHEN, S. J.; LIN, T. C.; WU, T. L.; HU, J. C. Effect of the gasoline additives on PAH emission. ***Chemosphere***, v. 36, n. 9, p. 2031-2041, 1998.

<sup>15</sup> AZEVEDO, D. A.; MOREIRA, L. S.; SIQUEIRA, D. S. Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. ***Atmospheric Environment***, v. 33, p. 4987-5001, 1999.

---

<sup>16</sup> WINGEN, L. M.; LOW, J. C.; FINLAYSON-PITTS, B. J. Chromatography, absorption, and fluorescence: A new instrument on the measurement of PAH in cigarette smoke. ***Journal of Chemical Education***, v. 75, n. 12, p. 1599-1603, 1998.

<sup>17</sup> SUN, F.; LITTLEJOHN, D.; GIBSON, M. D. Ultrasonication extraction and phase extraction clean up for determination of us epa 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet absorption detection. ***Analitica Chimica Acta***, v. 364, p. 1-11, 1998.

<sup>18</sup> KAMENS, R. M.; GUO, Z.; FULCHER, J. N.; BELL, D. A. Influence of humidity, sunlight, and temperature on daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles; ***Environmental Science and Technology***, v. 22, p. 103-108, 1988.

<sup>19</sup> PITTS Jr, J. N. Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: facele formation of mutagenic nitro derivatives. ***Science***, v. 202, 3, p. 515-519, 1978.

<sup>20</sup> FEILBERG, A.; POULSEN, M. W. B.; NIELSEN, T.; SKOV, H. Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambiet air in Denmark. ***Atmospheric Environment***, v. 35, p. 353-366, 2001.

<sup>21</sup> FEILBERG, A.; NIELSEN, T. Effect of aerosol chemical composition on the photodegradation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons. ***Environmental Science and Technology***, v. 34, p. 789-797, 2000.

<sup>22</sup> KALLIO M.; HYOTYLAINEN, T.; LEHTONEN, M.; JUSSILA, M.; HARTONEN, K.; SHIMMO, M.; RIEKKOLA, M. Compreensive two-dimensional gás chromatography in the analysis of urban aerosols. *Journal of Chromatrography A*, v. 1019, pp. 251 – 260, 2003.

---

<sup>23</sup> SCHUETZLE, D. Analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulates. *Analytical Chemistry*, v. 54, p. 265-271, 1982.

<sup>24</sup> GIBSON, T. L. Nitro derivatives of polynuclear aromatic hydrocarbons in airborne and source particulate matter. *Atmospheric Environment*, v. 16, p. 2037-2041, 1982.

<sup>25</sup> PAPUTA-PECK, M. C.; MARANO, R. S.; SCHUETZLE, D.; RILEY, T. L.; HAMPTON, C. V.; PRATER, T. J.; SKEWES, L. M.; JENSEN, T. E.; RUEHLE, P. H.; BOSH, L. C.; DUNCAN, W. P. Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in particulate extracts by capillary column gas chromatography with nitrogen selective detection. *Analytical Chemistry*, V. 55, p. 1946-1954, 1983.

<sup>26</sup> ENYA, T. , SUZUKI, H., WATANABE, T, HIRAYAMA, T. AND HISAMATSU, N. 3-nitrobenzanthrone, a powerful bacterial mutagen and suspected human carcinogen found in diesel exhausts and airborne particulates. *Environ. Sci. Technol.* 31:2772-2776, 1997.

<sup>27</sup> FEILBERG, A.; OHURA, T.; NIELSEN, T.; POULSEN, M. W. B.; AMAGAI, T. Occurrence and photostability of 3-nitrobenzanthrone associated with atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, v. 36, p. 3591-3600, 2002.

<sup>28</sup> ODA, J.; NOMURA, S.; YASUHARA, A.; SHIBAMOTO, T. Mobile sources of atmospheric aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel. *Atmospheric Environment*, v. 35, p.p 4819 – 4827, 2001.

<sup>29</sup> ROGGE, W. F.; MAZUREK, M. A; HILDEMANN, L. M.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation. . *Atmospheric Environment*, v. 27, 8, p. 1309-1330, 1993.

---

<sup>30</sup> VASCONCELLOS, P. C.; ARTAXO, P. E.; CICCIOLI, P.; CECINATO, A.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M. Determinação dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera amazônica. *Química Nova*, v.21, p. 385 – 393, 1998.

<sup>31</sup> KAMENS, R. M.; RIVES, G. D.; PERRY, J. M.; BELL, D. A.; PAYLOR, JR, R. F.; GOODMAN, R. G.; CLAXTON, L. D. Mutagenic changes in dilute wood smoke as it ages and reacts with ozone and nitrogen dioxide: An outdoor chamber study. *Environmental Science and Technology*, v. 18, p. 523-530, 1984.

<sup>32</sup> KAMENS, R. M.; BELL, D.; DIETRICH, A.; PERRY, J.; GOODMAN, R.; CLAXTON, J.; TEJADA, S. Mutagenic transformations of dilute wood smoke systems in the presence of ozone and nitrogen dioxide. Analysis of selected high-pressure liquid chromatography fractions from wood smoke particle extracts. *Environmental Science and Technology*, v. 19, p. 63-69, 1985.

<sup>33</sup> KONIG, J.; BALFANZ, E.; FUNCKE, W.; ROMANOWSKI, T. Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter by capillary gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, v. 55, p. 599 – 603, 1983.

<sup>34</sup> COMMITTEE on pyrene and selected board on toxicology and environmental health hazards, National Academic Press, Washington, D.C. 1983. Disponível em: <http://newton.nap.edu/books/pod096/html/related.html>. Acesso em: 8 jun. 2004.

<sup>35</sup> FOX, M. A.; OLIVE, S. Photooxidation of anthracene on atmospheric particulate matter. *Science*, v. 205, p. 582 – 583, 1979.

<sup>36</sup> BARBAS, J. T.; SIGMAN, M. E.; DABESTANI, R. Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel. *Environmental Science and Technology*, v. 30, p. 1776 – 1780, 1980.

---

<sup>37</sup> ALLEN, J. O.; DOOKERAN, N. M.; TAGHIZADEH, K.; LAFLEUR, A. L. ; SMITH, K. A.; SAROFIM, A. F.; Measurement of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated urban aerosols. ***Environmental Science and Technology***, v. 31, p. 2064 – 2070, 1997.

<sup>38</sup> NIELSEN T. Isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro derivatives in complex mixtures by liquid chromatography. ***Analytical Chemistry***, v. 55, p. 286-290, 1983.

<sup>39</sup> PITTS Jr, J. N. SWEETMAN, J. A.; ZIELINSKA, B.; WINER, A. M.; ATKINSON, R. Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate organic matter: evidence for atmospheric reactions. ***Atmospheric Environment***, v. 19, 10, p. 1601-1608, 1985.

<sup>40</sup> SWETMAN, J. A.; ZIELINSKA, B.; ATKINSON, R.; RAMDAHL, T.; WINER, A. M.; PITTS Jr, J. N. A possible formation pathway for the 2-nitrofluoranthene observed in ambient particulate organic matter. ***Atmospheric Environment***, v. 20, 1, p. 235-238, 1986.

<sup>41</sup> NIELSEN, T. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons toward nitrating species. ***Environmental Science and Technology***, v. 18, p. 157-163, 1984.

<sup>42</sup> PITTS Jr, J. N.; ATKINSON, R.; SWEETMAN, J. A.; ZIELINSKA, B. The gas phase reaction of naphthalene with  $N_2O_5$  to form nitronaphthalenes. ***Atmospheric Environment***, v. 19, 5, p. 701-705, 1985.

<sup>43</sup> ZIELINSKA, B.; AREY, J.; ATKINSON, R.; WINER, A. M. The nitroarenes of molecular weight 247 in ambient particulate samples collected in southern California. ***Atmospheric Environment***, v. 23, 1, p. 223 – 229, 1989.

<sup>44</sup> ZIELINSKA, B.; AREY, J.; ATKINSON, R.; RAMDAHL, T.; WINER, A. M.; PITTS Jr, J. N. Reaction of dinitrogen pentoxide with fluoranthene. ***Journal of American Chemical Society***, v. 108, p. 4126 – 4132, 1986.

---

<sup>45</sup> AREY, J.; ZIELINSKA, B.; ATKINSON, R.; WINER, A. M.; RAMDAHL, T.; PITTS Jr, J. N. The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in presence of NO<sub>x</sub>. ***Atmospheric Environment***, v. 20, p. 2339 – 2345, 1986.

<sup>46</sup> ESTEVE, W.; BUDZINSKI, H.; VILLENAVE, E. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO<sub>2</sub> and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a. . ***Atmospheric Environment***, v. 40, p. 201-211, 2006.

<sup>47</sup> NIELSEN, T.; RAMDAL, T. Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate matter. Evidence for atmospheric reactions. ***Atmospheric Environment***, v. 20, p. 1507 – 1509, 1986.

<sup>48</sup> YAN, C.; CHEN, J.; HUANG, L.; DING, G.; HUANG, X. Linear free energy relationships on rate constants for the gas-phase reactions of hydroxyl radicals with PAHs and PCDD/Fs. ***Chemosphere***, v. 61, p.p. 1523 – 1528, 2005.

<sup>49</sup> GALCERAN, M. T.; MOYANO, E., Determination of oxygenated and nitro substituted polycyclic aromatic hydrocarbons by HPLC and electrochemical detection. ***Talanta***, v. 40, pp. 615 – 621, 1993.

<sup>50</sup> GALCERAN, M. T.; MOYANO, E., High-performance liquid chromatography-mass spectrometry (pneumatically assisted electrospray) of hydroxy polycyclic aromatic hydrocarbons. ***Journal of Chromatography A***, v. 683, pp. 9 – 19, 1994.

<sup>51</sup> BONFANTI, L.; CARERI, M.; MANGIA, A.; MANINI, P.; MASPERO, M. Simultaneous identification of different classes of hydrocarbons and determination of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons by means of particle beam liquid chromatography-mass spectrometry. ***Journal of Chromatography A***, v. 728, p. 359 – 369, 1996.

---

<sup>52</sup> JINHUI, X.; LEE, F. S. C. Quantification of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter. *Analytica Chimica Acta*, v. 416, p. 111 – 115, 2000.

<sup>53</sup> JINHUI, X.; LEE, F. S. C. Analysis of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons. *Chemosphere*, v. 42, p. 245 – 250, 2001.

<sup>54</sup> HAYAKAWA, K.; TANG, N.; AKUTSU, K.; MURAHASHI, T.; KAKIMOTO, H.; KIZU, R.; TORIBA, A. Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected in downtown and suburban Kanazawa, Japan. *Atmospheric Environment*, v. 36, p. 5535-5541, 2002.

<sup>55</sup> AREY, J.; ZIELINSKA, B.; ATKINSON, R.; WINER, A. M. Polycyclic aromatic hydrocarbon and nitroarene concentrations in ambient air during a wintertime high-NO<sub>x</sub> episode in the Los Angeles basin. *Atmospheric Environment*, v. 21, 6, p. 1437 –1444, 1987.

<sup>56</sup> CECINATO, A.; MARINO, F.; FILIPPO, P. D.; LEPORE, L.; POSSANZINI, M. Distribution of n-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates. *Journal of Chromatography A*, v. 846, p. 255 – 264, 1999.

<sup>57</sup> MARINO, F.; CECINATO, A.; SISKOS, P. A. Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens. *Chemosphere*, v. 40, p. 533-537, 2000.

<sup>58</sup> SHNELE E KREIS, J.; GEBEFUGI, I.; WELZL, G.; JAENSCH, T.; KETTRUP, A. Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmospheric environment*, v. 35, suplemento 1, p. S71-s81, 2001.

---

<sup>59</sup> SHIMMO, M.; ANTTILA, P.; HARTONEN, K.; HYOTYLANEN, T.; PAATERO, J.; KULMALA, M.; RIEKKOLA, M. L. Identification of organic compounds in atmospheric aerosol particulates by on-line supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1022, pp. 151 – 159, 2004.

<sup>60</sup> CASTELS, P.; SANTOS, F. J.; GALCERAN, M. T. Development of a sequential supercritical fluid extraction method for the analysis of nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols. . *Journal of Chromatography A*, v. 1010, p. 141 – 151, 2003

<sup>61</sup> BIELER, C. A.; WIESSLER, M.; ERDINGER, L.; SUZUKI, H.; ENYA, T.; SCHMEISER, H. H. DNA adduct formation from the mutagenic air pollutant 3-nitrobenzanthrone. *Mutation Research*, v. 439, p. 307 – 311, 1999.

<sup>62</sup> MURAHASHI, T.; WATANABE, T.; OTAKE, S.; HATTORI, Y.; TAKAMURA, T.; WAKABAYASHI, K.; HIRAYAMA, T. Determination of 3-nitrobenzanthrone in surface soil by normal-phase high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. . *Journal of Chromatography A*, v. 992, p. 101-107, 2003.

<sup>63</sup> PHOUSONGPHOUANG, P. T.; AREY, J. Sources of atmospheric contaminants, 2-nitrobenzanthrone and 3-nitrobenzanthrone. *Atmospheric Environment*, v. 37, p. 3189-3199, 2003.

<sup>64</sup> REISEN, F.; AREY, J. Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentrations in the Los Angeles Basin. . *Environmental Science and Technology*, v.39, p.p. 64 – 73, 2005.



---

<sup>65</sup> GUNDEL, L. A.; DAISEY, J. M. ; DE CARVALHO, L. R. F.; KADO, N. Y.; SCHUETZLE, D. Polar Organic matter in airborne particles: Chemical characterization and mutagenic activity. ***Environmental Science and Technology***, v. 22, 1023 – 1031, 1988.

<sup>66</sup> KOUIMTZIS, T.; SAMARA, C. Airborne particulate matter. The handbook of environmental chemistry. Ed. Springer, p. 339, 1995.

<sup>67</sup> VENKATARAMAN, C.; LYONS, J. M.; FRIEDLANDER, S. K. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 1. Ambient measurements and effects of atmospheric processes. ***Environmental Science and Technology***, v. 28, p. 563 – 572, 1994.

<sup>68</sup> VENKATARAMAN, C.; FRIEDLANDER, S. K. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 1. Sampling, measurement methods, and source characterization. ***Environmental Science and Technology***, v. 28, p. 555 – 562, 1994.

<sup>69</sup> SHEU, H.; LEE, W. Particle size distributions of PAH content on the dry deposition materials. ***Journal of aerosol science***. V. 28, p. s587 – s588, 1997.

<sup>70</sup> ALLEN, J. O.; DOOKERAN, N. M.; SMITH, K. A.; SAROFIM, A. F.; TAGHIZADEH, K.; LAFLEUR, A. L. Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts. ***Environmental Science and Technology***, v. 30, p. 1023 – 1031, 1996.

<sup>71</sup> ALLEN, J. O.; DURANT, J. L.; DOOKERAN, N. M.; TAGHIZADEH, K.; PLUMMER, E. F.; LAFLEUR, A. L.; SAROFIM, A. F.; SMITH, K. A. Measurement of C<sub>24</sub>H<sub>14</sub> polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated urban aerosol. ***Environmental Science and Technology***, v. 32, p. 1928 – 1932, 1998.

---

<sup>72</sup> SMITH D. J. T.; HARRISON, R. M. *Polycyclic aromatic hidrocarbons in atmospheric particles*. In: HARRISON R. M.; GRIEKEN, R. V. (Ed.). **Atmospheric Particles-IUPAC series on analytical and physical chemistry of environmental systems**. John Wiley & Sons, 1998, v. 5.

<sup>73</sup> MOREIRA, J. C.; BAREK, J. Analysis of carcinogenic nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons – a review. *Química Nova*, v. 18, 4, p. 362 – 367, 1995.

<sup>74</sup> CARVALHO, L. R. F.; SOUZA, S.R.; MARTINIS, B. S.; KORN, M. Monitoring of the ultrasonic irradiation effect on the extraction of airborne particulate matter by ion chromatography. *Analytica Chimica acta*. V. 317, p. 171 – 179, 1995.

<sup>75</sup> NEWTON, D. L.; ERICKSON, M. D.; TOMER, K. B.; PELLIZZARI, E. D.; GENTRY, P.; ZWELDINGER, R. B. Identification of nitroaromatics in diesel exhaust particulate using gas chromatography/negative ion chemical ionization spectrometry and other techniques. *Environmental Science and Technology*, v. 16, p. 206-213, 1982.

<sup>76</sup> RAMDAHL, T.; URDAL, K. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by fused silica capillary gas chromatography/negative ion chemical ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, v. 54, p. 2256-2260, 1982.

<sup>77</sup> SIGVARDSON, K. W.; BIRKS, J. W., Detection of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid chromatography by zinc reduction and peroxyoxalate chemiluminescence. *Journal of Chromatography*, v. 316, p. 507-518, 1984.

<sup>78</sup> SIGVARDSON, K. W.; KENNISH, J. W.; BIRKS, J. W., Peroxalate chemiluminescence detection of polycyclic aromatic amines in liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, v. 56, p.1096-1102, 1984.

<sup>79</sup> CAMPBELL, R. M.; LEE, M. L. Capillary gas chromatographic determination of nitro polycyclic aromatic compounds in particulate extracts. *Analytical Chemistry*, v. 56, p. 1026-1030, 1984.

---

<sup>80</sup> MACCREHAN, W. A.; MAY, W. E.; YANG, S. D.; BENNER JR, B. A. Determination of nitro polynuclear aromatic hydrocarbons in air and diesel particulate matter using liquid chromatography with electrochemical and fluorescence detection. *Analytical Chemistry*, v. 60, p. 194-199, 1988.

<sup>81</sup> KAMIURA, T.; KAWARAYA, T.; TANAKA, M.; NAKADOI, T. Determination of 3-nitrofluoranthene and 1-nitropyrene in suspended particulate matter by liquid chromatography with fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta*, v. 254, p. 27-31, 1991.

<sup>82</sup> VEIGL, E.; POSCH, W.; LINDNER, W.; TRITTHART, P. Selective and sensitive analysis of 1-nitropyrene in diesel exhaust particulate extract by multidimensional HPLC. *Chromatographia*, v. 38, p. 199-206, 1994.

<sup>83</sup> HAYAKAWA, K.; MURAHASHI, T.; BUTOH, M.; MIYAZAKI, M. Determination of 1,3-, 1,6-, and 1,8-dinitropyrenes and 1-nitropyrene in urban air by high-performance liquid chromatography using chemiluminescence detection. *Environmental Science and Technology*, v. 29, p. 928-932, 1995.

<sup>84</sup> LEWIS, A. C.; ROBINSON, R. E.; BARTLE, K. D.; PILLING, M. J. On-line coupled LC-GC-ITD/MS for the identification of alkylated, oxygenated, and nitrated polycyclic aromatic compounds in urban air particulate extracts. *Environmental Science and Technology*, v. 29, p. 1977-1981, 1995.

<sup>85</sup> MURAYAMA, M.; DASGUPTA, P. K. Liquid chromatographic determination of nitro-substituted aromatic hydrocarbons by sequential electrochemical and fluorescence detection. *Analytical Chemistry*, v. 68, p. 1226-1232, 1996.

<sup>86</sup> RÉ-POPPI, N.; SANTIAGO-SILVA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo Grande City. *Atmospheric Environment*, v. 39, p. 2839-2850, 2005.

---

<sup>87</sup> ROSARIO, M.; SIENRA, M. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter. *Atmospheric Environment*, in press.

<sup>88</sup> SCHUETZLE, D.; DAISEY, J. M. Identification of genotoxic agents in complex mixtures of air pollutants. *Genetic Toxicology of Complex Mixtures*, Edited by Waters *et al.* Plenum Press, New York, p.p. 11 –32, 1990.

<sup>89</sup> VENITT, S.; PARRY, J. M. Mutagenicity Testing: A Practical Approach, 353p., 1984, IRL Press.

<sup>90</sup> DURANT, J. L.; BUSBY JR., W. F.; LAFLEUR, A. L.; PENMAN, B. W.; CRESPI, C. L. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutation Research* v. 371, pp. 123 – 157, 1996.

<sup>91</sup> GUPTA, P.; HARGER, W. P.; AREY, J. The contribution of nitro- and methylnitro-naphthalenes to the vapor-phase mutagenicity of ambient air samples. *Atmospheric Environment*, v. 30, p. 3157-3166, 1996.

<sup>92</sup> SASAKI, J. C.; AREY, J.; EASTMOND, D. A.; PARKS, K. K.; PHOUSONGPHOUANG, P. T.; GROSOVSKI, A. Evidence for oxidative metabolism in the genotoxicity of the atmospheric reaction product 2-nitronaphthalene in human lymphoblastoid cell lines. *Mutation Research*, v. 445, p. 113 – 125, 1999.

<sup>93</sup> IARC. Diesel and Gasoline Engine exhausts and some nitroarenes. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, no. 46, IARC, Lyon, 1989.

<sup>94</sup> HALL, M.; GROVER, P. L. Metabolic activation and DNA adducts of aromatic amines and nitroaromatic hydrocarbons. In: COOPER & GROVER **Chemical carcinogenesis and mutagenesis**. New York, Springer-Verlag, 1994.

---

<sup>95</sup> WANG, J. S.; BUSBY JR, W. F.; Bacterial and human cell mutagenicity and mouse lung tumorigenicity of the oxygenated polynuclear aromatic hydrocarbon phenalenone. ***Fundamental And Applied Toxicology: Official Journal Of The Society Of Toxicology***, V. 33, p. 212-219, 1996.

<sup>96</sup> IPCS (WHO), **Environmental Health Criteria 229**, Selected nitro- and nitro-oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons; international programme on chemical safety. World Health organization, Geneva, Switzerland, 2003.

<sup>97</sup> ISHII, S.; HISAMATSU, Y.; INAZU, K.; KOBAYASHI, T.; AIKA, K. Mutagenic nitrated benzo(a)pyrene derivatives in the reaction product of benzo(a)pyrene in NO<sub>2</sub>-air in the presence of O<sub>3</sub> or under photoirradiation. ***Chemosphere***, v. 41, p.p 1809 – 1819, 2000.

<sup>98</sup> KUMMROW, F **Blue Rayon como alternativa para extração de compostos orgânicos genotóxicos presentes em amostras de águas**. São Paulo, 2001. 103p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Ciências Farmacêuticas –Universidade de São Paulo.

<sup>99</sup> HAGIWARA, Y.; WATANABE, M.; ODA, Y.; SOFUNI, T.; NOHMI, T. Specificity and sensitivity of *Salmonella typhimurium* YG 1041 and YG 1042 strains possessing elevated levels of both nitroreductase and acetyltransferase activity. ***Mutation Research***, v. 291, p. 171 – 180, 1993.

<sup>100</sup> SANTOS, C. Y. M.; AZEVEDO, D. A.; NETO, F. R. A. Selected organic compounds from biomass burning found in the atmospheric particulate matter over sugar cane plantations areas. ***Atmospheric Environment***, v. 36, p. 3009 – 3019, 2002.

<sup>101</sup> DAISEY, J. M. An overview of the Rio de Janeiro aerosol characterization study. ***Journal of Air Pollution Control Association***, v 37, 1, p. 15 – 23, 1987.

---

<sup>102</sup> ZAMPERLINI, G. C.; SANTIAGO-SILVA, M. R.; VILEGAS, W. Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in sugar cane by gas chromatography mass spectrometry. **Chromatographia**, v. 46, 11/12, p. 655-663, 1997.

<sup>103</sup> DE MARTINIS, B. S.; KADO, N. Y.; CARVALHO, L. R. F.; OKAMOTO, R. A.; GUMDEL, L. A. Genotoxicity of fractionated organic material in airborne particles from São Paulo, Brazil. **Mutation Research**, v. 446, p. 83 – 94, 1999.

<sup>104</sup> DA ROCHA, G. O.; FRANCO, A.; CARDOSO, A. A.; ALLEN, A. G. Sources of atmospheric acidity in an agricultural-industrial region os São Paulo State, Brazil. **Journal of Geophysical Research**, v.108, p. 4207 – 4217, 2003.

<sup>105</sup> VASCONCELLOS, P. C.; ZACARIAS, D.; PIRES, M. A. F.; POOL, C. S.; CARVALHO, L. R. F. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo city, Brazil. **Atmospheric environment**, v. 37, p. 3009-3018, 2003.

<sup>106</sup> MONTERO, L.; VASCONCELLOS, P. C.; SOUZA, S. R.; PIRES, M. A. F.; SANCHEZ-CCOYLLO, O. R.; ANDRADE, M. F.; CARVALHO, L. R. F. Measurements of atmospheric carboxylic acids and carbonyl compounds in São Paulo city, Brazil. **Environmental Science and Technology**, v. , p. , 2001

<sup>107</sup> CETESB, Relatório de qualidade do ar no estado de São paulo, 2004. São Paulo 2005.

<sup>108</sup> RAAT, W. K.; BAKKER, G. L.; MEIJERE, F. A. Comparison of filter materials used for sampling of mutagens and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient airborne particles. **Atmospheric Environment**, v. 24a, 11, p. 2875-2887, 1990.

<sup>109</sup> LEE, M., *et al.* Enhancements of hydroperoxides and formaldehyde in biomass burning impacted air and their effects on atmospheric oxidant cycles, **Journal Geophysycal sycal Research**, v. 103, p. 13201-13212, 1998.

---

<sup>110</sup> LAZUTIN, L., *et al.* Surface ozone stude in Campinas, São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 30, p. 2729-2738, 1996.

<sup>111</sup> SPITZER, T.; TAKEUCHI, T. Determination of benzanthrone in environmental samples. **Journal of chromatography A**, v. 710, p. 109 – 116, 1995.

<sup>112</sup> SATO, M.I.Z.; VALENT, G. U.; COIMBRÃO, C. A.; COELHO, M. C. L. S.; SANCHEZ, P. S.; ALONSO, C. D.; MARTINS, M. T. Mutagenicity of airborne particulate organic material from urban and industrial areas of São Paulo, Brazil. **Mutation Research**, 335: 317-330, 1995.

<sup>113</sup> NAGAI, A.; KANO, Y.; FUNASAKA, R.; NAKAMURO, K. Mutagenic characteristics and contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons to mutagenicity of concentrates from municipal river water by blue chitin column. **Journal of health science**. V. 48(3), p.p. 232 – 241, 2002.

<sup>114</sup> MAGALHÃES, D.; **Determinação de compostos orgânicos em material particulado emitido em queimadas de cana de açúcar**. São Paulo, 2006. 98p. Dissertação de mestrado - Instituto de pesquisas energéticas e nucleares – Universidade de São Paulo.

<sup>115</sup> QUEIMADAS. Disponível em: <http://www.cptec.inpe.br/queimadas/>. Acesso em: 30 jul 2005.